

Le mouillage dans tous ses états

Un liquide peut mouiller un support, c'est-à-dire s'étaler pour former un film épais, ou ne pas mouiller et rester sous forme de gouttes. Une variation de température permet de passer d'un état à l'autre – c'est la transition de mouillage. De nouveaux systèmes ont été découverts pour lesquels la transition de mouillage se produit continûment et d'autres pour lesquels celle-ci se fait en deux étapes, l'une discontinue, l'autre continue.

L'expérience nous montre que lorsqu'une goutte de liquide, en équilibre avec sa vapeur, est déposée sur une surface solide, deux états en général sont possibles. Si la tension de surface solide-vapeur est inférieure à la somme des deux autres tensions (solide-liquide et liquide-vapeur), la goutte ne s'étale pas et son bord forme avec le support un angle dit « angle de contact ». La valeur de cet angle, comprise entre 0 et 180°, se déduit directement de la valeur des trois tensions de surface (encadré 1). Par ailleurs, pour des raisons entropiques, un film d'épaisseur moléculaire du liquide se forme sur le support non couvert par la goutte. Cette situation est appelée *mouillage partiel* (figure 1a). Le second état apparaît lorsque la tension solide-vapeur est suffisamment élevée pour qu'il soit thermodynamiquement favorable de remplacer l'interface solide-vapeur par les deux autres : la goutte s'étale spontanément en formant une interface solide-liquide et une interface liquide-vapeur. On dit alors que le liquide *mouille complètement* l'interface solide-vapeur (figure 1b). Dans le cas de la surface libre d'un mélange binaire diphasique, système pour lequel le substrat solide est remplacé par une surface liquide (figure 1d et 1e), le mouillage complet a été observé et décrit pour la première fois par Heady et Cahn en 1973. Ces auteurs ont observé l'apparition d'un film épais, dit film de mouillage, de la phase lourde à la surface libre du mélange. Cette spectaculaire inversion de densité est maintenue par les « forces de surface » qui favorisent la présence de la phase lourde à la surface libre du binaire.

En 1977, Cahn démontre théoriquement que, lorsque l'on varie la température pour se rapprocher du point critique du binaire (où les deux liquides deviennent miscibles), une *transition de mouillage* entre les états de mouillage partiel et complet doit avoir lieu. Cependant, il ne

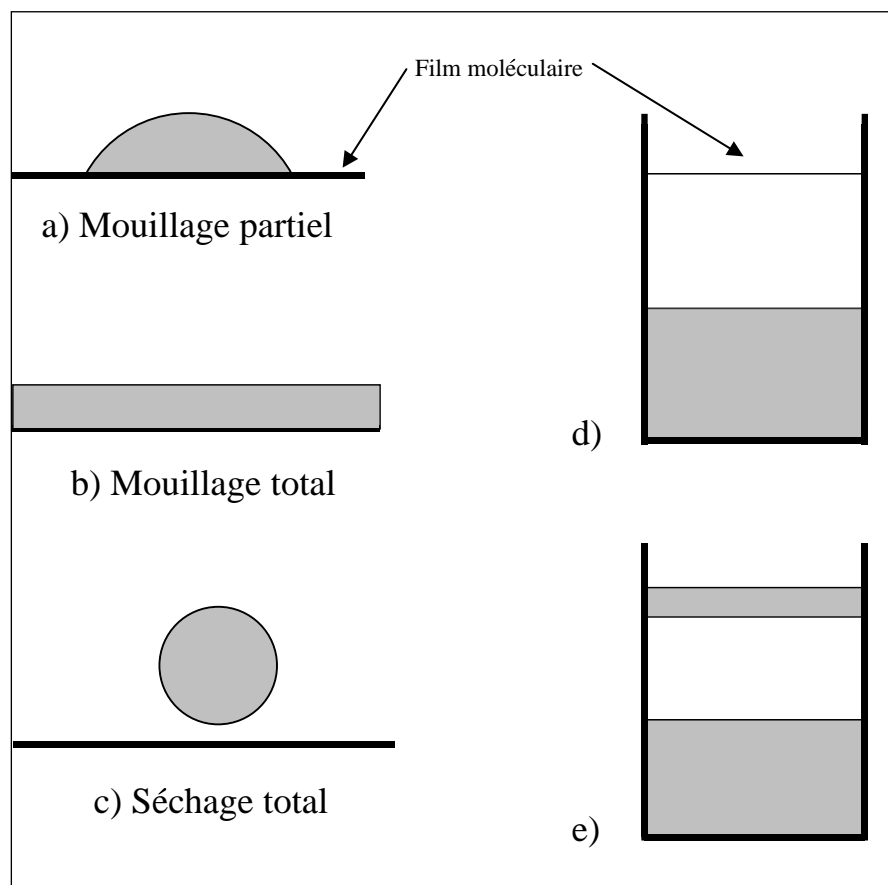


Figure 1 - A gauche, trois états de mouillage d'une goutte déposée sur un support. En haut, la goutte ne s'étale pas, c'est le mouillage partiel (a). Au milieu, la goutte s'étale, c'est le mouillage total (b). En bas, un film de vapeur s'introduit entre la goutte et le support, c'est le séchage total (c), situation équivalente à la précédente (mouillage total de la vapeur).

