

Capillarité

Préparation à l'agrégation de l'ENS de Lyon 2020-2021



Préambule

Ce document contient et complète le cours de quatre heures donné sur la capillarité. En cours, nous aborderons en priorité les notions essentielles pour la leçon et le montage faisant explicitement référence à la capillarité. Le reste des notions présentées dans ce document pourra vous servir dans d'autres leçons ou à préparer les écrits.

Pour vous entraîner, vous pouvez essayer de traiter les thèmes que nous n'aurons pas eu le temps de voir en cours. Vous pouvez en outre regarder les sujets :

- épreuve C 2012, dans son intégralité,
- épreuve A 2004, partie B-4,
- épreuve A 1999, partie B,
- épreuve B 2013 de l'agrégation de Chimie.
- physique 2 PC du concours d'entrée à l'ENS de 2008.

La capillarité peut généralement être traitée d'un point de vue mécanique ou d'un point de vue thermodynamique.

J'ai volontairement choisi de présenter principalement l'aspect thermodynamique, car il permet un traitement généralement plus rigoureux, et il est moins traité dans les ouvrages. En contrepartie, de nombreux passages ne peuvent pas être directement récupérés depuis la bibliographie : à vous de vous les approprier, ou de consulter la bibliographie si vous souhaitez une présentation différente et aisée à retrouver.

Prérequis :

- Thermodynamique, en particulier les potentiels thermodynamiques et le potentiel chimique.
- Hydrodynamique : écoulements parfaits, viscosité, équation de Navier-Stokes, nombre de Reynolds.
- Notions de physique des ondes.
- Notions de physique statistique : ensemble microcanonique, champ moyen.

Ce cours est principalement inspiré du cours de P. Lidon qu'il a donné il y a quelques années. Je le remercie pour son poly de l'époque.

Bibliographie

- [1] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, Gouttes, bulles, perles et ondes, Belin (2013).
- [2] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, Thermodynamique, Hermann (2007).
- [3] É. Guyon, J.-P. Hulin et L. Petit, Hydrodynamique physique, CNRS Éditions (2010).
- [4] M. Fruchart, P. Lidon, É. Thibierge, M. Champion et A. Le Diffon, Physique expérimentale, De Boeck (2016).
- [5] J.P. Hulin, L. Petit et É. Guyon., Ce que disent les fluides. Belin - Pour la science, 2005.
- [6] J.L. Barrat et J.P. Hansen, Basic concepts for simple and complex liquids. Cambridge University Press, 2003.
- [7] J. Barthes et B. Portelli, La physique par la pratique. H et K, 2005.
- [8] O. Pouliquen, B. Andreotti et Y. Forterre, Les milieux granulaires, entre fluide et solide. EDP Sciences, 2011.
- [9] J.N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, third edition. Elsevier, 2011.
- [10] P. Oswald, Rhéophysique. Belin - Échelles, 2005.
- [11] F. Gheusi, Énergie potentielle d'un système d'interfaces, BUP 851 (2) p.143, (2003).
- [12] N. Choimet, Thermodynamique PC-PSI, Les nouveaux précis Bréal (2004).
- [13] P.M. Chaikin et T.C. Lubensky, Principles of condensed matter physics. Cambridge University Press, 1995.
- [14] S.A. Safran, Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes. Westview, 2003.

Table des matières

1	Généralités sur la tension superficielle	9
1.1	Définition	9
1.1.1	Constats expérimentaux	9
1.1.2	Définition de la tension superficielle	10
1.1.3	Origine microscopique	10
1.1.4	Quand prendre en compte la tension de surface ?	11
2	Interface entre deux fluides	13
2.1	Loi de Laplace	13
2.1.1	Bulle de gaz en équilibre avec un liquide	13
2.1.2	Généralisation à une interface de forme quelconque	14
2.2	Applications	15
2.2.1	Film liquide et bulles de savon	15
2.3	Métastabilité et nucléation homogène	16
3	Interface triple et mouillage	17
3.1	Ligne triple et mouillage : Généralités	17
3.1.1	Paramètre d'étalement	17
3.2	Loi de Young-Dupré	18
3.2.1	Démonstration	18
3.2.2	Limitations	19
3.2.3	La tension de surface entre deux liquides	19
3.3	Tensiométrie par arrachement	20
3.4	Milieus poreux	21
3.4.1	Condensation capillaire	21
3.4.2	Loi de Darcy	22
4	Compétition entre capillarité et pesanteur	25
4.1	Gouttes dans le champ de pesanteur	25
4.1.1	Longueur capillaire et nombre de Bond	25
4.1.2	Forme de gouttes larges	25
4.1.3	Tensiométrie par analyse de forme	26
4.2	Forme du ménisque	28
4.3	Ascension capillaire	29
5	Aspects microscopiques	31
5.1	Modèle de Ginzburg-Landau	31
5.1.1	Modèle de gaz sur réseau	31
5.1.2	Théorie de Landau de la transition liquide-gaz	33
5.1.3	Profil d'interface et tension de surface	35

5.2	Tensioactifs	36
5.2.1	Molécules amphiphiles et micelles	37
5.2.2	Agrégation micellaire	37
5.3	Mouillages spéciaux	39
5.3.1	Modèle de Wenzel	39
5.3.2	Modèle de Cassie-Baxter	40

Chapitre 1

Généralités sur la tension superficielle

La capillarité est l'étude des phénomènes impliquant des interfaces entre plusieurs phases. Nous définissons ici la tension de surface, grandeur caractéristique des effets interfaciaux, et en étudions quelques premières conséquences.

1.1 Définition

1.1.1 Constats expérimentaux

Biblio : [1] Chapitre 1, [2] Chapitre 3 - Complément A-2

Considérons un film de liquide supporté par un cadre rectangulaire métallique dont un des côtés est mobile : on constate qu'il faut appliquer une force pour étendre l'aire du film liquide sur la FIGURE 1.1 à gauche. Son aire tend à être réduite si ce côté est laissé libre.

Par ailleurs, si on considère un film de liquide supporté par un cadre rectangulaire dont deux côtés (B et D) sont reliés par un fil à coudre alors lorsque l'on perce un des films, le fil s'étire de façon à minimiser l'aire du film liquide sur la FIGURE 1.1 à droite.



FIGURE 1.1 – À gauche, force de tension superficielle sur un barreau mobile. À droite, fil tendu par les forces de tension superficielle.

On observe également que des surfaces fluides telles que la surface de l'eau ou une bulle sont des surfaces très lisses et régulières jusqu'à l'échelle moléculaire.

Ces deux expériences simples montrent que pour un système multiphasique, la présence d'interfaces représente un coût en énergie qu'il convient de minimiser. Plus une interface est étendue, plus elle est défavorable énergétiquement.

En l'absence d'autre force, cela explique la forme adoptée par une interface entre deux phases : par exemple, une goutte d'eau dans de l'air prend une forme sphérique pour minimiser l'aire de contact.



L'aire des interfaces entre plusieurs phases tend à être minimisée en raison de son coût énergétique.

1.1.2 Définition de la tension superficielle

Donnons une définition thermodynamique de la tension de surface. Pour augmenter infinitésimalement de dA l'aire de l'interface du système constitué de l'ensemble des deux phases en présence, il faut lui fournir de manière réversible un travail $W_{\text{rev}} = \gamma dA$. Ainsi, pour un système avec une interface, l'aire A de l'interface devient une nouvelle variable interneⁱ et la première identité thermodynamique s'écrit $dU = TdS - PdV + \mu dN + \gamma dA$.



On définit la tension de surface comme la dérivée de la fonction d'état caractéristique $U(S, V, N, A)$ par rapport à l'aire de l'interface :

$$\gamma = \left. \frac{\partial U}{\partial A} \right|_{S, V, N} \quad (1.1)$$

Cette formulation est cependant peu commode : expérimentalement, il est rare que l'on contrôle l'entropie du système. Pour changer les paramètres d'état utilisés pour décrire le système sans perdre d'information, il faut changer la fonction d'état employée via une transformation de Legendre. La température est généralement un paramètre d'état plus approprié : dans ce cas, on emploiera l'énergie libre $F(T, V, N, A) = U(S, V, N, A) - TS$ comme fonction d'état. Il est également parfois plus intéressant de prendre la pression comme paramètre d'état plutôt que le volume : dans ce cas, on utilisera l'enthalpie libre $G(T, P, N, A) = U(S, V, N, A) + PV - TS$.



On obtient alors des définitions équivalentes de la tension de surface, plus commodes en pratique :

$$\gamma = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{T, V, N} = \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{T, P, N} \quad (1.2)$$

γ est appelée tension superficielle et s'interprète comme une **énergie par unité de surface**. Elle s'exprime donc en J.m^{-2} . γ peut être aussi interprété comme une force linéique qui s'exprime en N.m^{-1} . On verra par la suite que ces deux visions permettent d'appréhender de façons un peu différentes les phénomènes, avec des avantages et des inconvénients.

1.1.3 Origine microscopique

Biblio : [1] Chapitre 1, [2] Chapitre 1

Si la thermodynamique nous permet de quantifier le coût énergétique de la formation d'une interface, elle ne nous renseigne aucunement sur l'origine de ce coût.

Au sein d'une phase, de multiples interactions existent entre les différents constituants (liaisons covalentes, interactions de Van der Waals, liaisons hydrogènes...) et assurent sa cohésion. Dans deux phases différentes, la nature et l'intensité de ces interactions changent. Dès lors, comme illustré FIGURE 1.2, une molécule placée à l'interface entre deux phases n'aura pas les mêmes interactions qu'une molécule située dans le volume : cette distinction entre volume et surface est à l'origine de la tension de surface.

Il en est de même si on considère une interface entre deux fluides non miscibles : les molécules à l'interface ont des interactions défavorables avec celles de l'autre fluide.

i. Si on impose pas une forme à l'interface alors l'aire et le volume sont deux paramètres indépendants.

