

Contents

1	Introduction	1
1.1	Historique	1
1.2	Notion d'interface	2
1.3	Problèmes d'échelle	3
2	Approche mécanique de la tension de surface	6
2.1	Mécanique de surface, pression anisotrope	6
2.2	Tension de surface et interactions	11
2.3	Cas des systèmes asymétriques	13
2.4	Stabilités de films liquides minces	17
2.5	Capillarité classique	18
2.5.1	Loi de Young (mouillage partiel)	18
2.5.2	Vérification expérimentale de Young	19
2.6	Tension de ligne	19
2.7	Quelques situations de capillarité classiques	19
2.8	Surfaces réelles : rôle de la rugosité et des hétérogénéité chimiques	20
2.9	Rôle des défauts sur l'angle moyen	21
3	Thermodynamique des interfaces	22
3.1	Grandeurs d'excès	22
3.1.1	Tension de surface	22
3.1.2	Grandeurs d'excès	23
3.1.3	Relation de Gibbs Duhem pour les interfaces	23
3.1.4	Application au cas des systèmes bi-composants	24
3.2	Théorie microscopique des interfaces	25
3.3	Profils d'interface	26
4	Interlude : Condensation capillaire	27

1 Introduction

1.1 Historique

1806 : Théorie de Laplace de la capillarité. Pourquoi les liquides montent-ils dans les tubes alors que seul la mécanique des fluides est connue ? Hypothèse très forte pour l'époque : existence d'atomes

1798 : Cavendish mesure les forces gravitationnelles en laboratoire. Et se pose la question de savoir si la capillarité est une force gravitationnelle.

1808 : Clairant fait une expérience qui montre que l'ascension capillaire est indépendante de l'épaisseur des tubes. Cela n'est pas compatible avec l'hypothèse que les forces capillaires sont liées à la gravité.

1856 : Thomas Young propose la loi qui porte son nom sur les angles de contact.

1850 : Lord Kelvin montre que la pression de vapeur saturante d'un liquide

dépend de la courbure de l'interface liquide-vapeur.

...

1950 : L'école russe des interfaces revisite les théories précédentes en incluant la physique statistique.

1989 : Article de P-G De Gennes dans Review of Modern Physics *Wetting statics and dynamics*

1.2 Notion d'interface

Interface : séparation entre 2 milieux 1 et 2 quelconques.

Surface : séparation entre une phase dense (solide, liquide) et une phase diluée (gaz). L'existence de la surface est directement liée à l'existence d'interaction attractives entre les molécules. À partir de ce moment, créer de la surface c'est rompre des liaisons entre molécules, et donc ça coûte de l'énergie :

$$\delta W = \gamma dA$$

Modèle naïf On considère un réseau cubique d'atomes de maille a , de côté $L = Na$. On note $-\epsilon$ l'énergie d'interaction entre les atomes. Ce modèle est excessivement simple, il n'y a pas de portée à l'interaction.

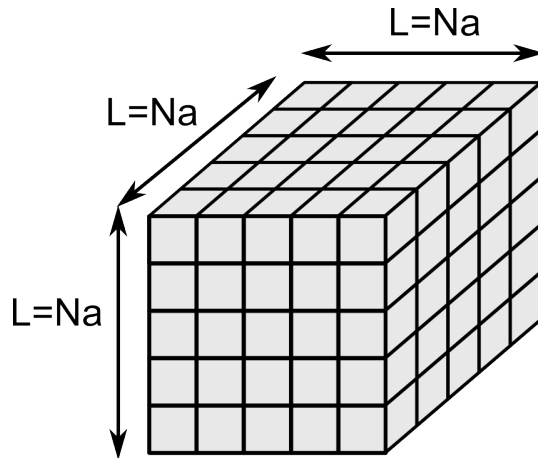


Figure 1:

$$\begin{aligned} E_p &= 3N^2(N-1)(-\epsilon) \\ &= -3N^3\epsilon + 3N^2\epsilon \\ &= -\frac{3V\epsilon}{a^3} + \frac{3S\epsilon}{6a^2} \end{aligned}$$

où l'on voit apparaître un terme négatif (stabilisateur) proportionnel à V : $\frac{-3\epsilon}{a^3}$
et un terme positif (donc destabilisant) proportionnel à S : $\gamma = \frac{3\epsilon}{6a^2} = \frac{1}{2a^2}$

Exemple : le cyclohexane

$$\Delta U_{vap} = 30,5 kJ/mol \quad (1)$$

$$\rho = 773 kg/m^3 \quad (2)$$

$$M = 84,16 g/mol \quad (3)$$

$$a^3 = \frac{M}{\rho N_a} \quad a = 5,65 \text{ \AA} \quad (4)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta U_{vap}}{6N_a} = 8,41 \cdot 10^{-21} J \quad (5)$$

$$\gamma = 26,5 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

valeur mesurée : $\gamma = 24,7 mJ/m^2$

Remarque :

n-pentane	$\gamma =$	15,49
n-hexane	$\gamma =$	17,89
n-heptane	$\gamma =$	19,65
n-octane	$\gamma =$	21,14

Table 1: Les énergies sont en $mL.m^{-2}$. On voit que la théorie naïve ne permet pas de permettre l'évolution en fonction de la longueur d'une chaîne

Remarque 2 :

eau	$71,99 mJ.m^{-2}$	interaction par liaison hydrogène
méthanol	$22,07 mJ.m^{-2}$	interaction de type Van Der Waals
mercure	$485 mJ.m^{-2}$	interaction de type métallique

Table 2: Ici, on voit bien que le type d'interaction (liaison hydrogène, VdW, métallique) a aussi son importance.

1.3 Problèmes d'échelle



Figure 2: Forme des gouttes en fonction de leur volume, on voit que l'on sature à une hauteur de l'ordre de la longueur capillaire. En dessous de cette longueur, les gouttes sont sphériques, au dessus de cette longueur, elles sont aplaties.

Longueur capillaire La longueur capillaire est la limite entre le domaine où la gravité ne joue pas, et le domaine où la gravité domine. Pour la déterminer, on compare les deux énergies :

$$E_{p.pesanteur} = \rho g l_c \quad E_{p.surface} = \gamma l_c^2 \quad \frac{E_{p.pesanteur}}{E_{p.surface}} = \frac{\rho g l_c^4}{\gamma l_c^2}$$

D'où :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Par exemple pour l'eau dont la tension de surface est de $\gamma_{eau} 72 mJ.m^{-2}$:

$$l_c \approx 2,5 mm$$

En-dessous de cette longueur, les gouttes adoptent plutôt une forme sphérique. L'épaisseur d'une goutte est saturée à cette longueur, ce qui force la goutte à s'aplatir.

Echelle microscopique/macroscopique : Au niveau microscopique, on a un potentiel d'interaction en $v(r) \approx \frac{c}{r^6}$ (en général on prend le potentiel LJ). Au niveau mésoscopique, les échelles de longueur sont de l'ordre de la dizaine de mm, on a une densité homogène dans les phases continues, on a alors une décroissance qui va en z^{-2} , et donc des forces à plus longue portée qu'à l'échelle microscopique.