A droite, schéma du mouillage observé par Heady et Cahn en 1973 dans un mélange binaire diphasique tel que méthanol-cyclohexane. En haut, à basse température, la surface supérieure de la phase la moins dense est en contact avec la vapeur (d). Un film épais de phase inférieure plus dense recouvre la surface libre de la phase supérieure moins dense au-dessus de la température de mouillage (e).

Encadré 1

TENSION DE SURFACE, FORCES INTERMOLECULAIRES ET MOUILLAGE

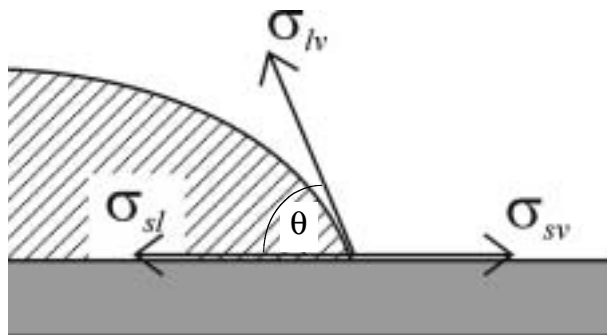
La tension de surface σ est l'énergie nécessaire pour agrandir une interface entre deux phases différentes de l'unité de surface sans changer le volume des phases. Par exemple, la tension liquide-vapeur σ_{lv} de l'eau pure est de $0,072 \text{ J/m}^2$: il faut $0,072$ Joule pour créer un mètre carré d'interface eau-vapeur d'eau. Cette énergie est due au fait que les molécules près de la surface n'ont pas le même environnement qu'en volume. La minimisation de cette énergie de surface à volume constant explique pourquoi, en l'absence de pesanteur, une goutte liquide est sphérique : la sphère est la forme qui, à volume constant, a la plus petite surface.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, trois tensions entrent en jeu et déterminent la forme de la goutte : la tension solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur. La minimisation de l'énergie de surface voudrait que chacune des énergies de surface solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur soit minimale, ce qui ne peut être satisfait en même temps, puisque le fait de réduire une surface revient à en agrandir une autre. On peut interpréter l'équilibre thermodynamique de la goutte qui résulte de la minimisation de l'énergie de surface comme un équilibre mécanique de la ligne triple, comme dessiné ci-contre. Sur chaque unité de longueur de la ligne triple s'exercent trois forces d'intensités égales aux tensions. L'équilibre mécanique de ces trois forces mène alors directement à l'équation de Young

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos(\theta)$$

qui détermine l'angle de contact.

Le mouillage est, quant à lui, aussi déterminé par les trois tensions. Si la tension solide-vapeur est inférieure à la somme



des deux autres tensions (solide-liquide et liquide-vapeur), la goutte ne s'étale pas. Cette situation est appelée mouillage partiel, et l'angle de contact a une valeur comprise entre 0 et 180° , qui peut être déduite directement de la valeur des tensions de surface à l'aide de l'équation de Young. Un second état apparaît lorsque la tension solide-vapeur est suffisamment élevée pour qu'il soit thermodynamiquement favorable de remplacer l'interface solide-vapeur par les deux autres : une interface solide-liquide et une interface liquide-vapeur se forment lorsque la goutte s'étale. On dit alors que le liquide mouille complètement l'interface solide-vapeur : l'angle de contact est nul et le liquide forme un film de mouillage couvrant complètement le substrat.

Cahn, en 1977, propose le raisonnement élégant suivant : lorsque l'on s'approche du point critique liquide-vapeur, la tension interfaciale σ_{lv} disparaît rapidement. Beaucoup plus

s'agit pas d'un phénomène critique de volume, c'est-à-dire que cette transition peut être observée bien en dessous du point critique. Lors d'une telle transition, il y a formation du film de mouillage à la surface libre du binaire. Jusqu'à récemment, on avait uniquement observé une transition discontinue, c'est-à-dire qu'une discontinuité était toujours observée dans la dérivée première de l'énergie de surface par rapport à la température lors de la transition. Cela se manifeste par une discontinuité dans l'évolution de l'angle de contact avec la température, et un saut de l'épaisseur du film : l'apparition du

film épais à la surface libre du binaire est abrupte.

Nous décrivons une expérience effectuée sur un système diphasique, méthanol-cyclohexane, qui prouve le caractère discontinu de ces transitions. Pour la première fois, une hystérésis à la transition a été observée. Ensuite, nous décrivons une série d'expériences montrant qu'il existe aussi des transitions de mouillage continues. D'une part, pour certains systèmes (dans notre cas, un système où les fluides ne se mélangent pas, contrairement à ce que suppose Cahn), sous l'effet des forces à longue portée (forces de van der

Waals), la transition discontinue se scinde en deux transitions successives, l'une discontinue, l'autre continue. D'autre part, pour des systèmes binaires où la transition de mouillage est proche de la température critique du binaire, la transition devient complètement continue. Nous avons réalisé toutes ces expériences en prenant la surface libre d'un liquide pour support, car une telle surface est infiniment plus homogène et plane qu'une surface solide pour laquelle les inhomogénéités chimiques et les rugosités conduisent au phénomène d'hystérésis de l'angle de contact.