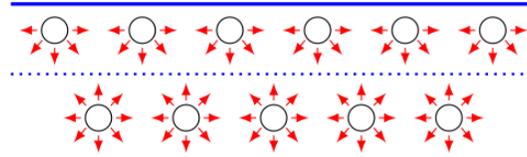


FIGURE 1.2 – Origine physique de la tension de surface. Les molécules à la surface ont un "manque" d'interactions de la part du fluide au-dessus par rapport au molécule en volume.

Ordres de grandeurs

On peut alors obtenir un ordre de grandeur de la tension de surface pour une interface liquide-gaz. Notons a la taille d'une molécule, U l'énergie de cohésion par particule dans le liquide et considérons que la cohésion du gaz est négligeable. Amener une molécule à l'interface augmentera l'aire de cette dernière de a^2 et fera perdre une énergie de cohésion de l'ordre de U : dès lors $\gamma \sim U/a^2$. Pour estimer U , on peut considérer qu'à l'ébullition, l'agitation thermique compense la cohésion $U \sim k_B T_{\text{eb}}$. On peut ainsi estimer $\gamma \sim \frac{k_B T_{\text{eb}}}{a^2}$. Dans le cas de l'eau, en prenant une température d'ébullition à 373 K et une taille de particule de $a \sim 2.10^{-10}$ m, on trouve $\gamma \sim 0.1 \text{ N.m}^{-1}$ qui se compare de façon acceptable à la valeur tabulée à 20°C : $\gamma_{\text{tab}} = 72.75 \text{ mN.m}^{-1}$.

La tension de surface dépend donc de :

- la nature des phases : si c'est un gaz, la nature du gaz ainsi que sa pression influent peu dans une certaine limite ;
- la température : γ diminue généralement lorsque la température augmente ;
- la présence d'impuretés dans une des phasesⁱⁱ.

Quelques valeurs de tensions superficielles de l'interface gaz/liquide :

- Huile, éthanol $U \approx 40 \text{ meV}$ (liaisons de Van der Waals), $a \approx 0.3 \text{ nm}$: $\gamma \approx 20 \text{ mJ/m}^2$;
- Eau : $\gamma \approx 70 \text{ mJ/m}^2$ (liaisons hydrogène) ;
- Sels fondus : $\gamma \approx 120 \text{ mJ/m}^2$ (liaisons ioniques) ;
- Mercure/étain liquide : $\gamma \approx 500 \text{ mJ/m}^2$ (liaisons métalliques) ;

Nous ne nous intéresserons dans ce cours qu'au cas d'interfaces avec un fluide isotrope. Pour des solides ou des cristaux liquides, par exemple, la tension de surface dépend de l'orientation de l'interface par rapport aux axes des phases considérées. Des explications plus détaillées sur l'origine microscopique de la tension de surface sont fournies dans l'article : A. Marchand, J.H.Weijs, J.H. Snoeijer et B. Andreotti, *Why is surface tension a force parallel to the interface ?*. Am.J.Phys., **79**, 999 (2011).

1.1.4 Quand prendre en compte la tension de surface ?

La tension de surface n'a pas toujours son rôle à jouer dans les problèmes de physique et bien souvent on néglige ce phénomène. Néanmoins dans certaines situations la tension de surface se manifeste de façon importante notamment lorsque les propriétés de surfaces dominent la physique du problème comme dans les cas suivants :

- si les termes surfaciques sont prépondérants devant les termes volumiques : cela revient à se placer à des échelles de longueur petites. On peut citer comme exemple les milieux poreux ou dans les films minces.
- si le système comporte un nombre important d'interfaces. On peut citer comme exemples les émulsions ou les mousses.

ii. La présence de sel augmente légèrement la tension de surface dans l'eau.

Chapitre 2

Interface entre deux fluides

La tension de surface caractérise le coût en énergie pour modifier l'aire d'une interface. Or, donner une courbure à une interface modifie sa surface : c'est ce que l'on va étudier dans ce paragraphe.

2.1 Loi de Laplace

2.1.1 Bulle de gaz en équilibre avec un liquide

Biblio : [1] Chapitre 1, [3] Chapitre 1, [2] Chapitre 5 - Complément A, [5] Partie 3.

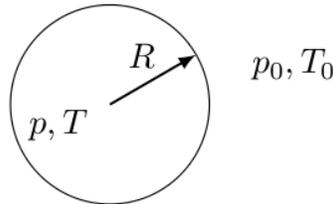


FIGURE 2.1 – Bulle de gaz en équilibre au sein d'un liquide. Le liquide est à température et pression constante. La pression à l'intérieur de la bulle est plus importante à cause de la tension de surface.

Considérons la situation de la FIGURE 2.1 où une bulle sphérique de rayon R d'un fluide (1), de température T , de pression P , est immergée dans un autre fluide (2) de température constante T_0 et de pression constante P_0 . Le système est considéré comme fermé : cela suppose soit que l'interface ne laisse pas passer les molécules, hypothèse absurde dans notre situation mais raisonnable pour le cas d'une bulle de savon (on n'oubliera alors pas qu'une bulle est constituée de deux interfaces liquide/gaz), soit que l'échelle de temps sur laquelle les équilibres mécaniques et thermiques s'établissent est petite devant celle de l'équilibre osmotique, ce qui est raisonnable¹.

Le choix d'une bulle sphérique n'est pas anodin : on sait qu'il s'agit de la forme qui minimise l'aire à volume donné, il s'agit donc de la forme d'équilibre de la goutte. On cherche alors quelle est la pression dans le gaz à rayon R donné. On travaille en contact avec un thermostat à T_0 et un barostat à P_0 : les paramètres d'état sont la température T de la bulle, sa pression P , et son rayon R (qui pilote à la fois le volume et la surface), et le potentiel thermodynamique adapté à la situation est l'enthalpie libre :

$$G^*(U, R; T_0, P_0) = U - T_0 S + P_0 V \quad (2.1)$$

i. L'hypothèse d'équilibre mécanique est bien vérifiée, car les équilibres mécaniques ne s'établissent pas par des processus diffusifs. L'hypothèse d'équilibre thermique rapide est acceptable, mais tout juste, le coefficient de diffusion thermique de l'eau ayant à peine un ordre de grandeur de plus que le coefficient d'autodiffusion. On atteint là un problème assez récurrent : nous cherchons à décrire des phénomènes hors équilibre avec une approche thermodynamique, adaptée aux situations d'équilibre.

Pour exprimer la différentielle de G^* , on écrit :

$$dG^* = dU + P_0 dV - T_0 dS = (T - T_0) dS + (P_0 - P) dV + \gamma dA \quad (2.2)$$

car

$$dU = T dS - P dV + \gamma dA \quad (2.3)$$

Pour une bulle sphérique, le volume V et l'aire A sont reliés :

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{et} \quad A = 4\pi R^2 \quad (2.4)$$

D'où :

$$dV = 4\pi R^2 dR \quad \text{et} \quad dA = 8\pi R dR \quad (2.5)$$

Ainsi :

$$dG^* = (T - T_0) dS + 4\pi R^2 \left(P_0 - P + \frac{2\gamma}{R} \right) dR \quad (2.6)$$

À l'équilibre, G^* est minimal par rapport aux deux variables internes indépendantes S et R .

On a donc :

$$T = T_0 \quad \text{et} \quad P = P_0 + \frac{2\gamma}{r} \quad (2.7)$$



L'équilibre impose donc l'équilibre thermique avec l'extérieur d'une part, mais également une égalité sur les pressions, qui porte le nom de **loi de Laplace**.

La tension superficielle tend à minimiser la surface de la bulle, donc son rayon. S'il y a équilibre mécanique de la bulle, il faut une surpression pour s'y opposer.

On note $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$ la surpression au sein de la bulle de gaz. Quelques ordres de grandeur :

- goutte d'aérosol : $r = 1 \mu\text{m}$: $\Delta P = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$;
- bulle de taille macroscopique : $r = 1 \text{ cm}$: $\Delta P = 10^1 \text{ Pa} = 0.1 \text{ mbar}$.

Nous avons ici choisi une bulle sphérique, mais rien ne l'impose *a priori*. Cependant, en l'**absence d'autres contraintes**, la surface tend à être minimisée par rapport au volume, et la sphère satisfait à cette contrainte.

2.1.2 Généralisation à une interface de forme quelconque

Biblio : [1] Chapitre 1, [6] Chapitre III.

Définissons tout d'abord les rayons de courbure en un point M d'une surface. On prend l'intersection de la surface avec deux plans Π_1 et Π_2 orthogonaux passant par M . On obtient alors deux courbes : on appelle rayons de courbure les rayons R_1 et R_2 des cercles tangents en M à ces courbes, tracés FIGURE 2.2. Les valeurs de R_1 et R_2 dépendent du choix des plans, mais on peut trouver une combinaison indépendante de ce choix : la courbure moyenne :

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (2.8)$$

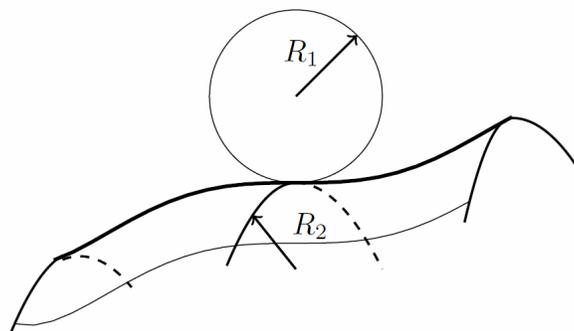


FIGURE 2.2 – Les rayons de courbure R_1 et R_2 en un point d'une surface bidimensionnelle dans un espace tridimensionnel sont les rayons des cercles osculateurs à ce point dans deux plans orthogonaux.

De façon similaire à ce que l'on a fait pour la bulle sphérique au paragraphe précédent, pour une interface de géométrie quelconque, on montre que la discontinuité de pression quand on traverse une interface courbée est donnée par :



$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = P_{\text{ext}} + \gamma C \quad (2.9)$$

Notons que les rayons de courbures sont des grandeurs algébriques : la surpression se situe du côté concave de l'interface, c'est-à-dire vers l'intérieur de la courbure.