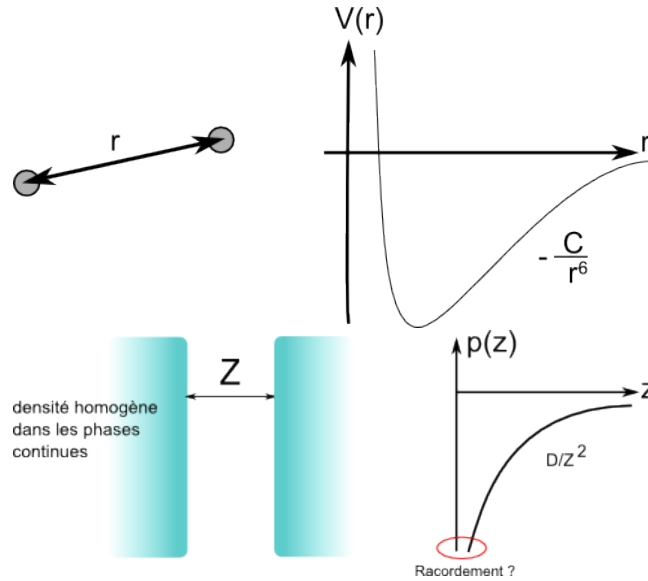


Figure 3:

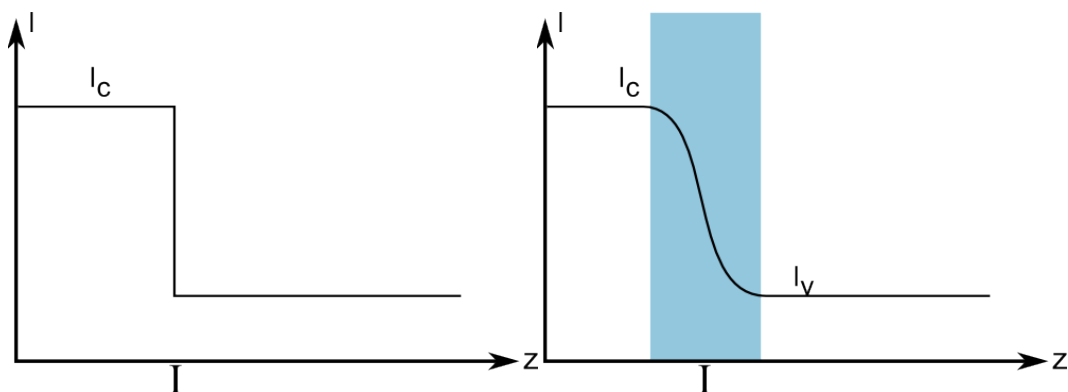


Figure 4: Modélisation de l'interface à une échelle macroscopique ou mésoscopique. On n'ira pas à l'échelle microscopique

Formes de l'interface :

temps de séjour d'une molécule à l'interface :

On considère une surface A , et on calcule le nombre de molécule qui rapent sur cette surface par unité de temps.

$$\frac{PA}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

La pression pertinente ici est la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C $P_S = 3185\text{Pa}$ et $M = 18\text{g/mol}$ on obtient donc $3 \cdot 10^7$ molécules par secondes qui tapent sur une surface de 10\AA^2

Le temps de séjour d'une molécule à la surface est donc de l'ordre de 10^{-7}s .

Problèmes de définition de l'équilibre : On prend une boîte de Pétri dans laquelle on met de l'eau propre, et on ajoute une goutte de toluène.

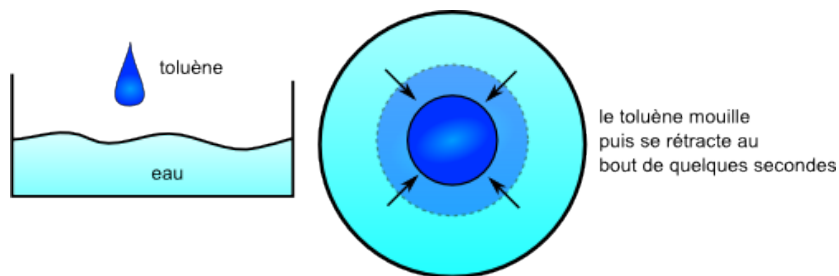


Figure 5:

Le toluène s'étale et mouille. Puis le toluène se rétracte au bout de quelques secondes, et éventuellement oscille entre ces deux états. Initialement, le toluène

ayant une tension de surface plus faible que l'eau, il s'étale sur l'eau pour optimiser l'énergie de surface. Puis dans un second temps, une faible partie du toluène se dissout dans l'eau, et abaisse donc sa tension de surface, la goutte de toluène se rétracte alors. Ici on a une autre échelle de temps, celle de la dissolution du toluène.

2 Approche mécanique de la tension de surface

2.1 Mécanique de surface, pression anisotrope

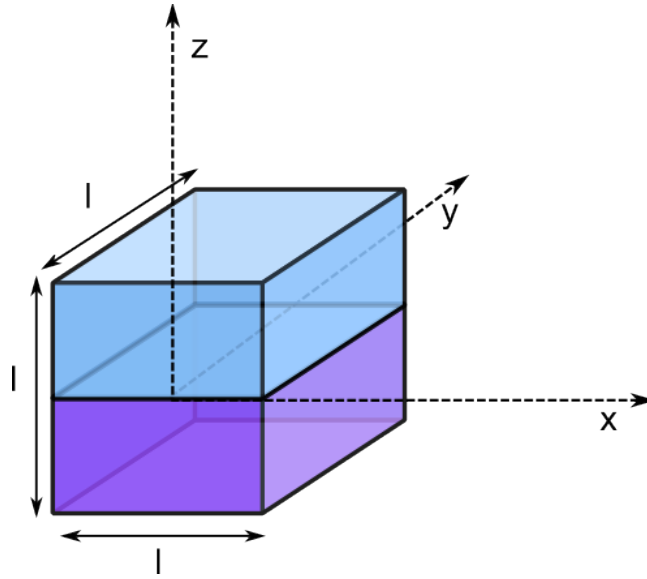


Figure 6:

Système à 1 composante, interface à $z = 0$. Rowlinson & Widon *Molecular theory of capillarity*

Liquide homogène à l'équilibre :

$$\vec{g} = \vec{0} \quad \bar{\sigma} = -P\bar{I} \quad \bar{\sigma} = \begin{bmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{bmatrix}$$

Interfaces :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} -P_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & -P_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & -P_{\perp} \end{bmatrix}$$

P_N dans la direction normale.

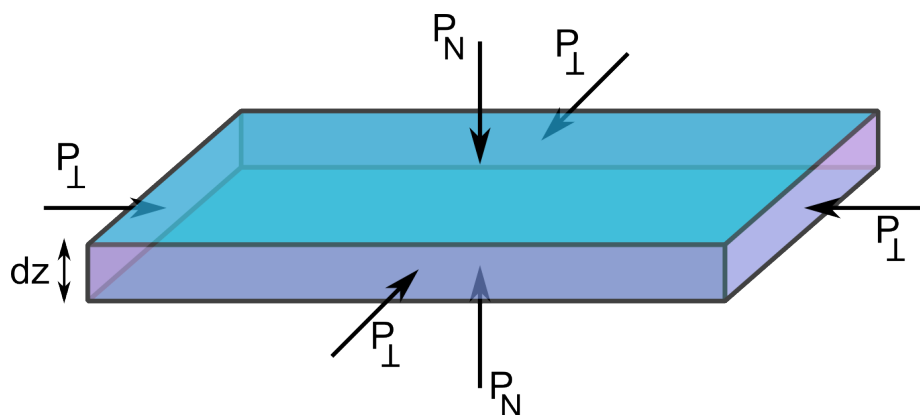


Figure 7: Élément d'épaisseur infinitésimal de fluide

$$P_N = P = \text{pression statique} \quad P_{\perp}(x, y, z) = P_{\perp}(z) \quad \delta W = \gamma dA$$