Encadré 1 (suite)

rapidement, en effet, que la différence de tensions $\sigma_{sv} - \sigma_{sl}$. De ce fait, le mouillage (ou le séchage, qui est le mouillage par la vapeur) doit toujours se produire en s'approchant du point critique, que ce soit pour des systèmes solide/liquide/vapeur, ou des mélanges de liquides binaires en contact avec leur vapeur. Lorsque l'on a mouillage partiel à basse température, il doit donc se produire une transition vers le mouillage complet (ou séchage) en augmentant la température. Cahn affirme aussi que cette transition doit être une transition discontinue : l'apparition du film épais est abrupte. Des travaux théoriques postérieurs ont démontré que Cahn avait raison en règle générale, mais qu'il existe une exception importante. Pour le modèle spécifique considéré par Cahn (appelé maintenant la théorie de Cahn-Landau), on montre facilement que, lorsqu'elle a lieu très près du point critique, la transition de mouillage peut être une transition continue. Dans ce cas, le film de mouillage s'épaissit graduellement en augmentant la température, jusqu'à diverger à la transition de mouillage. Cette théorie néglige les forces de van der Waals. En pratique, puisque la transition a lieu au voisinage du point critique, les forces de van der Waals sont effectivement négligeables. En termes de forces intermoléculaires, le mouillage complet apparaît naturellement lorsque l'énergie adhésive entre le substrat et le liquide domine l'énergie cohésive du liquide. La théorie de Cahn-Landau présuppose que les interactions intermoléculaires ont une portée comparable aux distances intermoléculaires typiques. Pour des distances plus grandes que ces distances intermoléculaires, la contribution dominante à ces énergies adhésives et cohésives est due aux forces de van der Waals. Entre deux molécules, ces interactions résul-

tent des interactions entre dipôles et dipôles induits portés par les molécules et varient en $(1/r^6)$, où r est la distance entre les deux molécules. Lorsque toutes ces interactions sont intégrées sur les deux demi-espaces délimitant un film de mouillage, cela mène à une interaction effective entre les deux interfaces en (W/l^2) , où l est l'épaisseur du film. W est appelé la constante de Hamaker, et représente donc le bilan net entre forces adhésives et cohésives. Si les forces cohésives dominent, $W > 0$ et l'interaction tend à amincir le film de mouillage ; si les forces adhésives dominent, $W < 0$ et les forces de van der Waals stabilisent le film de mouillage. Ces forces doivent aussi être considérées pour déterminer l'état de mouillage : lorsqu'elles favorisent le mouillage, il n'y a pas de problème. En revanche, si la transition de mouillage a lieu quand les forces de van der Waals ne favorisent pas la formation d'un film épais ($W > 0$), elles inhibent la croissance du film, et mènent à un état de mouillage intermédiaire, dans lequel l'épaisseur du film n'est ni microscopique, ni macroscopique : elle est mésoscopique. Cependant, si pour ce système la constante de Hamaker change de signe à température plus élevée, favorisant la formation d'un film épais, l'épaisseur du film de mouillage diverge, encore une fois de façon continue lorsque la température croît, mais cette fois-ci à partir d'un film mésoscopique. Cette transition partiellement continue est donc très différente de celle trouvée avec la théorie de Cahn-Landau, pour laquelle l'épaisseur du film diverge à partir du film microscopique. En effet, puisque cette dernière a lieu près du point critique, les forces de van der Waals ne sont probablement pas très importantes (en s'approchant du point critique où les deux phases deviennent identiques, la constante de Hamaker s'annule).

TRANSITION DE MOUILLAGE DISCONTINUE

La caractéristique la plus convaincante du caractère discontinu des transitions de phases en général est l'observation d'un retard à la transition : c'est l'origine de l'hystérésis, parfois très importante, qui est observée lors de cycles de température. L'exemple le mieux connu est probablement celui de l'eau surfondue. Lors de nos études de la transition de mouillage, nous avons pu mettre en évidence une métastabilité similaire sur des systèmes diphasiques analogues à celui décrit par Cahn. La figure 2 montre la mesure

par ellipsométrie (encadré 2) de l'épaisseur du film riche en méthanol à la surface supérieure du mélange diphasique méthanol-cyclohexane mesurée au cours de plusieurs cycles de température. A basse température, la phase inférieure ne mouille pas la phase supérieure. Le film mesuré est très mince (film moléculaire). En accroissant la température, on observe une brusque augmentation de l'épaisseur du film : c'est la transition de mouillage. Bien que le méthanol soit plus dense que le cyclohexane, un film riche en méthanol se forme à la surface supérieure du mélange et son

épaisseur est limitée par la gravité. Mais, pour l'ensemble des expériences présentées, cette transition apparaît à des températures un peu différentes, montrant ainsi une métastabilité du film moléculaire. Quant au film épais, une fois qu'il est établi, sa métastabilité est si forte que la température peut être redescendue de 20 °C au-dessous de la transition pendant 15 jours sans que la transition vers le film mince ne soit observée !