En outre, on n'oubliera pas que dans le cas général, ce sont des grandeurs locales, qui varient avec le point de la surface considéré. L'équilibre mécanique de la goutte implique que la courbure soit homogène de façon à ce qu'il n'y ait pas de gradient de pression en son sein.

Considérons enfin deux cas particuliers. Pour une interface plane, $R_1, R_2 \rightarrow \infty$ donc il n'y a pas de discontinuité de pression au passage de l'interface. Pour une sphère de rayon R , $R_1 = R_2 = R$ et l'on retrouve la loi du paragraphe précédent.

2.2 Applications

2.2.1 Film liquide et bulles de savon

Un **tensioactif** est une molécule qui a deux parties d'affinités différentes : une partie hydrophile qui se mélange à l'eau, et une partie hydrophobe, en général une longue chaîne alkyle, qui ne s'y mélange pas. Un exemple est proposé FIGURE 2.3 à gauche. On y reviendra plus en détail dans le dernier chapitre.

Un film de savon, schématisé FIGURE 2.3 à droite, est constitué d'une fine épaisseur d'eau entourée de molécules tensioactives, qui retiennent l'eau et assurent ainsi sa relative stabilité. L'épaisseur du film est de l'ordre du μm .

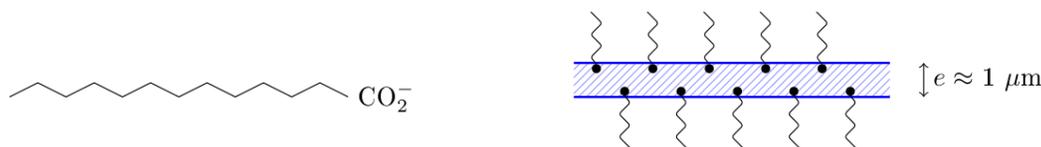


FIGURE 2.3 – (Gauche) Exemple de molécule tensioactive. (Droite) Schéma d'une film de savon.

Il y a deux interfaces eau/air avec la même courbure donc la surpression au sein d'une bulle de savon est :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} + \frac{2\gamma}{R} = \frac{4\gamma}{R} \quad (2.10)$$



Si on met deux bulles de savon en contact, la pression dans la plus petite est plus élevée que dans la grande : un écoulement apparaît donc de la petite vers la grande : la petite bulle de savon se vide dans la grande.

Un phénomène similaire, appelé **mûrissement d'Ostwald**, contribue au vieillissement des mousses et des émulsions : on observe une augmentation de la taille moyenne des bulles ou des gouttelettes au cours du temps. Bloquer, ou du moins limiter, le mûrissement est un enjeu dans les industries pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire... qui emploient de tels systèmes.

Biblio : [1] Chapitre 1, [6] Chapitre III, [5] Partie 3.

2.3 Métastabilité et nucléation homogène

Dans de nombreux cas de transitions de phase du premier ordre, il est possible d'observer des phases métastables. Dans ce cas, on peut observer sur des durées conséquentes une phase dont la thermodynamique prédit qu'elle n'est pas la plus stable. Ceci est en général dû à une barrière d'énergie que le système ne peut franchir avec l'énergie dont il dispose. Dans de multiples cas, la tension de surface est responsable de ces retards à la transition. C'est ce que l'on observe pour la transition liquide-gaz. La conservation d'une phase liquide dans le domaine de stabilité du gaz est appelé *surchauffe*. On peut par exemple conserver de l'eau liquide à pression atmosphérique à des températures supérieures à 100°Cⁱⁱ. En laboratoire, dans des conditions expérimentales très soigneuses, il a été possible de conserver de l'eau liquide à des températures atteignant 300°C à pression atmosphérique.

Les chambres à bulles reposent sur le même principe : on place un liquide métastable dans une enceinte, et le passage de particules suffit à fournir l'énergie nécessaire à la nucléation. Le phénomène inverse, la conservation d'une phase gazeuse métastable dans le domaine de stabilité du liquide, est appelé *surcondensation* : c'est ce que l'on utilise dans les chambres à brouillard, dont le principe est symétrique de celui des chambres à bulles.

Pour la transition solide-liquide, il est possible de conserver une phase liquide dans le domaine de stabilité du solide : il s'agit de *surfusion*. C'est par exemple ce que l'on observe lors de pluies verglaçantes, où de l'eau reste liquide à pression atmosphérique malgré une température inférieure à 0°C : on parle alors de *surfusion*. Il est en revanche difficile d'obtenir une phase solide métastable dans le domaine du liquide, pour des raisons que nous verrons par la suite.

En TP, il est assez aisé d'observer des surfusions. En refroidissant lentement un tube à essai propre et sans aspérité contenant de l'eau distillée dans un bain de glace, on peut obtenir de l'eau liquide à température négative. Il est également possible d'observer la surfusion de la benzophénone, ou encore de l'étain.

Un exercice de TD propose d'étudier la nucléation homogène.

ii. C'est l'origine de quelques accidents avec de l'eau sortant du micro-onde : l'augmentation de température s'y faisant de façon homogène, il n'y a que peu de convection, et pour peu que le récipient soit suffisamment lisse pour ne pas générer de nucléation hétérogène, l'eau peut être mise en surchauffe. Dès qu'elle reçoit suffisamment d'énergie, par un choc du récipient par exemple, elle se met à bouillir avec les projections agréables que l'on peut imaginer.

Chapitre 3

Interface triple et mouillage

3.1 Ligne triple et mouillage : Généralités

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide : il fait intervenir trois interfaces : liquide/gaz, liquide/solide et gaz/solide. Cette question intervient dans de nombreux domaines de la vie quotidienne ou de l'industrie :

- industrie automobile (vitres, pneumatiques)
- industrie pétrolière (mouillage des roches poreuses, récupération assistée du pétrole)
- industrie chimique (peintures, encres, colorants)
- industrie du bâtiment (hydrofugation du béton)
- physique des sols (imbibition)
- industrie cosmétique...

3.1.1 Paramètre d'étalement

Biblio : [1] Chapitre 1, [3] Chapitre 1.

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat, solide ou liquide. Cet étalement donne lieu à une ligne de contact entre trois phases : le liquide déposé, le substrat, et le gaz environnant. Cette ligne est appelée ligne triple. L'angle θ_E entre les interfaces liquide-gaz et solide-liquide est appelé angle de contact au niveau de la ligne triple, comme représenté FIGURE 3.1. Le mouillage résulte de la compétition entre les affinités relatives des trois phases les unes pour les autres, décrites par les tensions de surface entre solide et gaz γ_{SG} , entre solide et liquide γ_{SL} et entre liquide et gaz, γ . On appelle paramètre d'étalement S la différence d'énergie surfacique entre le substrat sec et le substrat mouillé :

$$S = E_{\text{sec}} - E_{\text{mouillé}} = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (3.1)$$

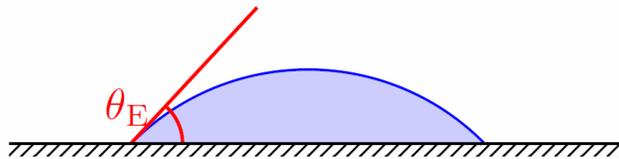


FIGURE 3.1 – Une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide s'étale plus ou moins selon les affinités relatives des phases en présence. Si la goutte ne s'étale pas complètement, elle forme une calotte sphérique dont l'angle à la base est appelé angle de contact θ_E .

On distingue alors deux cas :

- $S > 0$: l'énergie surfacique est abaissée en recouvrant le substrat avec le liquide : le liquide s'étale complètement en un film, dont l'épaisseur résulte de la compétition entre la capillarité et les forces d'interaction à l'échelle moléculaire. On parle de mouillage total.
- $S < 0$: le liquide ne s'étale pas entièrement mais forme une calotte sphérique, faisant un angle de contact θ_E avec le substratⁱ. On est dans une situation de mouillage partiel. On distingue alors un liquide plutôt mouillant, pour lequel $\theta_E \leq \frac{\pi}{2}$, et un liquide plutôt non mouillant, pour lequel $\theta_E \geq \frac{\pi}{2}$.

Lorsque les énergies de liaisons chimiques au sein du solide sont covalentes, ioniques ou métalliques, elles sont de l'ordre de l'eV et la tension de surface est alors $\gamma_{SV} \approx 10^3$ mN/m. La plupart des liquides auront tendance à facilement mouiller sur ces surfaces. Cependant, elles sont facilement contaminées par des impuretés de l'environnement.

Lorsque les énergies sont de type Van der Waals (polymères par exemple), γ_{SV} est beaucoup plus petit et le mouillage est alors partiel.

3.2 Loi de Young-Dupré

Biblio : [3] Chapitre 1, [1] Chapitre 1 [9] Chapitre 19.

3.2.1 Démonstration

Jusque là, nous avons considéré la tension de surface comme une énergie surfacique. On peut aussi la considérer comme une force linéique s'exerçant sur la ligne triple.

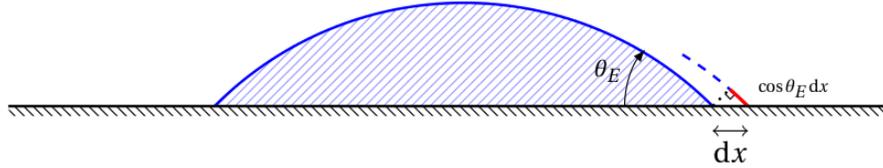


FIGURE 3.2 – Démonstration de la loi de Young-Dupré. Au niveau de la ligne triple, les tensions de surfaces des différentes interfaces sont en compétition.

Si la goutte s'étale, l'interface se déplace de dx (voir FIGURE 3.2), la variation d'aire des différentes interfaces est :

$$\begin{aligned} d\mathcal{A}_{SG} &= -dxdl \\ d\mathcal{A}_{SL} &= dxdl \\ d\mathcal{A}_{LG} &= \cos \theta_E dxdl \end{aligned}$$

D'où :

$$dE_p = \gamma_{SG}(-dxdl) + \gamma_{SL}(dxdl) + \gamma(\cos \theta_E dxdl) \quad (3.2)$$

La condition d'équilibre s'écrit $dE_p = 0$ donc :

$$-\gamma_{SG} + \gamma_{SL} + \gamma \cos \theta_E = 0 \quad (3.3)$$

i. Le cas $\theta_E = 0$ correspond en fait à la situation de mouillage total, comme nous le verrons par la suite.