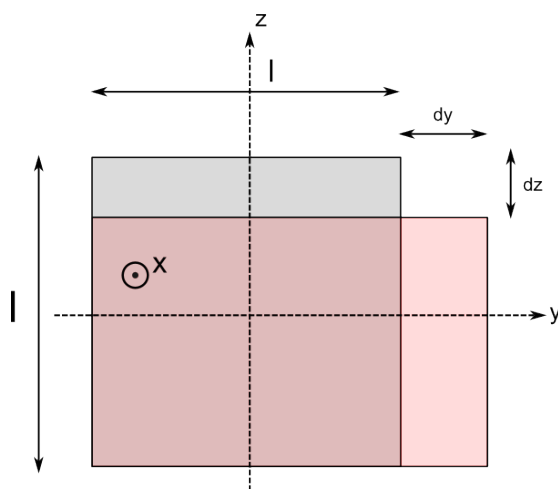


Figure 8:

On va déformer cet interface comme dans le Fig8. Quel est le travail associé à cette transformation ?

$$\delta W = \delta W_N + \delta W_{\perp} \quad (7)$$

$$\delta W_{\perp} = - \int_{-l/2}^{l/2} l P_{\perp}(z) dy dz \quad (8)$$

$$\delta W_N = -P_N l^2 \delta z = +P_N l^2 \delta y \quad (9)$$

$$= P_N l \delta A \quad (10)$$

$$\delta W = \delta W_{\perp} + \delta W_N = \int_{-l/2}^{l/2} P_N dz \delta A - \int_{-l/2}^{l/2} P_{\perp}(z) dz \delta A \quad (11)$$

$$\gamma = \int_{-l/2}^{l/2} [P - P_{\perp}(z)] dz \quad (12)$$

$$\Rightarrow \gamma = \int_{-\infty}^{\infty} [P - P_{\perp}(z)] dz \quad (13)$$

La tension de surface est une vraie tension, liée à $P_{\perp} \neq P$.

Remarque 1 : on ne sait pas calculer $P_{\perp}(z)$.

Remarque 2 : Ordre de grandeur $\gamma = 20 mJ/m^2$, $\Delta z \approx 10^{-9} m$, on a alors $\Delta P \approx 200 bar$ Ce qui fait quand même une pression assez grande !

Remarque 3 : Dans le cas d'une interface courbe (Fig.9) on a la relation suivante:

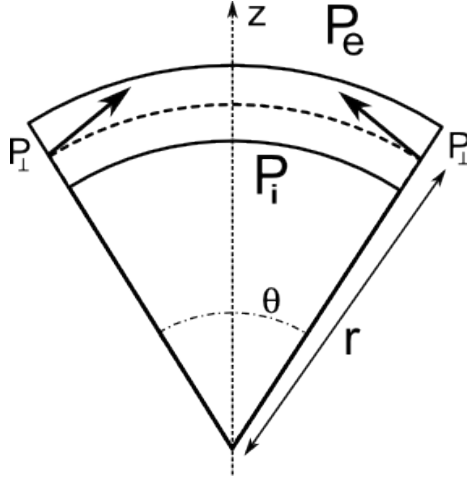


Figure 9: $P_I \neq P_{ext} \rightarrow$ à cause de l'existence de P_{\perp}

$$d[r P_N \theta] = dr P_{\perp} \theta \quad \theta \ll 1$$

On a alors :

$$P_N dr - r dP_N = dr P_{\perp}$$

que l'on intègre des deux côtés de l'interface :

$$\int dr(P_N - P_I) = \int r dP_N = r \int dP_N$$

car r est constante à l'interface.

$$\gamma = r(P_I - P_{ext}) \quad (P_I - P_{ext}) = \frac{\gamma}{r}$$

Dans le cas d'une courbure dans les deux directions (dans l'espace). On définit alors deux rayons de courbure principaux R_1 et R_2 et on aura :

$$(P_I - P_{ext}) = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Relation de Laplace

Applications : les petites bulles se vident dans les grosses.

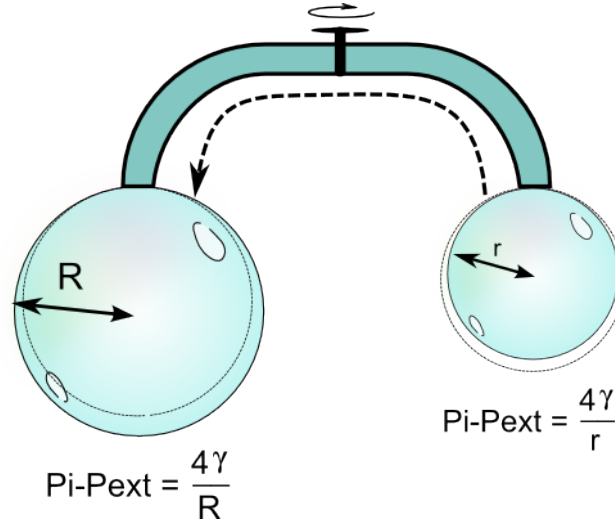


Figure 10:

La relation de Laplace permet de calculer la forme d'un ménisque formé par un liquide sur une surface solide verticale (figure 11)

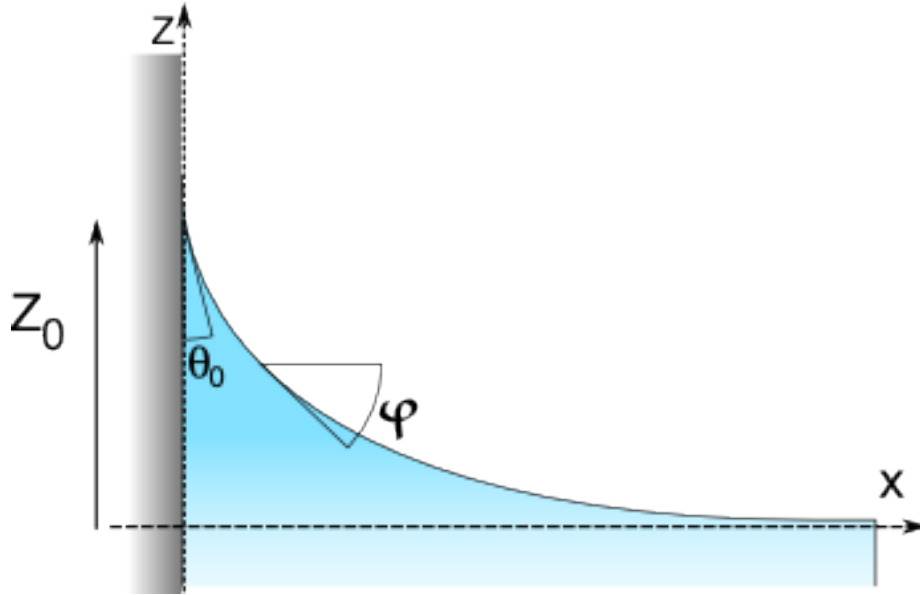


Figure 11: Le liquide fait un angle θ_0 avec le solide. Quelle est la hauteur z_0 du ménisque ?