Nous avons montré que cette grande différence entre la métastabilité du film épais et celle du film moléculaire peut être comprise en

Encadré 2

LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

La mesure de l'épaisseur des films de mouillage se fait à l'aide d'une technique optique très sensible et non perturbatrice : l'ellipsométrie. Elle consiste à mesurer le changement de polarisation subi par un faisceau lumineux polarisé lorsqu'il se réfléchit sur une surface. Drude, à la fin du siècle dernier, a montré que si l'indice du film qui couvre l'interface est connu, ce qui est le cas pour un film de mouillage de quelques dizaines ou centaines d'angströms, les lois de l'optique permettent de déduire l'épaisseur du film du changement de polarisation mesuré. La sensibilité de l'ellipsométrie est telle que des films d'une épaisseur moléculaire donnent un signal aisément mesurable.

Les angles de contact sont mesurés directement sur les images de gouttes lorsqu'ils sont grands (figure 5). Lorsqu'ils deviennent de l'ordre du degré, la précision devient trop faible et les angles de mouillage sont mesurés par interférométrie. Le bord de la goutte forme un prisme d'angle au sommet égal à l'angle de mouillage. Les franges d'interférence que forment ce prisme éclairé par une source laser sont observées en microscopie par réflexion. De la mesure de l'espacement des franges d'interférences, montrées sur la figure ci-contre, on déduit l'angle de mouillage.

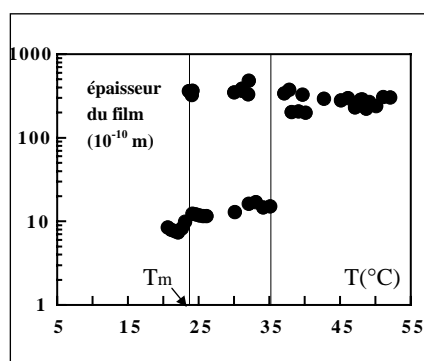
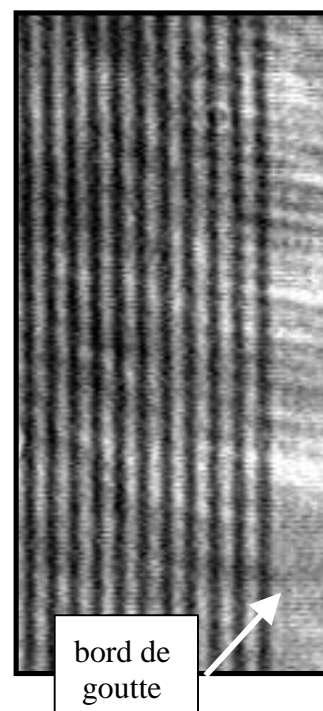


Figure 2 - Épaisseur, mesurée par ellipsométrie (encadré 2) du film riche en méthanol à la surface libre du mélange diphasique méthanol cyclohexane, c'est-à-dire à la surface libre de la phase riche en cyclohexane. L'observation montre un film mince métastable entre les deux limites de températures indiquées par des traits verticaux. La transition vers le film épais est observée dans tout cet intervalle de température et varie donc d'une expérience à l'autre. L'épaisseur du film épais est limitée dans cette expérience par la gravité. En effet, la densité du film en surface est supérieure à la densité du liquide qui le supporte.

traçant le diagramme de phase des états de surface. La figure 3 montre le diagramme de phase du même mélange binaire sur lequel est superposé le diagramme des états de mouillage. La transition de mouillage a lieu en traversant la température $T = T_m$ dans la région diphasique. Cette transition se prolonge dans la région monophasique par une ligne, appelée « ligne de prémouillage ». Théoriquement, lorsque le système traverse cette ligne, par exemple en abaissant la température comme l'indique la flèche de gauche sur la figure 3, un film épais (mésoscopique) de méthanol se forme à la surface libre, bien que la démixtion n'ait pas encore eu lieu en volume : ce sont encore une fois les forces de surface qui mènent à la formation du film, et donc à une démixtion locale. La ligne de prémouillage

sépare donc le diagramme de phases en deux régions, celle où l'adsorption sur le support qui, dans ce cas, est la surface supérieure de la phase riche en cyclohexane, est forte (présence d'un film mésoscopique), de celle où l'adsorption est faible. De façon similaire à la ligne de transition liquide-gaz, la ligne de prémouillage se termine en un point critique à la température critique de prémouillage, T_{cpm} , où les deux états du film ne sont plus distinguables.