On obtient ainsi la loi de Young-Dupré.

$$\cos \theta_E = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (3.4)$$



Elle montre que l'angle de contact résulte de la compétition entre les affinités des différentes phases en présence. Expérimentalement, cette relation permet, ayant mesuré deux des tensions superficielles et l'angle de contact, d'obtenir la troisième tension de surface. C'est une méthode commode pour obtenir les tensions de surface avec les phases solides car elles sont souvent très faibles et par conséquent difficiles à mesurer directement.

On peut alors réécrire le paramètre d'étalement :

$$S = \gamma(\cos \theta_E - 1) \quad (3.5)$$

On constate que l'angle de contact ne peut être défini que dans le cas d'un mouillage partiel, pour lequel $S < 0$.

3.2.2 Limitations

Lorsque l'on pose une goutte sur une surface quelconque, l'angle de contact θ_E observé est souvent différent de celui prévu par la loi de Young-Dupré. En effet, celle-ci n'est valable que sur une surface idéale, sans impureté (défauts chimiques) ni rugosité (défauts physiques). Nous verrons plus tard des modèles permettant de prendre ces défauts en compte.

Sur une surface non-idéale, l'angle de contact n'est pas unique. Si l'on injecte du liquide dans la goutte, l'angle de contact θ augmente progressivement, et la ligne triple reste immobile jusqu'à ce que θ atteigne l'angle d'avancée θ_A , supérieur à l'angle θ_E prédit par la relation de Young-Dupré. A contrario, si l'on aspire du liquide, la ligne triple ne commence à reculer que quand θ atteint l'angle de reculée θ_R inférieur à θ_E . On parle d'hystérésis de la ligne triple.

Cette hystérèse est due à l'ancrage de la ligne triple sur les défauts du substrat. Lorsque la ligne triple rencontre un défaut, elle se déforme (pour s'y accrocher si le défaut est une zone très mouillable, ou pour l'éviter si c'est une zone peu mouillable) puis finit par s'en arracher, ce qui dissipe de l'énergie.

Une bonne surface pour l'étude du mouillage donnera un faible hystérésis, c'est-à-dire que la différence entre les angles d'avancée et de reculée $\theta_A - \theta_R$ sera faible. Obtenir de telles surfaces nécessite un traitement particulier et de grandes précautions de manipulation.

3.2.3 La tension de surface entre deux liquides

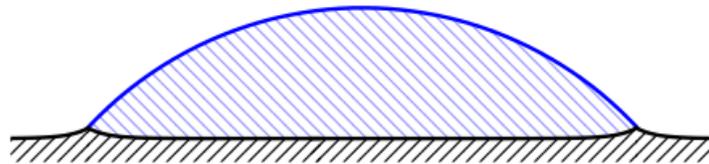


FIGURE 3.3 – Déformation du substrat ou du liquide sur lequel est posé la goutte.

Les forces en présence lors de l'étalement d'une goutte sur un substrat ou sur un autre liquide déforme légèrement celui-ci comme sur la FIGURE 3.3. Cette déformation entraîne nécessairement une modification de la loi de Young-Dupré qu'il est difficile de généraliser.

3.3 Tensionométrie par arrachement

Biblio : [3] Chapitre 1, [1] Chapitre 2 .

Lorsque l'on tente de retirer un objet d'un fluide qui le mouille, le fluide se déforme pour accompagner l'objet et exerce une force sur celui-ci, liée à la tension de surface. La mesure de tension de surface à partir de la force d'arrachement est appelée méthode de Wilhelmy.

Pour mesurer cette force, on attache un objet (une plaque carrée pour la balance d'arrachement, un anneau toroïdal pour la méthode de du Nouy) à un dynamomètre, puis on le plonge dans le liquide à étudier. En abaissant lentement et sans à-coup (pour éviter d'avoir une force en dynamique) le récipient contenant le liquide, on observe que la force mesurée par le dynamomètre augmente, passe par un maximum puis diminue après l'arrachement de l'objet.

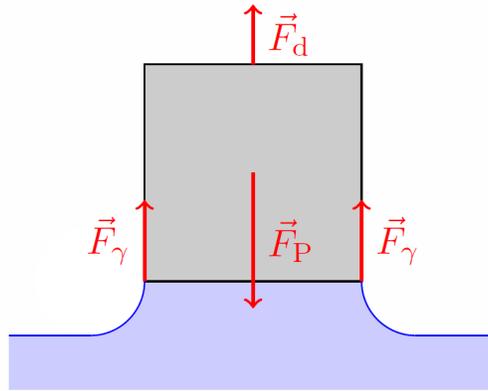


FIGURE 3.4 – Une plaque en surface d'un liquide est soumise à son propre poids et aux forces capillaires, verticales à la limite d'arrachement.

Effectuons un bilan des forces appliquées à l'obstacle plongé dans le fluide, compensées par le rappel élastique F_d exercé par le dynamomètre. L'objet est soumis à son poids F_P , à la poussée d'Archimède F_A , et à la traction exercée par la ligne triple $F_\gamma = p\gamma \cos \theta$ où p est le périmètre de la ligne tripleⁱⁱ et θ l'angle de contact . Lorsque la force capillaire est alignée avec la verticale, situation représentée FIGURE 3.4, la force mesurée par le dynamomètre est maximaleⁱⁱⁱ : à ce moment là, l'obstacle ne plonge plus dans le liquide, donc la poussée d'Archimède est nulle, et l'angle de contact est nul également. On a donc

$$F_{\max} = p\gamma + F_P \quad (3.6)$$

Expérimentalement on fait une tare en posant suspendant l'anneau ou la lame sans le liquide (on mesure le poids). La mesure de F_{\max} permet de remonter à γ .

Cette méthode est relativement simple à mettre en œuvre et fournit des résultats d'une précision acceptable.

Un biais est introduit par la contribution à la force mesurée du poids de fluide soulevé par l'obstacle : il est possible d'ajouter des corrections à la formule proposée, dépendant de la géométrie de l'objet. Néanmoins, en TP, votre principale source d'écart aux valeurs tabulées proviendra de la pollution des fluides par des impuretés.

ii. On pensera que parfois il y a deux lignes triples à prendre en compte.

iii. Pour être exact, la force passe par un maximum légèrement avant l'arrachement. En effet, l'épaisseur du film de liquide étant non nulle, il peut encore se recourber légèrement vers l'intérieur avant l'arrachement. La force qu'il convient de mesurer est bien la force maximale.

3.4 Milieux poreux

3.4.1 Condensation capillaire

Biblio : [3] Chapitre 1, [1] Chapitre 1 [6] Chapitre 6.

Considérons le cas d'un milieu poreux entouré d'une phase gazeuse à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante, c'est-à-dire dans des conditions défavorables à la liquéfaction. Il est néanmoins possible de former une phase liquide à l'intérieur des pores si le liquide est plutôt mouillant : en effet, il sera alors plus favorable de recouvrir les parois solides des pores avec du liquide plutôt que de les laisser en contact avec le gaz.

Pour rendre compte plus quantitativement de ce phénomène, considérons une fente, de largeur h et de longueur L dans un solide, en contact avec une phase gazeuse, considérée comme un réservoir de température T_0 , de pression P_0 et de potentiel chimique $\mu_0(T_0, P_0)$. On s'intéresse à l'évolution d'une phase liquide confinée dans la fente^{iv}. Le potentiel thermodynamique adapté au problème est à nouveau Ω^* .

Nous supposons en outre une séparation des échelles de temps : les équilibres mécaniques (forme, courbure, pression) au niveau de l'interface et l'équilibre thermique sont considérés comme très rapides par rapport aux équilibres osmotiques. Dès lors, le ménisque conserve à toute instant la forme d'une portion de cylindre, les lois de Young-Dupré $\gamma \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$ et de Laplace $P = P_0 - \frac{2\gamma}{r}$ (signe "-" car le liquide est en dépression par rapport au gaz) sont valables, et la température T du liquide est égale à celle du gaz. On note r le rayon de courbure et θ l'angle de contact de l'interface : on a $h = r \sin \theta$.

En notant x la position du ménisque dans la fente, et en négligeant le volume occupé par le ménisque, on a (en considérant qu'il y a bien deux interfaces avec la paroi, de part et d'autre de la fente) :

$$d\Omega^* = \frac{2\gamma}{r} h L dx + \left[\mu_\ell \left(T_0, P_0 - \frac{2\gamma}{r} \right) - \mu_0(T_0, P_0) \right] \rho h L dx + 2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) L dx \quad (3.7)$$

Considérons le gaz comme étant parfait : en notant $P_{\text{sat}}(T_0)$ la pression de vapeur saturante, on a :

$$\mu_0(T_0, P_0) = \mu_0(T_0, P_{\text{sat}}(T_0)) - k_B T_0 \ln \frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{P_0} \quad (3.8)$$

Développons par ailleurs au premier ordre le potentiel chimique du liquide autour de la pression du gaz :

$$\mu_\ell \left(T_0, P_0 - \frac{2\gamma}{r} \right) \simeq \mu_\ell(T_0, P_0) - \frac{2\gamma}{\rho r} \quad (3.9)$$

En supposant la pression P_0 proche de la pression de vapeur saturante, on peut développer le potentiel chimique $\mu_\ell(T_0, P_0)$ du liquide à interface plane autour de la pression de vapeur saturante :

$$\mu_\ell(T_0, P_0) \simeq \mu_\ell(T_0, P_{\text{sat}}(T_0)) + \frac{P_0 - P_{\text{sat}}(T_0)}{\rho} \quad (3.10)$$

Par définition de la pression de vapeur saturante $\mu_\ell(T_0, P_{\text{sat}}(T_0)) = \mu_0(T_0, P_{\text{sat}}(T_0))$ et donc :

$$\mu_\ell \left(T_0, P_0 - \frac{2\gamma}{r} \right) \simeq \mu_0(T_0, P_0) + k_B T_0 \ln \frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{P_0} + \frac{P_0 - P_{\text{sat}}(T_0)}{\rho} - \frac{2\gamma}{\rho r} \quad (3.11)$$

iv. On s'intéresse donc au problème de la stabilité d'une phase liquide déjà condensée. Le problème de la condensation se traite de façon similaire mais la géométrie est différente : le liquide commence par se condenser aux parois, formant une sorte de gaine intérieure, jusqu'à ce que les films de part et d'autre de la paroi se rejoignent (modèle de Cohan). Le phénomène est qualitativement le même, mais la géométrie modifie un peu les résultats, ce qui induit une hystérèse.