$$P(M) = P_0 - \rho g z = P_0 - \frac{\gamma}{R} \quad (14)$$

$$\rho g z = \frac{\gamma}{R} \quad (15)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{d\phi}{ds} \quad (16)$$

$$\tan \phi = \frac{dz}{dx} \quad (17)$$

$$\rho g z = \frac{\gamma d\phi}{dx \sqrt{1 + \tan^2 \phi}} = \frac{\gamma d\phi \cos \phi}{dx} \quad (18)$$

$$= \frac{\gamma \cos \phi \tan \phi d\phi}{dz} \quad (19)$$

$$\rho g z dz = \gamma \sin \phi d\phi \quad (20)$$

$$x \rightarrow \infty \quad \phi \rightarrow 0 \quad z \rightarrow 0 \quad (21)$$

$$\frac{1}{2} \rho g z^2 = \gamma (1 - \cos \phi) \quad (22)$$

$$\frac{1}{2} \rho g z_0^2 = \gamma (1 - \sin \theta_0) \quad (23)$$

$$z_0 = l_0 \sqrt{2(1 - \sin \theta_0)} \quad (24)$$

$$z_{0max} = \sqrt{2} l_c = \sqrt{2} \kappa^{-1} \quad \theta_0 = 0 \quad (25)$$

$$(26)$$

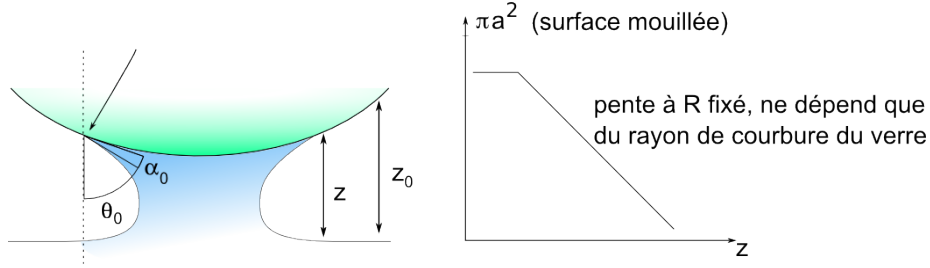


Figure 12:

Application : On approche une surface sphérique d'un liquide, par le dessus. z est la distance entre la sphère et le liquide, α_0 l'angle de contact initial, a le rayon du cylindre de contact, R le rayon de la sphère ($R \gg a$). On trace πa^2 en fonction de z et on obtient une décroissance linéaire. Pourquoi est-elle linéaire ?

$$z_0 = \sqrt{2(1 - \sin \theta_0)} l_c \quad (27)$$

$$R^2 = a^2 + (R^2 - (z_0 - z))^2 \quad (28)$$

$$R^2 = a^2 + R^2 - 2R(z_0 - z) + (z_0 - z)^2 \quad (29)$$

$$a^2 \approx 2R(z_0 - z) \quad (30)$$

$$\pi a^2 \approx 2R(\sqrt{2(1 - \sin \theta_0)} l_c - z) \quad (31)$$

$$(32)$$

En réalité, θ_0 dépend de z , mais pas beaucoup, parce qu'on considère un régime quasi-statique. En régime dynamique, on tire un film liquide sur le solide, on a donc un ménisque dynamique (en $Ca^{1/3}$?) et un démoillage.

2.2 Tension de surface et interactions

$p(e)$ énergie d'interaction par unité de surface. $2\gamma = p(0)$. Comment calculer $p(0)$ en fonction du potentiel d'interaction $V(\vec{r})$ entre les molécules.

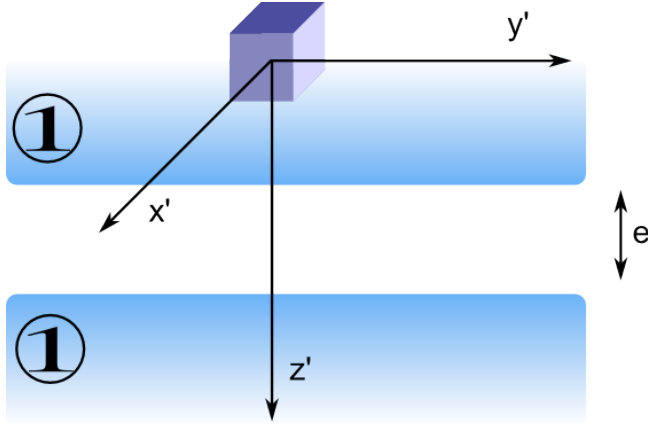


Figure 13: $p(e)$ énergie d'interaction par unité de surface

$$w(z)d\tau = \rho^2 d\tau \int_{x',y',z'>z} dx' dy' dz' V(\vec{r}) \quad (33)$$

$$p(e) = \int_e^\infty w(z) dz \quad (34)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^\infty dz \int_{z'>z, x', y'} V(\vec{r}) dx' dy' dz' \quad (35)$$

$$V(\vec{r}) = \frac{-C}{R^6} \quad (36)$$

$$w(z) = \rho^2 C \int_{r=z}^{z=\infty} \int_{\theta=0}^{\theta=\arccos(\frac{z}{r})} 2\pi r dr \sin \theta d\theta \frac{1}{r^6} \quad (37)$$

$$= -\rho^2 C 2\pi \int_z^\infty \frac{dr}{r^4} [-\cos \theta]_0^{\arccos(\frac{z}{r})} \quad (38)$$

$$= -\rho^2 C 2\pi \int_z^\infty \frac{dr}{r^4} \left(-\frac{z}{r} + 1\right) \quad (39)$$

$$= -\rho^2 C 2\pi \int_z^\infty \frac{dr}{r^4} - \frac{z dr}{r^5} = \frac{\pi \rho^2 C}{6z^3} \quad (40)$$

$$P(e) = \int_e^\infty w(z) dz = \frac{-\pi \rho^2 C}{12e^2} \quad (41)$$

$$P(e) = \frac{A}{12\pi e^2} \quad A = \pi^2 \rho^2 C > 0 \quad (42)$$

$$(43)$$

A est la constante de Harmaker. C est proportionnel à α^2 la polarisabilité (voir le cours de MM).

On voit que cette expression n'est pas valable pour $e = 0$, puisqu'elle diverge. Ce qui est logique, car on n'a pris que la partie attractive de VdW. A petite distance, on devra considérer la partie répulsive. Cette expression est valable jusqu'à l'échelle moléculaire.

$$\gamma = \frac{A}{12\pi D_0}$$

Israelatchvili p204. D_0 est presque toujours le même, même si on ne sait pas pourquoi.

L'additivité n'est pas évidente. Le calcul théorique de la constante de Hamaker est en fait plus compliquée et fait appel à la théorie de Lipschitz.

2.3 Cas des systèmes asymétriques



Figure 14:

$$A_{121} = A_{212} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 > 0$$

Deux milieux vont toujours s'attirer.

$$A_{132} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$$

qui peut être positif ou négatif.

Cas où 2 est un gaz et 1,3 sont des phases condensées. Comme ρ_2 est négligeable par rapport aux autres ρ_i , on a

$$A_{132} \approx -\sqrt{A_{33}}(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})$$

$A_{132} < 0$ 1 est plus polarisable que 3 (et réciproquement), donc a tendance à épaissir de film (amincir dans le cas contraire). Dans le premier cas, on est plutôt en mouillage total, dans le second on est plutôt en mouillage partiel.

Loi de Laplace

$$\delta W_p = (p_{ext} - p_{int})4\pi r^2 dr \quad (44)$$

$$\delta W_{cap} = \gamma dA = \gamma 8\pi r dr \quad (45)$$

$$\delta W_{cap} = -\delta W_p \quad (46)$$

$$(p_{int} - p_{ext}) = \frac{2\gamma}{r} \quad (47)$$

Notion de pression de disjonction C'est la pression qui exist entre les deux interfaces à la distance e .

$$\Pi(e) = \frac{dP}{de} = \frac{-A}{6\pi e^3}$$

Applications : Cas de l'Hélium (totalement mouillant). On peut calculer l'épaisseur e d'Hélium sur une surface solide verticale à une hauteur h .

$$P(M) = P_0 - \rho g z = P_0 - \Pi(e)$$

$$-\rho g z = \frac{A}{6\pi e^3}$$

et donc

$$e^3 = \frac{A}{6\pi \rho g z}$$

Dans le cas de l'Hélium, $A < 0$

$$\delta W_p = (p_{ext} - p_L) dS \quad (48)$$

$$\delta W_{VdW} = -\frac{dP}{de} dS = \Pi(e) dS \quad (49)$$

$$\frac{dP}{de} = -\Pi(e) \text{ Pression de Disjonction} \quad (50)$$

$$(p_{ext} - p_L) = \Pi(e) \quad (51)$$

$$p_L = p_{ext} + \Pi(e) \quad \Pi(e) = \frac{-A_{s/v}}{6\pi e^3} \quad (52)$$

Remarques :

- $\Pi(e)$ pour autre chose que les forces de VdW
- Attention les conventions varient ! Dans GBPO, $-A_{sv} > 0$ est remplacé par $+A > 0$ pour le mouillage total. Dans Israelatchvili, Hénon, Wennerström, $A_{sv} < 0$ en mouillage total.