Toutefois, expérimentalement, rien n'est observé dans les expériences lors de la traversée de la ligne de prémouillage en mélange monophasique, ou de la ligne $T = T_m$ en mélange diphasique : le film stable devient métastable, c'est-à-dire que le système est dans un minimum d'énergie libre qui n'est plus le minimum absolu, mais dans

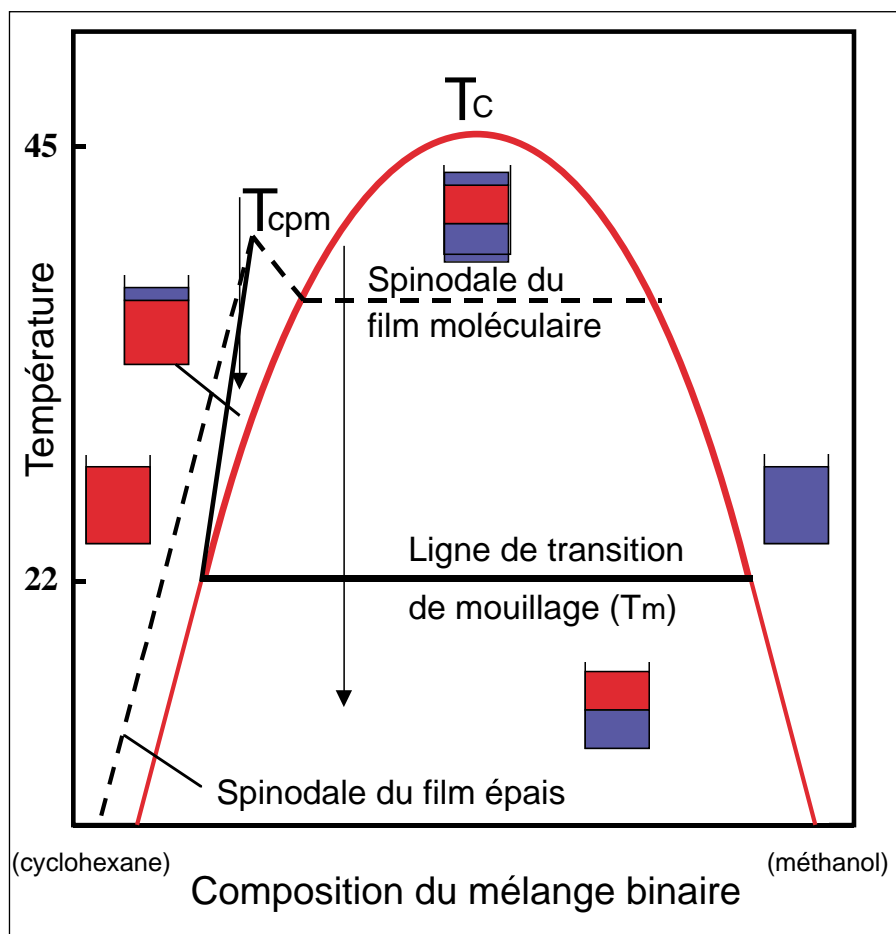


Figure 3 - Diagramme de phase schématisé d'un mélange binaire tel que méthanol-cyclohexane montrant la ligne de séparation de phases (en rouge). Lorsque le point représentatif du mélange (composition et température) est à l'intérieur de cette ligne, le mélange se sépare en deux phases dont les compositions sont données par les deux points de la ligne rouge à la température du mélange : une phase est riche en méthanol, l'autre en cyclohexane. Sur ce diagramme de phase est superposé le diagramme de phase du mouillage sur une surface (qui peut être une paroi ou, dans le cas d'un mélange binaire, l'interface phase supérieure/vapeur). La ligne de transition de mouillage se prolonge dans la région monophasique par la ligne de prémouillage qui se termine au point critique de prémouillage T_{cpm} . Deux spinodales (limites de stabilité) relatives au prémouillage partent de ce point. L'une relative à la limite de métastabilité du film moléculaire pénètre dans la région diphasique tandis que celle relative à la limite de métastabilité du film épais ne rencontre pas la ligne de séparation de phases. Partant d'un film épais dans la région diphasique (mouillage total), le système ne s'approche jamais de cette dernière spinodale en descendant la température (flèche de haut vers le bas au centre du schéma). Cela explique la très grande métastabilité du film épais.

lequel il peut rester pendant des temps très longs. En effet, pour atteindre le minimum absolu, c'est-à-dire l'état d'équilibre thermodynamique stable, le système doit franchir la barrière d'énergie qui sépare ces deux états. A la transition, cette barrière est maximale, et son franchissement nécessite une très grande, donc très rare, fluctuation. Ce n'est qu'en traversant une spinodale relative à cette transition que le film métastable devient instable. En effet, une spinodale est une ligne sur

laquelle la barrière d'énergie séparant l'état métastable de l'état stable s'annule. En gardant notre comparaison avec l'eau surfondue, on sait que celle-ci gèle toujours avant -39°C car, à cette température, on rencontre la spinodale relative à la limite de métastabilité de l'eau liquide. Le diagramme de phases théorique du mouillage montre que deux spinodales partent du point T_{cpm} . Celle relative à la limite de stabilité du film moléculaire rencontre la ligne de coexistence, alors que

celle relative à la limite de stabilité du film macroscopique ne la rencontre pas. La conséquence immédiate pour le mélange méthanol-cyclohexane à coexistence, dont la phase inférieure ne mouille pas la phase supérieure à basse température, est la suivante : en accroissant la température, on traverse la spinodale limite de métastabilité du film moléculaire et la transition vers le film macroscopique est toujours observée. En revanche, dans le cas inverse d'un film macroscopique à haute température et en régime diphasique, en abaissant la température, on ne rencontre jamais la spinodale limite de stabilité du film épais (flèche dans la région diphasique de la figure 3) : le retard à la transition peut devenir si grand que celle-ci n'est pas observée. Le film épais ne peut être alors détruit que par un choc thermique ou mécanique.