On a $P_0 - P_{\text{sat}}(T_0) \leq P_0 = k_B T_0 \rho_{\text{gaz}}$. Or comme $\rho_{\text{gaz}} \ll \rho$ alors on peut négliger le terme $\frac{P_0 - P_{\text{sat}}(T_0)}{\rho}$ par rapport au terme $k_B T_0 \ln \frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{P_0}$ donc :

$$\mu_\ell \left(T_0, P_0 - \frac{2\gamma}{r} \right) - \mu_0(T_0, P_0) \simeq k_B T_0 \ln \frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{P_0} - \frac{2\gamma}{\rho r} \quad (3.12)$$

La différentielle du potentiel s'écrit alors :

$$d\Omega^* = \left[2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + k_B T_0 h \rho \ln \frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{P_0} \right] L dx \quad (3.13)$$

Le potentiel étant décroissant au cours de l'évolution, la fente ne se remplit d'eau que pour $dx > 0$, c'est-à-dire $\frac{\partial \Omega^*}{\partial x} < 0$, soit encore ^a :

$$h < h_c = \frac{2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})}{k_B T_0 \rho \ln \frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{P_0}} \quad (3.14)$$



Ainsi, il est possible d'avoir condensation à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante si l'on a un liquide mouillant est favorable, c'est-à-dire $\gamma_{SL} < \gamma_{SG}$: dans ce cas, la fente se remplit d'eau.

^a. Cette équation fait penser à celle que l'on a trouvé avec la relation de Kelvin : c'est normal, il s'agit plus ou moins du même problème, mais vu sous un angle différent. Ici, la courbure de l'interface est imposée par le mouillage, ce qui modifie la pression de coexistence liquide-gaz.

La grandeur $\frac{P_{\text{sat}}(T_0)}{P_0}$ définit l'humidité relative de la phase gazeuse. Pour une humidité de 50%, en considérant un angle de contact faible, la taille critique de pore pour avoir condensation capillaire de l'eau à température ambiante vaut $h_c = 1.5$ nm.

3.4.2 Loi de Darcy

Biblio : [10] Chapitre 3.

Comme nous venons de le voir, pour un écoulement de Poiseuille, le débit volumique est proportionnel au gradient de pression, ce correspond à une loi de transport linéaire. On peut effectuer une analogie électrocinétique, où le débit équivaut à l'intensité et le gradient de pression à la tension.

Dans le cas de l'écoulement de Poiseuille plan, on a

$$\|\nabla P\| = \frac{24\eta}{e^3 w} Q = R_h Q \quad (3.15)$$



où R_h est appelée résistance hydrodynamique et dépend des propriétés géométriques du canal considéré ainsi que de la viscosité du fluide, à laquelle elle est toujours proportionnelle. Dans le cas de l'écoulement de Poiseuille cylindrique, $R_h = \frac{8\eta}{\pi r^4}$.

Dans un milieu poreux, les écoulements se font en parallèle dans de nombreux canaux micrométriques (voire nanométriques). En appliquant une loi de composition de résistances hydrodynamiques en parallèle, on obtient la loi de Darcy pour un milieu poreux soumis à un gradient de pression :

$$Q = \left(\sum_i \frac{1}{R_h} \right) \|\nabla P\| \quad (3.16)$$

En supposant les écoulements homogènes, on en tire une loi locale entre la vitesse et le gradient de pression

$$\mathbf{v} = -\frac{k}{\eta} \nabla P \quad (3.17)$$

où k désigne la perméabilité du milieu, homogène à une surface, et qui décrit l'organisation microscopique des canaux d'écoulement. Divers modèles théoriques (55) existent pour relier la perméabilité aux caractéristiques géométriques du milieu poreux.

Récupération du pétrole : Un des moteurs majeurs de la recherche actuelle sur les écoulements dans les milieux poreux est la récupération assistée de pétrole, ou récupération tertiaire. Le pétrole est emprisonné dans des roches poreuses et son extraction se fait en trois étapes. La récupération primaire se produit simplement en forant un puits jusqu'aux roches : le pétrole jaillit alors spontanément jusqu'à équilibrage de la pression. Il est ainsi possible de récupérer environ 10% du pétrole. Ensuite, on injecte de l'eau sous pression dans la roche afin de poursuivre l'extraction : il s'agit de la récupération secondaire permettant une extraction de 30% de la ressource disponible. Cependant, l'eau n'envahit pas uniformément la roche. Étant moins visqueuse que le pétrole, le front d'invasion se déstabilise et forme des doigts^v, finissant par percoler à travers le poreux, et la tension de surface eau/pétrole étant élevée, le pétrole reste piégé à l'extérieur du canal d'écoulement de l'eau. Il faut alors passer à la récupération tertiaire, en injectant un fluide, idéalement aussi visqueux que le pétrole et ayant une faible tension de surface.

v. Instabilité de Saffman-Taylor

Chapitre 4

Compétition entre capillarité et pesanteur

De nombreux phénomènes mettent en jeu une compétition entre la capillarité et la pesanteur dont nous ne nous sommes pas préoccupés jusqu'ici. Les effets de la gravitation étant volumiques, on s'attend à ce qu'ils deviennent dominants par rapport à la capillarité à de grandes échelles de longueur. Nous nous intéressons à cette compétition dans ce paragraphe.

4.1 Gouttes dans le champ de pesanteur

4.1.1 Longueur capillaire et nombre de Bond

Biblio : [3] Chapitre 1, [1] Chapitre 2.

Considérons une goutte posée sur un substrat, dans une situation de mouillage partiel. Les effets surfaciques tendent à lui donner une forme de calotte sphérique, de rayon R imposé par les tensions superficielles entre les phases en contact. Le gain en énergie surfacique est d'ordre $\delta E_s \sim \gamma R^2$. Néanmoins, adopter une telle forme élève le centre de gravité de la goutte, ce qui représente un coût en énergie de pesanteur $\delta E_p \sim \rho V_{\text{goutte}} g R \sim \rho g R^4$.



On définit le nombre de Bond comme le rapport de la contribution volumique de la gravité et de la contribution surfacique de tension de surface :

$$\text{Bo} = \frac{\rho g R^2}{\gamma} = \left(\frac{R}{\ell_c} \right)^2 \quad (4.1)$$



Le nombre de Bond fait apparaître une longueur caractéristique :

$$\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (4.2)$$

appelée longueur capillaire. Il s'agit de l'échelle de transition entre les régimes dominés par la capillarité et par la gravité, comme nous l'avons déjà vu au paragraphe sur les ondes de surface. Pour l'eau à température ambiante, la longueur capillaire vaut $\ell_c \simeq 2.7$ mm.

4.1.2 Forme de gouttes larges

Biblio : [1] Chapitre 2.

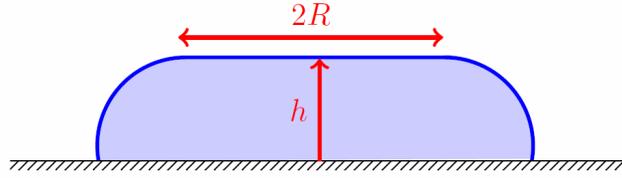


FIGURE 4.1 – Une goutte large devant la longueur capillaire adopte dans le champ de pesanteur une forme de galette aplatie, de rayon R et d'épaisseur h . Nous avons ici exagéré la dimension des zones recourbées en périphérie de la goutte.

Des gouttes de taille petite devant la longueur capillaire ℓ_c ont une forme de calotte sphérique, de façon à minimiser la surface de l'interface liquide-gaz, et nous avons vu que leur courbure est déterminée par la compétition entre les différentes tensions au niveau de la ligne triple.

Des gouttes de grande taille devant la longueur capillaire ont une forme de galette aplatie au centre, d'épaisseur h sensiblement constante, comme représenté FIGURE 4.1. Essayons d'estimer cette épaisseur, dans la limite de gouttes de rayon R grand devant ℓ_c . Dans ce cas, le volume du ménisque est négligeable. Le volume de la goutte vaut alors $V \simeq \pi R^2 h$ et la surface de ses deux interfaces, $A \simeq \pi R^2$. On considère que la goutte est à volume constant : le potentiel adapté est alors $F^* = U - T_0 S$ où T_0 est la température du gaz environnant. Sa différentielle pour une transformation à volume constant s'écritⁱ :

$$dF^* = (T - T_0)dS + (\gamma + \gamma_{SL} - \gamma_{SG})dA + \rho V g \frac{dh}{2} \quad (4.3)$$

$$= (T - T_0)dS + (\gamma + \gamma_{SL} - \gamma_{SG})2\pi R dh + \rho \pi R^2 h g \frac{dh}{2} \quad (4.4)$$

Comme précédemment la contrainte de volume constant impose que $\frac{2dR}{R} = -\frac{dh}{h}$ donc :

$$dF^* = (T - T_0)dS + \pi R^2 \left[\frac{\gamma_{SG} - \gamma - \gamma_{SL}}{h} + \frac{\rho g h}{2} \right] dh \quad (4.5)$$

La minimisation du potentiel nous donne d'une part, sans surprise, que la température d'équilibre de la goutte est T_0 , et d'autre part, que l'épaisseur d'équilibre est donnée par :

$$h_{\text{eq}} = \sqrt{\frac{2(\gamma_{SG} - \gamma - \gamma_{SL})}{\rho g}} \quad (4.6)$$



qu'on peut réécrire sous la forme^a

$$h_{\text{eq}} = 2\ell_c \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.7)$$

^a. En utilisant la loi de Young-Dupré et la relation $1 - \cos \theta = 2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$

Comme attendu, h tend vers zéro dans une situation de mouillage total ($\theta = 0$) : dans ce cas, un film mince apparaît dont l'étude nécessite une prise en compte plus fine des interactions entre le fluide et la paroi.