Applications :

Mesure de la constante de Hamaker par la méthode de la goutte captive.

On met une surface de quartz au-dessus d'un bain de tétradécane. On fait monter une bulle dans le tétradécane avec $r < \kappa^{-1}$ donc la bulle garde une forme sphérique. On est en conditions de mouillage total, donc la bulle vient s'aplatir contre le quartz, mais il reste en permanence un film liquide entre la bulle et le quartz. Avec un microscope, on mesure le rayon de la surface de "contact". Si la présence du film est bien due à la pression de disjonction, l'épaisseur e du film sera de l'ordre du dixième de micron.

On mesure e par réflectométrie, mais ça ne marche pas bien pour des épaisseurs inférieures à $\frac{\lambda}{10}$.

L'ellipsométrie : le principe est d'envoyer un faisceau polarisé sur e et on observe un changement de polarisation du signal donne une mesure très précise de l'épaisseur e . C'est une technique beaucoup plus précise pour les petites épaisseurs (mesure d'épaisseurs nanométriques à l'angström près).

Pour calculer l'épaisseur : la pression dans le film sera :

$$p_f = p_0 + \frac{2\gamma}{r} - \Pi(e) \quad (53)$$

$$= p_0 + \frac{2\gamma}{r} + \frac{A_{slv}}{6\pi e^3} = p_0 \text{ car il n'y a pas d'écoulement} \quad (54)$$

$$\frac{-A_{slv}}{6\pi e^3} = \frac{2\gamma}{r} \quad (55)$$

$$e = \left(\frac{-A_{slv}r}{12\pi\gamma} \right)^{1/3} \quad (56)$$

Technique de l'anneau poreux :

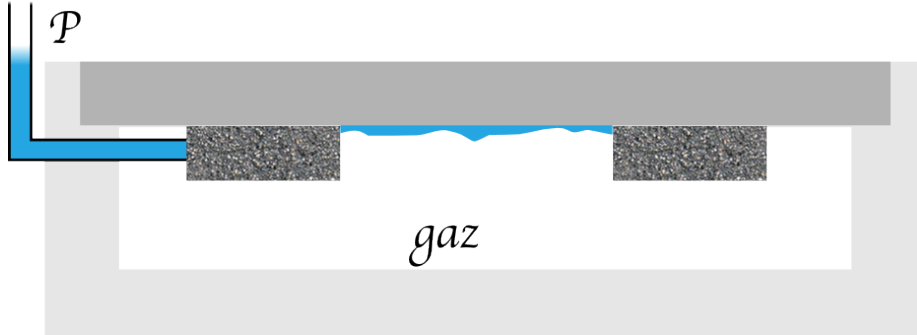


Figure 15: On contrôle la différence de pression entre le liquide et l'enceinte

Équilibre d'un film de liquide avec sa vapeur : on a un film de liquide déposé sur un solide, et comme gaz de la vapeur du liquide. La pression de la vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante $p_v < p_{sat}$ et $A_{slv} < 0$

On va écrire l'équilibre mécanique :

$$p_L = p_v - \Pi(e) = p_v + \frac{A_{slv}}{6\pi e^3}$$

et l'équilibre chimique :

$$\mu_L(p_L) = \mu_v(p_v)$$

$$\mu_v(p_v) = \mu_v(p_{sat}) + kT \ln \frac{p_v}{p_{sat}} \text{ hypothèse GP} \quad (57)$$

$$\mu_l(p_l) = \mu_l(p_{sat}) + \bar{\omega}_l(p_l - p_{sat}) \text{ hypothèse incompressible} \quad (58)$$

$$kT \ln \frac{p_v}{p_{sat}} = \omega_l(p_l - p_{sat}) \quad (59)$$

$$= \omega_l(p_v + \frac{A_{slv}}{6\pi e^3} - p_{sat}) \quad (60)$$

Si $p_v \approx p_{sat}$:

$$kT \ln \frac{A_{slv} \bar{\omega}_l}{6\pi e^3} \quad (61)$$

$$e = \left(\frac{A \omega_l}{6\pi kT \ln \frac{p_v}{p_{sat}}} \right)^{1/3} \quad (62)$$

Pour les régimes où $p_v \ll p_{sat}$ on fait appel à l'équation de Langmuir.

Machine à force de surface (SFA): inventée par David Tabor et popularisée par Israelatchvili.

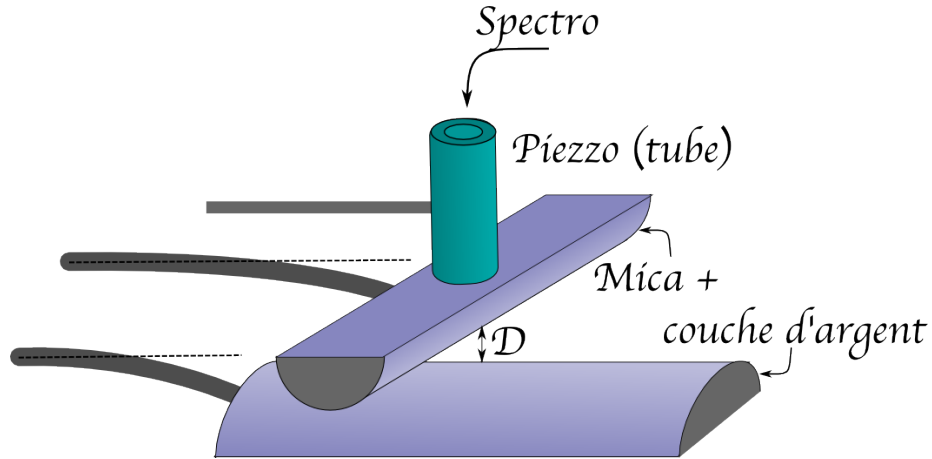


Figure 16:

deux surfaces de mica croisés. On pousse la surface du dessus avec un piézo. On envoie de la lumière blanche par le dessous au niveau de la zone de contact

et on analyse la lumière avec un spectro pour mesurer les interférences. Avec un dépôt sur le mica d'une petite couche d'argent, on peut obtenir une cavité type Fabry-Perot. On obtient la distance d entre les surfaces.

On impose un déplacement. S'il n'y a pas d'interactions, il n'y aura aucune différence entre le déplacement imposé et le déplacement modifié. S'il y a des interactions, à longue distance ça ne fera pas de différence, mais à courte distance, la distance mesurée sera plus petite dans le cas attractif et plus grande dans le cas répulsif. On peut alors remonter à la force en attachant les deux cylindres de mica avec des ressorts de raideur connue.

2.4 Stabilités de films liquides minces

Pour une couche d'air d'épaisseur e dans un liquide :

$$F(e) = 2\gamma + P(e) \quad \lim_{e \rightarrow \infty} P(e) = 0$$

Pour un film liquide posé sur un solide (1:solide, 2:liquide, 3:vapeur)

$$F(e) = \gamma_{12} + \gamma_{23} + P(e) \quad \lim_{e \rightarrow \infty} = 0$$

$$F(0) = \gamma_{13}$$

$$\gamma_{13} = \gamma_{12} + \gamma_{23} + P(0)$$

donc

$$P(0) = \gamma_{13} - \gamma_{12} - \gamma_{23} = S_0$$

où S_0 est le paramètre d'étalement.