QUAND LES FORCES DE VAN DER WAALS SCINDENT LA TRANSITION DE MOUILLAGE EN UNE SUCCESSION DE DEUX TRANSITIONS

Nous avons pu démontrer ces dernières années que le caractère discontinu de la transition de mouillage n'était pas une règle générale : pour la première fois, nous avons observé une transition de mouillage continue, ou critique. Pour obtenir une telle transition, il faut trouver, comme nous allons le montrer, un système pour lequel la constante de Hamaker change de signe en fonction de la température (encadré 1). Nous avons trouvé un tel système en étudiant le mouillage des alcanes sur l'eau, liquides non miscibles, contrairement aux cas examinés par Cahn. La prévision-clé de la théorie que nous avons développée en collaboration avec J. Indekeu, professeur à Leuven en Belgique, est que la transition continue est précédée d'une transition du premier ordre entre un film d'épaisseur moléculaire et un film d'épaisseur mésoscopique.

Nous avons pu observer les deux transitions successives dans le cas

d'une goutte d'hexane déposée sur de l'eau salée. Le résultat pour l'épaisseur en fonction de la température est montré sur la figure 4a. On y voit clairement une transition discontinue accompagnée d'une hystérésis, similaire à celle observée pour le système binaire, suivie d'une divergence continue. Le film, juste après la première transition, a une épaisseur nettement supérieure à la taille d'une molécule mais, bien que dans ce cas la gravité ne s'oppose pas à sa croissance (le liquide le moins dense est posé sur le liquide le plus dense), les gouttes d'alcane déposées sur la surface aqueuse ne s'étalent pas complètement.

L'interprétation de ces expériences et la description théorique (encadré 1) montrent qu'en fait la transition de mouillage habituelle (c'est-à-dire discontinue) se produit. Cependant, le film ne peut pas devenir très épais, car la constante de Hamaker ne le favorise pas : le signe positif de cette constante se traduit par une attraction effective entre les deux faces du film d'alcane à basse température. Mais cette constante s'annule et change de signe à la température dite de « mouillage critique », T_{mc} , ce qui se traduit au-dessus de T_{mc} par une répulsion entre les deux faces du film : ainsi lorsque la température croît, l'épaisseur diverge continûment en atteignant la température T_{mc} . L'état intermédiaire entre les deux transitions correspond donc à un troisième état de mouillage, ni partiel ni complet : lorsqu'une goutte d'hexane est déposée sur de l'eau salée, il y a coexistence entre un film relativement épais et des lentilles. Ce nouvel état a été baptisé « mouillage complet frustré », la frustration étant due aux forces de van der Waals, ou « mouillage pseudo-partiel ».

TRANSITION DE MOUILLAGE TOTALEMENT CONTINUE

Après l'étude précédente, l'une des dernières questions dans le domaine du mouillage qui restait