4.1.3 Tensiométrie par analyse de forme

Biblio : [1] Chapitre 2.

ⁱ. On n'oubliera pas que dans l'énergie de pesanteur, c'est l'élévation du centre de masse de la goutte qui compte, d'où le facteur $\frac{1}{2}$.

Méthode de la goutte sessile

En observant la forme d'une grosse goutte posée sur une surface, il est possible de mesurer la tension de surface liquide/gaz γ en analysant sa forme. Si l'on mesure l'angle de contact θ et la hauteur de la goutte en son centre h , la relation (4.7) permet d'obtenir la tension de surface.

Méthode de la goutte pendante

On laisse pendre une goutte à partir d'un fin tube capillaire comme illustré FIGURE 4.2. La forme théorique $r(z)$ prise par la goutte est obtenue en minimisant l'énergie totale de la goutte. Elle satisfait à l'équationⁱⁱ :

$$\gamma \left[-\frac{r''}{(1+r'^2)^{3/2}} + \frac{1}{r\sqrt{1+r'^2}} \right] = \rho g z \quad (4.8)$$

Cette équation peut être résolue numériquement, puis adaptée à la forme observée expérimentalement en prenant la tension de surface comme paramètre d'ajustement.

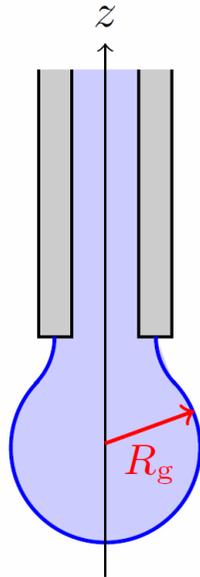


FIGURE 4.2 – Forme d'une goutte pendante au bout d'un capillaire. L'analyse de sa forme permet de mesurer la tension de surface.

Stalagmométrie

Une goutte pendante se détache quand son poids excède la force capillaire qui la retient au niveau de la ligne triple, c'est-à-dire $2\pi R\gamma = \rho g V_g$ où V_g est le volume de la goutte. Quand elle chute, la goutte reprend une forme sphérique de rayon R_g . Si R est le rayon intérieur du tube capillaire, on obtient ainsi la loi de Tate :

$$R_g = \left(\frac{3}{2} \ell_c^2 R \right)^{1/3} \quad (4.9)$$

Cependant, lors du décrochage, la goutte s'étire et un pincement apparaît : le fluide au-dessus du pincement reste attaché au capillaire, et seule une fraction αV_g de la goutte pendante choit. La valeur de α se situe

ii. On l'obtient de façon similaire à ce que l'on a fait précédemment, mais en ajoutant une énergie de pesanteur et sans contrainte de volume.

généralement autour de 0.6 et dépend du rapport $\frac{R}{R_g}$. La loi de Tate devient :

$$R_g = \left(\frac{3}{2\alpha(R/R_g)} \ell_c^2 R \right)^{1/3} \quad (4.10)$$

Le coefficient α est tabulé dans certaines conditions, permettant ainsi la mesure de la tension de surface à partir du poids d'une goutte tombante. Cela rend discutable la méthode pour la détermination absolue d'une tension de surface. Elle peut néanmoins être employée pour une mesure comparative si l'on dispose d'un fluide étalon, de tension de surface connue.

4.2 Forme du ménisque

Biblio : [3] Chapitre 1, [1] Chapitre 2.

On s'intéresse à la forme que prend l'interface liquide-gaz près d'une paroi solide mouillée par le liquide comme sur la FIGURE 4.3. D'une part, le mouillage favorable tend à faire monter le liquide le long de la paroi, mais cela augmente l'énergie de pesanteur du système.

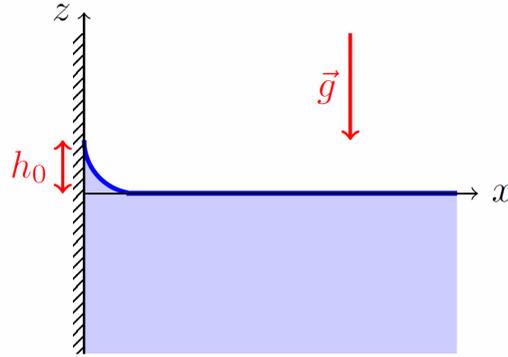


FIGURE 4.3 – Du fait de la compétition entre les différentes tensions de surface, la ligne triple d'un fluide plutôt mouillant (respectivement plutôt non mouillant) s'élève (respectivement s'abaisse) d'une hauteur h_0 le long d'une paroi solide.

Raisonnons en termes de pression. À l'équilibre, le fluide au repos et il ne doit donc pas y avoir de gradient de pression selon x , donc $P(x, 0) = P(x \rightarrow \infty, 0) = P_0$. La relation de l'hydrostatique nous donne $P(x, 0) = P(x, z_0(x)) + \rho g z_0(x)$, et nous utilisons la loi de Laplace pour exprimer $P(x, z_0(x))$. Le rayon de courbure dans la direction y est infini, et dans la direction x , en notant $z_0(x)$ l'altitude de la surface libre, il vaut

$$R(x) = \frac{(1 + z_0'^2)^{3/2}}{z_0''} \quad (4.11)$$

L'équilibre des pressions donne donc finalement :

$$\rho g z_0 = \gamma \frac{z_0''}{(1 + z_0'^2)^{3/2}} \quad \text{soit} \quad z_0 = \ell_c^2 \frac{z_0''}{(1 + z_0'^2)^{3/2}} \quad (4.12)$$

En multipliant par z_0' de part et d'autre et en intégrant cela permet d'obtenir :

$$z_0^2 = -\frac{2\ell_c^2}{\sqrt{1 + z_0'^2}} + C_1 \quad (4.13)$$

avec C_1 une constante. On la détermine en disant que loin de la paroi l'interface redevient plane donc $z_0(x \rightarrow \infty) = 0$ et $z_0'(x \rightarrow \infty) = 0$ donc $K = 2\ell_c^2$.

Ceci permet de déduire le profil du ménisque qui est donné par l'équation différentielle non linéaire :

$$z_0^2 = 2\ell_c^2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + z_0'^2}} \right) \quad (4.14)$$



La loi de Young-Dupré impose l'angle de contact θ_E à la paroi, donc $z_0'(0) = -\frac{1}{\tan \theta_E}$. On en tire donc la hauteur d'ascension le long de la paroi :

$$h_0 = \ell_c \sqrt{2(1 - \sin \theta_E)} \quad (4.15)$$

Il est également possible d'obtenir l'expression du profil du ménisque loin de la paroi, c'est-à-dire pour $z_0 \ll \ell_c$. En réécrivant l'équation du profil du ménisque selon :

$$1 + z_0'^2 = \left(1 - \frac{z_0^2}{2\ell_c^2} \right)^2 \quad (4.16)$$

En développant au deuxième ordre en $\frac{z_0}{\ell_c}$, et en considérant que la hauteur de l'interface diminue en s'éloignant de la paroi, on obtient

$$z_0' + \frac{z_0}{\ell_c} \simeq 0 \quad (4.17)$$

Cette équation admet une solution exponentiellement décroissante. Et donc pour $z_0 \ll \ell_c$ on a :



$$z_0(x) \simeq z_0(0) e^{-\frac{x}{\ell_c}} \quad (4.18)$$

Les perturbations de la surface décroissent donc exponentiellement à grande distance.

Mentionnons enfin le cas de mouillage total où $\theta_E = 0$. Cette condition paraît impossible à satisfaire géométriquement, tout en gardant une hauteur d'ascension finie. Dans ce cas, au delà d'une hauteur de l'ordre de h_0 , un film nanométrique de fluide s'élève pour recouvrir la paroi. La description de ce film nécessite la prise en compte des détails microscopiques des interactions entre le fluide et la paroi.

4.3 Ascension capillaire

Biblio : [3] Chapitre 1, [1] Chapitre 2.

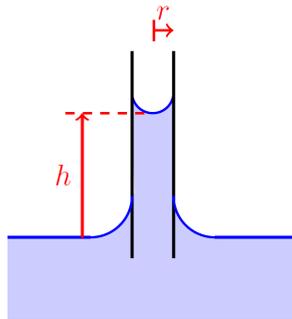


FIGURE 4.4 – Ascension d'un fluide plutôt mouillant dans un tube capillaire de rayon r . Du fait de la compétition entre les différentes tensions de surface, le fluide s'élève à une hauteur h au-dessus de la surface libre.

Nous avons vu précédemment sur la loi de Washburn que le mouillage permettait à un liquide d’envahir un tube capillaire. Nous allons maintenant considérer l’effet de la pesanteur sur l’ascension capillaire. Intéressons-nous donc au liquide à l’intérieur d’un tube cylindrique de rayon r plongeant dans un réservoir de liquide à température T_0 et à pression P_0 comme représenté sur la FIGURE 4.4. Le potentiel thermodynamique adapté est G^* , et nous considérons que l’équilibre thermique et l’équilibre mécanique au niveau du ménisque sont réalisés. Dans ces conditions, la différentielle du potentiel s’exprime, si h est la hauteur dont le fluide s’est élevé (plus précisément, h désigne la hauteur du bas du ménisque par rapport au niveau du fluide dans le réservoir, loin du tube capillaire) :

$$dG^* = \rho g \pi r^2 h \frac{dh}{2} + (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) 2\pi r dh \quad (4.19)$$

Le premier terme traduit l’augmentation d’énergie potentielle de pesanteur du fluideⁱⁱⁱ et le second, le changement d’énergie surfacique lié au mouillage. Notons que nous avons ici négligé la contribution du ménisque au poids de la colonne : cette approximation est valable si la hauteur de montée est grande devant la hauteur du ménisque. Nous avons vu précédemment que cette dernière est de l’ordre de la longueur capillaire : il faut donc avoir $r \leq \ell_c$. Il s’agit de la définition d’un tube capillaire. Cette condition est en fait très peu restrictive dans la mesure où le ménisque reste confiné à proximité de la paroi : son volume n’augmente donc quasiment pas quand $r > \ell_c$.