Si $S_0 \geq 0$, $\gamma_{13} > \gamma_{23} + \gamma_{12}$ donne un mouillage total.

Si $S_0 \leq 0$, $\gamma_{13} < \gamma_{23} + \gamma_{12}$ mouillage partiel.

En réalité, l'état de mouillage va être une compétition entre le contact ($e \approx 0$) et les forces à longue portée.

Remarque : Les tensions de surface doivent être définies à l'équilibre (au cas où il y a miscibilité partielle des différentes phases). Cela peut se révéler un problème expérimental.

Remarque 2 :

$$S_0 = \int_0^\infty \Pi(z) dz \quad \Pi(z) = -\frac{dP}{dz}$$

Application à la stabilité

Dans le cas du mouillage total, $e \rightarrow \infty$ est un minimum d'énergie. Mais si on dépose une goutte de volume fini, on a une compétition entre les forces de VdW et le paramètre d'étalement. On a alors une crêpe mésoscopique. Pour

une goutte de volume : $\Omega = \pi R^2 h$, et avec A l'aire totale du solide :

$$F = [\gamma_{SL} + \gamma + P(h)]\pi R^2 + [A - \pi R^2]\gamma_{SG} \quad (63)$$

$$= -S_0\pi R^2 + P(h)\pi R^2 + A\gamma_{SG} \quad (64)$$

$$= \frac{-S_0}{h} + P(h)\frac{\Omega}{h} + A\gamma_{SG} \quad (65)$$

$$\frac{\partial}{\partial F}h(e) = 0 = \frac{S_0}{h^2}\Omega + \frac{P(h)}{h^2}\Omega + \frac{\Omega}{h}\frac{dP}{dh} \quad (66)$$

$$S_0 = P(e) + e\frac{dP}{dh}(e) \quad (67)$$

C'est l'équation de la tangente à la courbe $P(h)$. (analogue à la méthode de la double tangente en thermodynamique).

Ordres de grandeur

$$P(z) = -\frac{A_{slv}}{12\pi z^2}$$

On trouve

$$e = \sqrt{-\frac{A_{slv}}{4\pi S_0}}$$

e est de taille moléculaire ou nanométrique.

Si $S_0 < 0$ et $A > 0$, il y aura alors mouillage partiel.

Mouillage pseudo-partiel ($S_0 > 0$ et $A > 0$) Si on met une grosse goutte $\Omega > e_M A$ avec A la surface de solide qu'on peut mouiller, on aura une goutte posée sur un film mince. Si on met une petite goutte, on l'étale complètement sur le solide.

Ref: F. Brochart et al, Langmuir 1991, 7, 335-338

Mouillage d'une fibre :

$$p_0 + \frac{\gamma}{b} + \frac{A_{slv}}{6\pi e^3} = p_0 + \frac{2\gamma}{R_1}$$

avec R_1 le rayon de la goutte, b le rayon de la fibre, e l'épaisseur du fil déposé sur une fibre. On suppose $R_1 \gg e$, d'où

$$\frac{\gamma}{b} \approx -\frac{A_{slv}}{\gamma 6\pi e^3}$$

$$e = \left[-\frac{A_{slv}b}{\gamma 6\pi}\right]^{1/3}$$

e dépend donc de A et de b .

2.5 Capillarité classique

2.5.1 Loi de Young (mouillage partiel)

$$\delta W = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})Ldx + \gamma Ldx \cos \theta = 0 \quad (68)$$

$$\gamma \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (69)$$

Qui est appelée la Loi d'Young.

Méthodes expérimentales : photo de profil, lame de Wilhemy, méthode optique.

2.5.2 Vérification expérimentale de Young

Il faut mesurer γ_{sl} et γ_{sv} .

Test de Zismans et Coy

On mesure $\cos \theta$ en fonction de γ et on en déduit γ_c la tension du liquide pour laquelle on aurait un mouillage totale. $\gamma_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$.

Chaudhury : test JKR, loi de Hertz, adhésion entre surfaces.

$$F = \frac{a^3 K}{R} - a^3 (6\pi KW)$$

où $K = \frac{16E}{9}$ est la raideur du matériau, W l'énergie d'adhésion.

On peut ensuite mesurer cette énergie d'adhésion.

2.6 Tension de ligne

$$E = \gamma s_{LV} + \gamma s_{SL} s_{SL} + \gamma s_{SV} s_{SV} + \kappa 2\pi R$$

où κ est l'énergie de création d'une ligne par unité de longueur (tension de ligne).

Ordres de grandeur :

$$\kappa \approx \frac{\epsilon}{a} \approx \frac{kT}{a} \approx 10^{-11} N/m \quad (70)$$

$$\gamma \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \frac{\kappa}{R} \quad (71)$$

modification de la loi d'Young.

Cette influence est visible dans les simulations. Dans la nanofluidique, ce terme a une importance. Remarque : κ peut être trouvé positif ou négatif : c'est une grandeur d'excès.

2.7 Quelques situations de capillarité classiques

Flaque d'eau crêpe macroscopique, de rayon R grand devant sa hauteur h :

$$E = \gamma_{SL}\pi R^2 + \gamma\pi R^2 + (A - \pi R^2)\gamma_{SV} + \pi R^2 \rho g \frac{h^2}{2} \quad (72)$$

$$\Omega = \pi R^2 h \quad (73)$$

$$E = (\gamma_{SL} + \gamma - \gamma_{SV}) \frac{\Omega}{h} + A\gamma_{SV} + \Omega \frac{h}{2} \rho g \quad (74)$$

$$\frac{dE}{dh} = 0 = (-\gamma_{SL} + \gamma - \gamma_{SV}) \frac{\Omega}{h^2} + \Omega \frac{\rho g}{2} \quad (75)$$

$$h^2 = \frac{2\gamma}{\rho g} (-\gamma_{SL} + \gamma - \gamma_{SV}) \quad (76)$$

$$h = \kappa_{-1} \sqrt{2(1 - \cos \theta)} \quad (77)$$

$$\theta \rightarrow 180 \quad h_{max} = 2\kappa^{-1} \quad (78)$$

$$(79)$$

cyindre fin ($b \ll \kappa^{-1}$) de rayon b .

La hauteur de montée h est gouvernée par la courbure du fil. $h \approx b$.

Lorsque b devient grand, $h = \kappa^{-1} \sqrt{2(1 - \sin \theta)}$

Caténoïde et courbure en coordonnées axisymétriques

$$\frac{1}{R_1} = \frac{z''}{(1 + z'^2)^{3/2}} \quad (80)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\cos \alpha}{x} \quad (81)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{z'}{x(1 + z'^2)^{1/2}} \quad (82)$$

Attention, les courbures sont différentes dans le GBPO.

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0$$

surface de courbure nulle. Caténoïde $x = chz$ mais cela pose problème lorsque x devient grand, on doit raccorder sur une surface plane, pour $x \approx l_c$

2.8 Surfaces réelles : rôle de la rugosité et des hétérogénéité chimiques

hystérésis de l'angle de contact (chimiques et géométriques).

$$z = z_0 \cos kx \quad \theta_{apparent} = \theta_{local}$$

$$\theta_{apparent} = \theta_{local} - \frac{dz}{dx}$$

On a une différence entre l'angle macroscopique observé et l'angle local réel.

$$\theta_{apparent} = \theta_{local} + kz_0 \sin kx$$

2.9 Rôle des défauts sur l'angle moyen

r rugosité de surface = aire vraie/aire projetée.

$$\frac{dE}{L} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})r dx + \gamma \cos \theta dx \quad (83)$$

$$= 0 \text{ à l'équilibre} \quad (84)$$

$$-(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})r = \gamma \cos \theta \quad (85)$$

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 \quad (86)$$

qui est la loi de Wenzel.