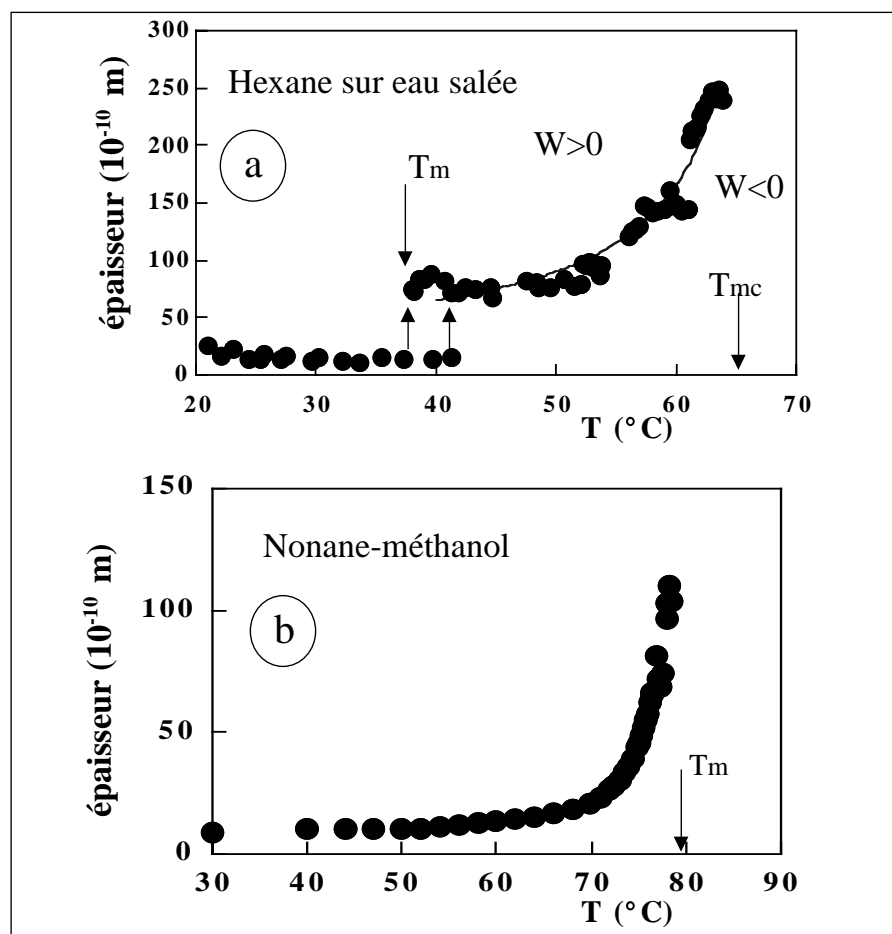


Figure 4 - De haut en bas, épaisseur du film en fonction de la température pour les deux nouveaux types de transitions de mouillage que nous avons observées : transition discontinue suivie d'une transition continue observées dans un système de deux fluides non miscibles, et transition complètement continue observée dans le système binaire nonane/méthanol. a) La première transition, discontinue, est du premier ordre comme le montre la métastabilité du film mince : le saut d'épaisseur du film est observé à des températures légèrement différentes pour deux expériences successives (flèches). La constante d'Hamaker s'annule à la température T_{mc} , température à laquelle est observée la deuxième transition, continue. b) Dans le cas du mélange binaire nonane/méthanol, une seule transition, continue, est observée : l'épaisseur du film diverge à T_m .

posée, et probablement la plus importante, était la suivante : peut-il y avoir, en fonction de la température, une *transition totalement continue* du mouillage partiel au mouillage complet ? Nous avons recherché une telle transition au voisinage du point critique de démixtion dans le cas d'un mélange binaire. En effet, la théorie de Cahn-Landau ne prévoit une telle transition que dans la région critique (encadré 1). Pour trouver un tel système, nous avons étudié une série de mélanges diphasiques méthanol-alcane. La figure 5 montre une goutte de phase riche en méthanol (phase la plus dense) à la surface de

la phase riche en alcane (la moins dense). L'angle de contact est faible pour les alcanes longs, et grand (proche de 180°) pour les alcanes courts. Avec un alcane long, lorsque la température croît, cet angle décroît pour s'annuler (comme prévu par Cahn) au mouillage complet de la phase supérieure riche en alcane par la phase riche en méthanol, tandis qu'il croît jusqu'au séchage complet dans le cas d'un alcane court (figure 1c). Cela résulte du fait que, pour les mélanges avec un alcane long, le méthanol est préféré à la surface libre, tandis qu'avec les alcanes courts, c'est l'alcane qui est préféré. Dans le cas des alcanes