La minimisation du potentiel à l’équilibre fournit la hauteur maximale d’ascension du fluide



$$h_J = \frac{2(\gamma_{SL} - \gamma_{SG})}{\rho g r} = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (4.20)$$

Il s’agit de la **loi de Jurin**. On constate que plus le tube capillaire est large, plus la hauteur d’ascension est faible

La mesure de hauteur d’ascension capillaire est une manière de mesurer la tension de surface. Cependant, l’angle de contact est mal connu pour les raisons évoquées précédemment : on le suppose généralement faible pour ne pas se préoccuper du terme en $\cos \theta$ qu’on égale à 1, mais cela entache la mesure d’une erreur systématique. De plus, l’hystérésis de l’angle de contact, lié à l’ancrage de la ligne triple aux défauts du capillaire, peut causer une montée plus faible que celle prévue par la loi de Jurin. Pour limiter cet effet, il convient de nettoyer soigneusement les capillaires, et de travailler en laissant redescendre le ménisque : de la sorte, la pesanteur aide la ligne triple à se décrocher des défauts.

Dans un capillaire de quelques centaines de microns, la hauteur d’ascension de l’eau est de l’ordre de quelques centimètres. Dès lors, l’ascension capillaire permet d’expliquer la montée de la sève dans de petites plantes. Elle ne suffit néanmoins pas, comme on l’entend parfois dire, pour expliquer la montée de la sève dans les arbres : pour cette dernière, un mécanisme supplémentaire intervient, l’évapotranspiration^{iv}. En parlant d’ascension, nous évoquons implicitement le cas d’un liquide plutôt mouillant, pour lequel $\theta_E \neq \frac{\pi}{2}$ et $h_J > 0$. Il ne s’agit pas néanmoins d’une hypothèse dans nos calculs, qui s’appliquent aussi au cas d’un liquide plutôt non-mouillant : dans ce cas, $h_J < 0$ et le ménisque s’abaisse dans le capillaire.

iii. Le facteur 2 vient du fait que l’on regarde l’élévation du centre de gravité de la colonne de fluide, et nous supposons le réservoir de fluide suffisamment large pour que l’abaissement de son niveau soit négligeable.

iv. L’évaporation de l’eau au niveau des feuilles, en sortie de vaisseaux capillaires, induit une forte courbure des ménisques, ce qui met le fluide en forte dépression et engendre ainsi un écoulement ascendant.

Chapitre 5

Aspects microscopiques

Dans ce paragraphe, nous nous penchons sur quelques aspects microscopiques liés aux interfaces, plus anecdotiques mais qui peut servir pour les oraux ou les écrits.

5.1 Modèle de Ginzburg-Landau

Biblio : [6] Chapitre 2 et 7, [13] Chapitre 4, [14] Chapitre 2.

5.1.1 Modèle de gaz sur réseau

On considère un modèle de gaz sur réseau où N particules se répartissent sur M sites, en contact avec un thermostat à température T_0 et un réservoir de particules de potentiel chimique μ_0 . Pour chaque site i , on note n_i l'occupation du site, valant 1 si le site est occupé et 0 s'il est vacant. On interdit l'occupation multiple d'un site et on ne considère que des interactions entre plus proches voisins, avec une énergie $-\epsilon$. L'énergie du système s'écrit alors :

$$E = -\epsilon \sum_{(i,j)} n_i n_j \quad (5.1)$$

où la somme porte sur les couples de plus proches voisins. Si le système comporte N particules, le nombre de configurations accessibles au système s'écrit $\Omega = \binom{M}{N}$. L'entropie du système à l'équilibre est donnée par la relation de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \left[\frac{M!}{N!(M-N)!} \right] \quad (5.2)$$

À la limite thermodynamique, on considère M , N et $\Omega = \binom{M}{N}$ grands en conservant la densité moyenne $n = \frac{N}{M}$ constanteⁱ et supposée homogène. La formule de Stirling nous permet alors d'estimer l'entropie par :

$$S = -Mk_B [n \ln n + (1-n) \ln(1-n)] \quad (5.3)$$

Pour calculer l'énergie du système, nous faisons une approximation de champ moyen. Écrivons $n_i = n + \delta n_i$ et supposons $\delta n_i \ll n$: à l'ordre 1, l'énergie s'écrit :

$$E \simeq -\epsilon \sum_{(i,j)} (n^2 + \delta n_i n + \delta n_j n) \quad (5.4)$$

i. Nous ne traitons pas les choses de façon très rigoureuse ici, car nous mélangeons une approche de physique statistique avec de la thermodynamique. La formule de Boltzmann pour l'entropie est valable dans l'ensemble microcanonique, et nous travaillons ici dans l'ensemble grand canonique. Passant in fine à la limite thermodynamique, les résultats resteront valables, mais on peut les obtenir rigoureusement en calculant la fonction de partition grand canonique du système.

L'énergie moyenne du système est alors donnée par :

$$\langle E \rangle = -\epsilon \sum_{(i,j)} (n^2 + \langle \delta n_i \rangle n + \langle \delta n_j \rangle n) = -\epsilon \frac{Mz}{2} n^2 = \mu_{CM} M n \quad (5.5)$$

avec z la coordonnée du réseau. Les interactions agissent donc comme un potentiel extérieur homogène $\mu_{CM} = -\epsilon \frac{zn}{2}$ appliqué en chaque site et dû au champ moyen. En champ moyen, le potentiel thermodynamique adapté par site s'écrit donc :

$$\omega^*(\langle E \rangle, n; T_0, \mu_0) = \frac{\langle E \rangle - T_0 S - \mu_0 N}{M} = -\frac{\epsilon z}{2} n^2 + k_B T_0 [n \ln n + (1-n) \ln(1-n)] - \mu_0 n \quad (5.6)$$

Ce potentiel décrit une transition de phase avec point critique. Les densités d'équilibre satisfont à

$$\frac{\partial \omega^*}{\partial n} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2n - 1 = \tanh\left(\frac{\epsilon z n + \mu_0}{2k_B T_0}\right) \quad (5.7)$$

Il s'agit d'une relation dite d'autocohérence.

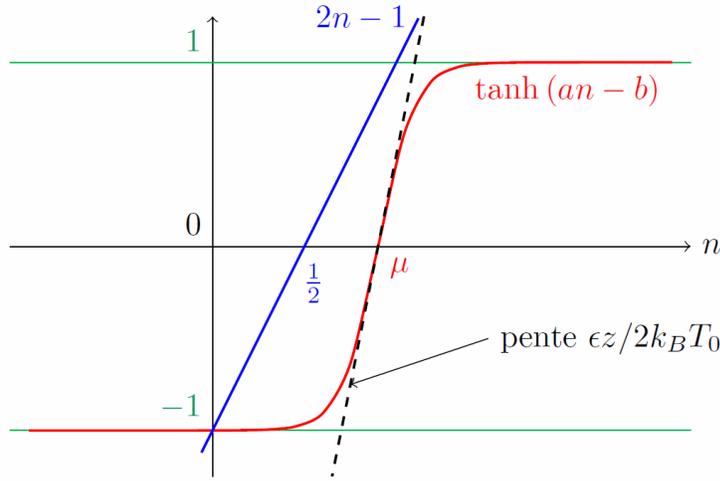


FIGURE 5.1 – Représentation des fonctions impliquées dans l'équation d'autocohérence (5.7). Les intersections des deux courbes correspondent aux extrema du grand potentiel.

On peut discuter graphiquement le comportement du système : les extrema du potentiel correspondent aux intersections des courbes tracées FIGURE 5.1, en gardant en mémoire le fait que n doit rester compris entre 0 et 1 par définition. Plusieurs situations se présentent alors :

- Si $\mu > 0$ ou $\mu < -\epsilon z$, il n'existe qu'une densité d'équilibre, respectivement supérieure (phase liquide) ou inférieure (phase gazeuse) à $1/2$.
- Pour μ compris entre ces deux valeurs et différent de $-\frac{\epsilon z}{2}$, il y a, à nouveau, deux possibilités :
 - ▷ si la température est suffisamment élevée, il n'y a qu'une seule phase d'équilibre, liquide si $\mu > -\frac{\epsilon z}{2}$ ou gazeuse sinon.
 - ▷ si la température est suffisamment basse, le potentiel admet deux minima et un maximum. Les deux minima ne sont pas de même profondeur : si $\mu > -\frac{\epsilon z}{2}$, la phase d'équilibre est le liquide mais une phase gazeuse peut être métastable, et inversement dans le cas contraire.
- Le cas $\mu = -\frac{\epsilon z}{2} = \mu_c$ est particulier. Si $T > \frac{\epsilon z}{4k_B} = T_c$, il n'existe qu'une phase d'équilibre correspondant à $n = \frac{1}{2} = n_c$. Sinon, le grand potentiel admet deux minima $n = n_c \pm \eta$, symétriques par rapport à n_c et de profondeurs égales. Il y a alors coexistence entre les phases liquide et gaz. Ces conditions correspondent au point critique, où la transition devient de second ordreⁱⁱ. Le diagramme de phase du gaz sur réseauⁱⁱⁱ est résumé FIGURE 5.2.

ii. On peut s'assurer que $\partial_n^2 \omega^*(n_c, \mu_c, T_c) = 0$ et $\partial_n^3 \omega^*(n_c, \mu_c, T_c) = 0$. Au point critique, n_c est une racine triple.

iii. On remarquera la ressemblance de ce diagramme avec celui du modèle d'Ising en présence d'un champ extérieur. Cela

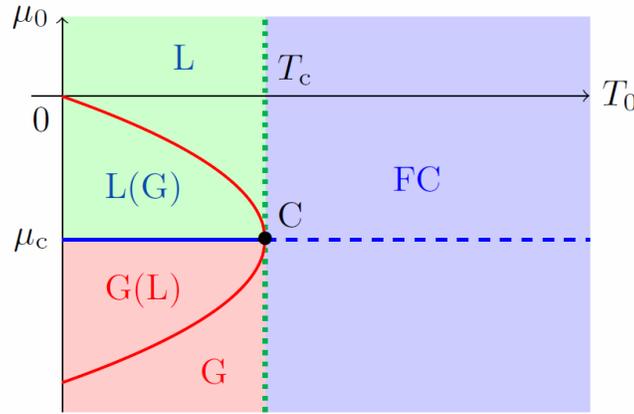


FIGURE 5.2 – Diagramme de phase du modèle de gaz sur réseau. C : point critique, G : zone de stabilité exclusive du gaz, $G(L)$: zone de stabilité du gaz avec liquide métastable, L : zone de stabilité exclusive du liquide, $L(G)$: zone de stabilité du liquide avec gaz métastable, FC : fluide critique.