La rugosité rend une surface hydrophile encore plus hydrophile, et une surface non mouillante encore plus hydrophobe.

Mouillage de Casoci Mouillage d'une surface en crénaux.

$$\frac{dE}{L} = \Phi_S(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + (1 - \Phi_S)\gamma dx + \gamma \cos \theta dx \quad (87)$$

$$\frac{dE}{dx} = 0 \quad (88)$$

$$\cos \theta = -1 + \Phi_S(\cos \theta_0 + 1) \quad (89)$$

Cette situation ne prévoit pas de transition superhydrophobe. Expérimentalement, il est difficile de voir l'hystérèse de l'angle de contact.

Modèle de Joanny-de Gennes Défauts à la surface $s(x, y) = \langle s \rangle + h(x, y)$
négliger la gravité au bord de la goutte :

$$\frac{\partial^2}{\partial z} x + \frac{\partial^2}{\partial z} y = 0$$

courbure dans l'approximation des petits angles.

Transformée de Fourier :

$$z(x, y) = \theta_0 y + \frac{1}{2\pi} \int \alpha_q e^{iqx} e^{-|q|y} dy$$

perturbation de longueur $\frac{1}{q}$ dans la direction de x . Elle s'éteint sur une distance $\frac{1}{q}$ dans la direction y .

$$\eta(x) = \frac{f_1}{\pi \gamma \theta_0^2} \ln \frac{L}{x}$$

très longue portée, couplage très important.
vérifiée expérimentalement.

Défaut de taille α :

$$\frac{f_1}{\eta_{max}} \approx \frac{\pi \gamma \theta_0^2}{L n \frac{L}{\alpha}} = k$$

k constante de raideur du défaut ou de la ligne.

$$k(y_n - y_L) = h(y_n - y_d)$$

le terme de gauche ramène la ligne à l'horizontale, le terme de droite est le terme qui tire.

3 Thermodynamique des interfaces

3.1 Grandeurs d'excès

Approche simple, thermodynamique classique.

Adsorption, déplétion, rôle des tensio-actifs, $\rho(z)$ admis. Classique parce qu'on considèrera des interfaces continues, $\rho(z)$ à une interface.

3.1.1 Tension de surface

$$\delta W = \gamma dA \quad (90)$$

$$dU = R dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA \quad (91)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial}{\partial U} A \right)_{S, V, N_i} \quad (92)$$

$$dF = d(U - TS) = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA \quad (93)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial}{\partial F} A \right)_{T, V, N_i} \quad (94)$$

$$dG = (S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA \quad (95)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial}{\partial G} A \right)_{T, p, N_i} \quad (96)$$

$$\Omega = F - \sum_i N_i \mu_i \quad (97)$$

$$d\Omega = -S dT - p dV - \sum_i N_i d\mu_i + \gamma dA \quad (98)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial}{\partial \Omega} A \right)_{T, V, \mu_i} \quad (99)$$

On travaillera avec le grand potentiel Ω quand on sera en humidité contrôlée, avec des pressions partielles et donc un potentiel chimique fixé.

3.1.2 Grandeurs d'excès

Approche de Guggenheim : on traite l'interface comme une phase supplémentaire.

Approche de Gibbs : on localise l'interface comme un plan. On décrit les choses avec des grandeurs d'excès.

z_a est la position arbitraire du plan de Gibbs. α et β sont les deux phases.

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} A\rho(z)dz \quad (100)$$

$$N_\alpha = \int_{-\infty}^{z_a} A\rho_\alpha(z)dz \quad (101)$$

$$N_\beta = \int_{z_a}^{\infty} A\rho_\beta dz \quad (102)$$

$$N^S = N - N^\alpha - N^\beta \quad (103)$$

z_a n'est pas définie de manière univoque. Toutes les grandeurs extensives sauf le volume ont des grandeurs d'excès.

Conséquences :

$$F = -pV + \sum_i \mu_i N_i + \gamma A \quad (104)$$

$$G = \sum_i N_i \mu_i + \gamma A \quad (105)$$

$$F^\alpha = -pV + \sum_i \mu_i N_i^\alpha \quad (106)$$

$$F^S = \sum_i \mu_i N_i^S + \gamma A \quad (107)$$

$$(108)$$

Énergie libre d'excès, liée à la présence de l'interface. Encore une fois, elle dépend de z_a .

Remarque : on va définir

$$\Gamma_i = \frac{N_i^S}{A}$$

, où Γ_i est une sorte de concentration de surface de l'espèce i . On l'appellera en général excès de surface.

Remarque 2 : une seule espèce sous deux phases $\Gamma = 0$ permet de localiser z_a .

3.1.3 Relation de Gibbs Duhem pour les interfaces

On suppose qu'il y équilibre mécanique et équilibre chimique.

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + \gamma dA \quad (109)$$

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT - p dV^\alpha + \sum_i \mu_i dN_i^\alpha \quad (110)$$

$$dF^S = -S^S dT + \sum_i \mu_i dN_i^S + \gamma dA \quad (111)$$

$$F^S = \sum_i \mu_i dN_i^S + \gamma A \quad (112)$$

$$S^S dT + A d\gamma + \sum_i N_i^S d\mu_i = 0 \quad (113)$$

$$\text{à T fixée } d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (114)$$

$$(115)$$

$d\gamma$ est indépendant de z_a . C'est valable que dans le cas d'interfaces fluides. Cette interface est l'isotherme de Gibbs.

3.1.4 Application au cas des systèmes bi-composants

Avec un soluté dans un solvant (eau).

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (116)$$

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (117)$$

$$(118)$$

car on a naturellement $\Gamma_1 = 0$ pour le solvant.

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln \frac{a}{a_0} \quad (119)$$

$$d\mu_2 = RT \frac{da}{a} \quad (120)$$

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT \frac{da}{a} |_T \quad (121)$$

$$\Gamma_2 = \frac{-a}{RT} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} a \right)_T \quad (122)$$

$$(123)$$

a et a_0 sont l'activité de l'espèce 2 et l'activité du solvant. Γ_2 est un excès de surface du soluté.

$\Gamma_2 > 0$ tensio-actif. $\Gamma_2 > 0$ sels.

AN 0,5 mmol de SDS ajouté à de l'eau pure. $\gamma(25C) = 71,99 mN/m \rightarrow 69,09 mN/m$

$$\Gamma_2 \approx \frac{c}{RT} \frac{\Delta \gamma}{\Delta c} \approx 1,118.10^{-6} mol/m^2$$

Chaque molécule occupe $1,42nm^2$.

Remarque : $c \ll cmc$ donc beaucoup de molécules à la surface.

Remarque 2 :

$$\Gamma_2 = \frac{-1}{RT} \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln a$$

Donc pour $a \approx c$,

$$\Gamma_2 \approx \frac{-1}{RT} \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln c$$

Il ne faut pas voir la cmc comme la concentration pour laquelle la surface a été remplie, cela arrive avant.

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma = kc \quad (124)$$

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} c = k \quad (125)$$

$$\Gamma = \frac{c}{RT} k = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} \quad (126)$$

$$\gamma_0 - \gamma = \Gamma RT = \Pi \quad (127)$$

$$(128)$$

où Π est une pression de surface.