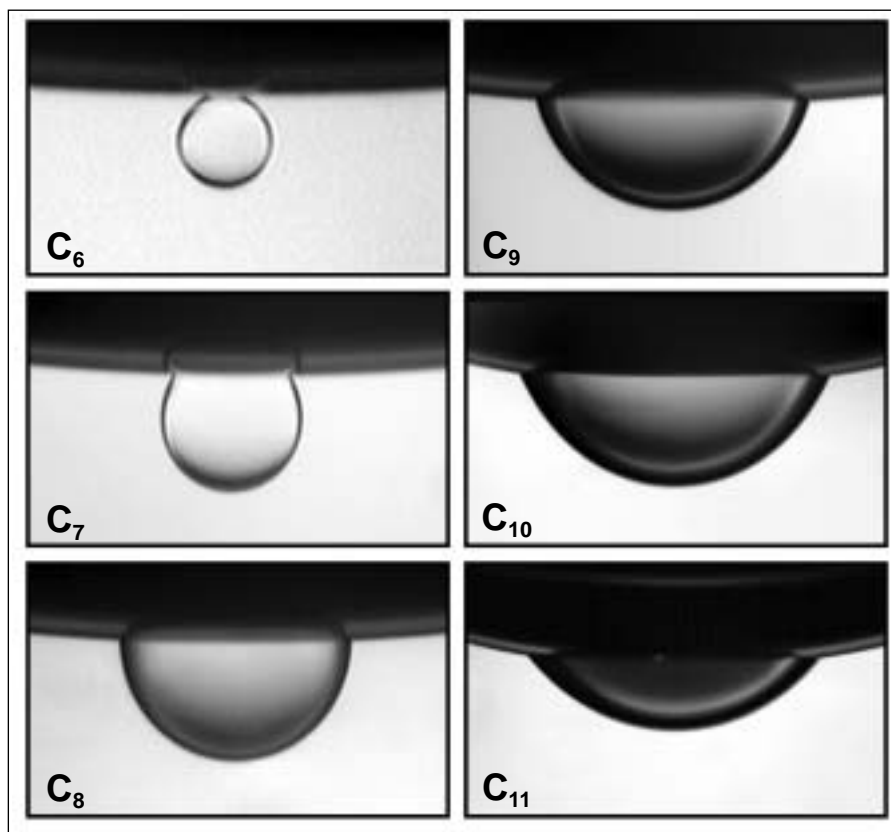


Figure 5 - Mouillage partiel d'une goutte de la phase riche en méthanol à la surface libre de la phase riche en alcane dans un mélange diphasique alcane-méthanol à $T = 20^\circ\text{C}$ et pour différents alcanes, de l'hexane (C_6) à l'undécane (C_{11}). La goutte d'hexane est proche du séchage total tandis que celle d'undécane est proche du mouillage total. Bien que le méthanol soit la phase la plus dense, la capillarité permet de maintenir une goutte de phase riche en méthanol à la surface d'un alcane. A l'approche de la transition de séchage (C_6), l'angle de mouillage croît, la goutte se détache et tombe.

intermédiaires, le mouillage ou le séchage a lieu très près du point critique du mélange. Nous nous sommes alors intéressés à l'évolution de l'angle de contact avec la température et avons pu montrer que pour un alcane long comme l'undécane, le carré de cet angle s'annule comme $(T - T_m)$ jusqu'à T_m (ensuite l'angle de contact est nul puisque la goutte est remplacée par un film épais). L'énergie libre de surface étant proportionnelle à ce carré, sa dérivée par rapport à la température présente une discontinuité en $T = T_m$ et la transition de mouillage est donc du premier ordre. Le résultat est différent dans le cas du nonane, la dérivée est continue en $T = T_m$, ce qui peut être le signe d'une transition continue. Afin de le confirmer, nous avons mesuré par

ellipsométrie (encadré 2) l'épaisseur du film de mouillage loin de la goutte. Comme attendu pour une transition du premier ordre, un saut d'épaisseur à $T \geq T_m$ a bien été trouvé pour l'undécane, tandis que l'épaisseur du film de nonane croît continûment jusqu'à T_m (figure 4b), ce qui confirme l'existence d'une transition continue pour cet alcane.

CONCLUSION

Nous avons donc prouvé l'existence de nouvelles transitions de mouillage, des transitions continues, bien que le consensus au début de ce travail était que de tels systèmes expérimentaux étaient quasi impossibles à réaliser.

L'étude du mouillage des alcanes sur l'eau a été réalisée en collabora-

tion avec l'Institut français du pétrole, car elle pourrait se révéler utile pour l'exploitation des champs pétrolifères. En effet, dans la plupart des roches-réservoirs contenant le pétrole, celui-ci est en contact direct avec un film d'eau qui recouvre la roche. Le taux de récupération du pétrole dépend alors de l'état de mouillage sur l'eau de ce mélange d'alcanes qu'est le pétrole.

Quant à l'observation de la transition complètement continue, elle est très importante pour une raison fondamentale : la compréhension de l'effet des fluctuations thermiques sur les transitions de phases critiques. En effet, les théoriciens montrent que, pour une transition de phase continue donnée, les fluctuations sont négligeables ou importantes selon que la « dimension supérieure critique » du système est inférieure ou supérieure à trois, la dimension de l'espace. Dans le premier cas, une théorie de champ moyen explique parfaitement la transition tandis que, dans le second cas, il faut faire appel au groupe de renormalisation. Pour la transition de mouillage totalement continue et en l'absence de forces de van der Waals (qui sont négligeables dans le domaine expérimental près du point critique), la dimension supérieure critique est exactement égale à trois. Il s'ensuit que les exposants critiques calculés caractérisant cette transition sont non universels, ce qui est totalement inhabituel. C'est le seul système réel présentant une telle caractéristique. Nos résultats expérimentaux sur l'évolution de l'épaisseur du film avec la température sont en bon accord avec la théorie de champ moyen, mais en désaccord très net avec le groupe de renormalisation. Ce désaccord pourrait résulter de ce que les prévisions du groupe de renormalisation ne s'appliquent que trop près de la transition pour être observables. Cependant, un réexamen récent de la théorie montre qu'il pourrait également résulter de ce que certaines fluctuations n'avaient pas été prises en compte dans la théorie.

POUR EN SAVOIR PLUS

Bonn (D.), Kellay (H.), Meunier (J.), « Metastable states and nucleation near first-order wetting transitions », *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 3560, 1994.

Shahidzadeh (N.), Bonn (D.), Ragil (K.), Broseta (D.), Indekeu (J.), Meunier (J.), « Sequence of two wetting transitions induced by tuning the Hamaker constant », *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 3992, 1998.

Ross (D.), Bonn (D.) and Meunier (J.), « Observation of short-range critical wetting », *Nature*, **400**, 737, 1999.

Article proposé par :

Jacques Meunier, tél. 01 44 32 25 14, meunier@physique.ens.fr

Daniel Bonn, tél. 01 44 32 38 02, bonn@physique.ens.fr

Dans cet article sont présentés des travaux expérimentaux auxquels ont participé Emmanuel Bertrand, Hamid Kellay, Karine Ragil, David Ross et Noushine Shahidzadeh.