Cuve de Langmuir : cuve en téflon, dotée d'une barrière amovible, remplie d'eau. Si le tensio actif n'est pas soluble, si on le met d'un côté, il va rester de ce côté. On a alors deux surface de tension de surface différentes : le système cherche alors à agrandir la surface de tension de surface moindre. C'est une sorte de loi des gaz parfaits à 2D, ce n'est valable qu'aux petites concentrations.

3.2 Théorie microscopique des interfaces

Approche de Van der Waals.

Sur la courbe de $F(V)$, on peut trouver, à l'aide de la méthode de la double tangente, le volume de liquide et le volume de gaz à l'équilibre.

$$\left(\frac{\partial}{\partial F} V \right)_T = p_s$$

qui est aussi une condition d'équilibre mécanique.

$$d\mu = -SdT + vdp \quad (129)$$

$$= vdp \quad (130)$$

$$\mu_L - \mu_g = \int vdp \quad (131)$$

égalité des aires.

3.3 Profils d'interface

Transition L-V : Dnas le diagramme énergie libre F en fonction de V , grâce à la méthode de la double tangente, on peut trouver V_l et V_g à l'équilibre.

$f = \frac{F}{V}$ fraction volumique d'énergie libre.

$$\mu = \frac{\partial}{\partial F} N_{T,V} = \frac{\partial}{\partial F/V} N/V_{T,V} = \frac{\partial}{\partial f} \rho_T = \mu$$

En traçant $f(\rho)$, on peut refaire la construction de la double tangente.

$$\mu = \frac{f_l - f_g}{\rho_l - \rho_g}$$

$$p = -\frac{\partial}{\partial F} V = -f - \rho \frac{\partial}{\partial f} \rho = p$$

$$W(\rho) = f - f_{doubletan}$$

$$F^S = \int (f(\rho, z) - f_{lg}) Adz \quad (132)$$

$$= \int^{z_a} (f - f_l) Adz - \int_{z_a} (f - f_g) Adz \quad (133)$$

$$f_{dt} = f_l + \mu(\rho - \rho_l) = f_g + \mu(\rho - \rho_g) \quad (134)$$

$$f_l = f_{dt} - \mu(\rho - \rho_l) \quad (135)$$

$$f_g = f_{dt} - \mu(\rho - \rho_g) \quad (136)$$

$$F^S = \int (f - f_{dt}) Adz + \mu N_S \quad (137)$$

$$= \gamma A + \mu N_S \quad (138)$$

$$\gamma = \int (f - f_{dt}) dz \quad (139)$$

$$= \int W(\rho) dz \quad (140)$$

$$(141)$$

Principe : le profil $\rho(z)$ choisi est celui qui minimise γ . Le profil qui minimise l'énergie est l'interface raide.

$$f(\rho) - f_{dt}(\rho) = W(\rho) + \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial}{\partial \rho} z \right)^2$$

où le seconde terme est le coût à avoir l'interface complètement raide.

$$\gamma[\rho] = \int [W(\rho) + \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial}{\partial \rho} z \right)^2] dz$$

où $\gamma[\rho]$ est une fonctionnelle de densité.

$$m \frac{\partial^2}{\partial \rho} z = \frac{dW}{dz} \frac{d\rho}{dz} \quad (142)$$

$$W(\rho) + \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial}{\partial \rho} z \right)^2 = cste \quad (143)$$

$$\rho \rightarrow \rho_l \quad W(\rho) \rightarrow 0 \quad (144)$$

$$\frac{d\rho}{dz} \rightarrow 0 \quad (145)$$

$$W(\rho) - \frac{1}{2} m \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 = 0 \quad (146)$$

$$\frac{d\rho}{dz} = \sqrt{\frac{2W(\rho)}{m}} \quad (147)$$

$$\gamma = m \int \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz = \int_{\rho_g}^{\rho_l} \sqrt{2mW(\rho)} d\rho \quad (148)$$

$$(149)$$

Au voisinage du point critique, la courbe est relativement symétrique :

$$W(\rho) = C(\rho - \rho_l)^2(\rho - \rho_g)^2$$

4 Interlude : Condensation capillaire

Une tige (cantilever) de 100 microns avec une pointe de rayon de courbure 10-50nm au bout. On envoie un laser sur la pointe, qui est réfléchi. Selon la position de la pointe, qui suit la surface, on voit se déplacer le faisceau réfléchi. On peut alors cartographier la surface, avec une résolution de 0,1nm en hauteur, et de 10 à 50 nm en surface.

On peut également tester la réaction du substrat, en maintenant la déflexion avec une boucle de rétroaction.

Spectroscopie de force de contact. On mesure la force nécessaire pour maintenir la pointe au même endroit en fonction de sa distance au substrat z . Lorsque la pointe est au contact avec le solide, et qu'on tente de l'en éloigner, on voit un pic dans la force à fournir : c'est le phénomène de condensation capillaire qui retient la pointe. Si les deux surfaces sont hydrophobes, on n'observe pas ce pic.

Qu'est-ce qu'il se passe ? On fabrique un ménisque d'eau entre la pointe et la surface.

$$\mathcal{C} \approx \frac{-1}{r} + \frac{1}{a} \quad (150)$$

$$h \ll R \quad (151)$$

$$r \ll R \quad (152)$$

$$a \gg R \quad (153)$$

$$\mathcal{C} \approx \frac{-1}{r} \quad (154)$$

$$(155)$$

Avec h la distance entre la pointe et le solide, r le rayon de courbure du ménisque, R le rayon de courbure de la pointe, a le rayon du ménisque.

On écrit l'équilibre mécanique :

$$p_L = p_V + \gamma\mathcal{C}$$

Équilibre chimique :

$$\mu_L(p_L) = \mu_V(p_V) \quad (156)$$

$$= \mu_L(p_{sat}) + \bar{\omega}_L(p_L - p_{sat}) \quad (157)$$

$$= \mu_V(p_{sat}) + kT \ln \frac{p_V}{p_{sat}} \quad (158)$$

$$\mu_L(p_{sat}) > \mu_V(p_{sat}) \quad (159)$$

$$kT \ln \frac{p_V}{p_{sat}} = \bar{\omega}_L(p_L - p_{sat}) \quad (160)$$

$$= \bar{\omega}_L(p_L - p_V + p_V - p_{sat}) \quad (161)$$

$$= \bar{\omega}_L(\gamma\mathcal{C} + p_V - p_{sat}) \quad (162)$$

$$p_V \approx p_{sat} \quad (163)$$

$$\mathcal{C} = \frac{kT}{\omega_L \gamma} \ln \frac{p_V}{p_{sat}} \quad (164)$$

$$\mathcal{C} < 0 \quad \rightarrow \quad \frac{p_V}{p_{sat}} < 1$$

apparition de la goutte.

AN : pour de l'eau :

$$\frac{1}{\mathcal{C}} = -10^{10} m$$

Force d'adhésion :

$$F_{adh} = \pi a^2 \Delta P = \pi a^2 \frac{\gamma}{r} = 4\pi\gamma R$$

indépendante de l'humidité.

Entre deux sphères :

$$F_{adh} = 2\pi\gamma R$$

Pour des grains de sables

$$F_{adh} = 4,2 \cdot 10^{-6} N \quad P = 4 \cdot 10^{-8} N$$

Donc on pourrait faire des châteaux de sable à n'importe quelle humidité ?

En fait le problème vient de la rugosité des billes, les ponts se forment entre des pointes sur les billes, et donc la surface maintenue est bien plus faible que pour une bille parfaitement lisse. Du coup on n'observe pas de cohésion sans eau.

Isothermes d'adsorption dans les mésoporeux : on observe une hystérèse dans le diagramme de m en fonction de $\frac{pV}{p_{sat}}$.