5.1.2 Théorie de Landau de la transition liquide-gaz

Généralités sur la théorie de Landau

La théorie de Landau vise à donner une description qualitative la plus simple possible des transitions de phase. Pour ce faire, on effectue un développement du potentiel thermodynamique Ψ adapté à la situation en puissances du paramètre d'ordre m autour du point critique^{iv} :

$$\Psi(T, m) = \Psi_0(T) + \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{a_k(T)}{k} m^k \quad (5.8)$$

L'ordre 1 peut être absorbé si au lieu du paramètre d'ordre, on utilise son écart au point critique $\eta = m - m_c$. Il faut ensuite limiter au maximum le développement : pour ce faire, on élimine les termes ne respectant pas les symétries de la phase la plus symétrique et on s'arrête à l'ordre le plus bas permettant de rendre compte des propriétés de la transition étudiée. Le terme d'ordre le plus haut doit être pair et avec un coefficient positif, de façon à ce que $\Psi \rightarrow +\infty$ pour $m \rightarrow +\infty$. On considère un maximum de coefficients a_k comme indépendants de T , et on prend une dépendance linéaire $\alpha_k(T - T_c)$ pour les coefficients restants. On peut alors rechercher les valeurs du paramètre d'ordre minimisant le potentiel selon la température considérée et obtenir les valeurs des divers exposants critiques.

Cas du modèle de gaz sur réseau

Reprenons le potentiel (5.6) obtenu pour le modèle de gaz sur réseau et développons-le autour du point critique ($n_c = \frac{1}{2}$, $\mu_c = \frac{c_z}{2}$, $k_B T_c = \frac{c_z}{4}$), la densité étant ici le paramètre d'ordre. En poussant le développement à l'ordre 4, on obtient :

$$\omega^*(n = n_c + \delta n; T_0 = T_c + \delta T; \mu_0 = m_c + \delta \mu) = \omega_c^* - \delta \mu \delta n + 2k_B \delta T (\delta n)^2 + 32k_B T_0 (\delta n)^4 + \mathcal{O}(\delta n)^6 \quad (5.9)$$

n'a rien de surprenant car en champ moyen, le modèle d'Ising en champ extérieur dans l'ensemble canonique est équivalent au modèle de gaz sur réseau dans l'ensemble grand canonique. Le passage de l'un à l'autre se fait en remplaçant les nombres d'occupation $n_i \in \{0, 1\}$ par $S_i = 2n_i - 1 \in \{-1, 1\}$.

iv. Pas trop près cependant, la théorie de Landau reposant sur des arguments de champ moyen qui ne sont plus valables à proximité du point critique. Le lecteur intéressé se penchera sur le critère dit de Ginzburg, qui quantifie la pertinence du champ moyen au voisinage du point critique.

soit :

$$\omega^*(n, T_0, \mu) \simeq -\delta\mu(n - n_c) + \frac{\alpha_2(T - T_c)}{2}(n - n_c)^2 + \frac{\alpha_4}{4}(n - n_c)^4 \quad (5.10)$$

avec $\alpha_2 = 4$ et $\alpha_4 = 128k_B T_0 \simeq 128k_B T_c$.

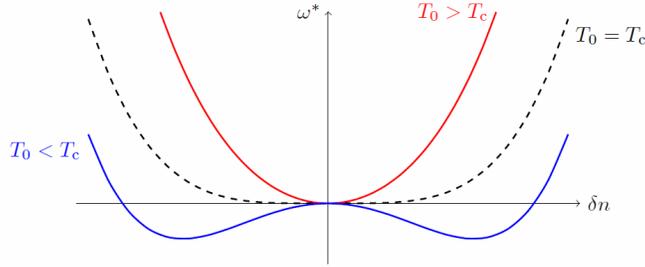


FIGURE 5.3 – Grand potentiel ω^* en fonction de $\delta n = n - n_c$, écart du paramètre d'ordre à sa valeur au point critique, pour différentes températures : en rouge, $T_0 > T_c$, en pointillés noirs, $T_0 = T_c$, et en bleu, $T_0 < T_c$.

En se plaçant en champ nul, c'est-à-dire en prenant $\mu = 0$, on peut calculer les densités minimisant le potentiel. Comme illustré FIGURE 5.3, pour $T_0 > T_c$, le grand potentiel admet un unique minimum en $n = n_c$ alors que pour $T_0 < T_c$, $n = n_c$ devient un maximum, et le grand potentiel admet deux minima symétriques :

$$n_{eq}^{\pm} = n_c \pm \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_4}(T_c - T_0)} \quad (5.11)$$

Nous pouvons en outre calculer la susceptibilité au point critique. En champ non-nul, c'est-à-dire pour $\mu_0 \neq \mu_c$, les extrema de ω^* vérifient

$$\alpha_2(T_0 - T_c)\delta n + \alpha_4(\delta n)^3 = \delta\mu \quad (5.12)$$

En différenciant cette expression par rapport à μ , on obtient la susceptibilité du système au point critique :

$$\chi = \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{\mu=\mu_c} = \frac{1}{\alpha_2(T_0 - T_c)} \quad \text{pour} \quad T_0 > T_c \quad (5.13)$$

$$\chi = \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{\mu=\mu_c} = \frac{1}{2\alpha_2(T_c - T_0)} \quad \text{pour} \quad T_c > T_0 \quad (5.14)$$

Transition liquide-gaz

Nous avons jusque là illustré la démarche à l'envers, en partant d'un modèle microscopique pour remonter au développement autour du point critique. La théorie de Landau peut se construire à partir des observations expérimentales, ce que nous allons maintenant faire pour le cas de la véritable transition liquide gaz. Nous nous plaçons par commodité dans l'ensemble canonique, c'est-à-dire que nous supposons maintenant fixé le nombre de particules du système.

Nous n'avons pas ici a priori de symétrie particulière permettant d'éliminer un ordre dans le développement. En développant autour de n_c , nous avons :

$$f(n, T_0) = f(n_c, T_0) + \frac{a_2(T)}{2}(n - n_c)^2 + \frac{a_3(T)}{3}(n - n_c)^3 + \frac{a_4(T)}{4}(n - n_c)^4 \quad (5.15)$$

Nous négligeons la dépendance en température de $a_4(T)$ en le supposant égal à sa valeur en T_c . Ce coefficient doit être positif pour que l'énergie soit positive pour $n \rightarrow \pm\infty$. Nous prenons $a_2(T) = \alpha_2(T - T_c)$,

de façon à avoir une transition entre l'existence d'un minimum unique en $T > T_c$ à deux minima pour $T < T_c$. D'autre part, pour avoir un point critique, la dérivée de f^* doit admettre une racine triple en $T = T_c$: nous prenons donc $a_3(T) = \alpha_3(T - T_c)$.

Munis de ce développement, il est possible d'étudier la transition liquide-gaz à proximité de son point critique. Les résultats sont finalement proches de ceux que nous avons obtenus précédemment : le diagramme de phase et les exposants critiques sont similaires. Le principal effet du terme cubique ajouté est d'introduire une dissymétrie entre les densités des phases liquide et gazeuse par rapport à la densité critique. En revanche, si l'on considère que le coefficient $a_3(T)$ est indépendant de la température, le comportement est drastiquement modifié et on obtient une transition du premier ordre, sans point critique.

5.1.3 Profil d'interface et tension de surface

Théorie de Ginzburg-Landau

La théorie de Landau présentée au paragraphe précédent permet la description de l'énergie d'une phase homogène. Nous souhaiterions la généraliser au cas d'un système inhomogène afin d'étudier l'interface entre les phases liquide et gaz. Considérons un système de densité $\rho(\mathbf{r})$ inhomogène.

Nous faisons une approximation de densité locale et considérons que l'énergie de la phase est donnée par l'intégrale de l'énergie libre volumique de la théorie de Landau :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{\text{Landau}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.16)$$

En nous plaçant à la coexistence entre phases, c'est-à-dire à $\mu_0 = \mu_c$, on peut écrire

$$f_{\text{Landau}}(\rho) = \frac{C}{2}(\rho - \rho_\ell)^2(\rho - \rho_g)^2 \quad (5.17)$$

et on peut utiliser l'énergie libre s'identifie au grand potentiel.

Cependant, une telle fonctionnelle va favoriser une démixion complète du système, ce qui est peu réaliste : de tels gradients de concentration seront lissés par la diffusion. Il nous faut donc pénaliser les variations brusques de densité, tout en conservant le caractère scalaire de l'énergie libre. Pour cela, nous rajoutons à l'énergie volumique un terme proportionnel à la norme au carré du gradient de densité^v et obtenons l'énergie de Landau-Ginzburg :

$$\mathcal{F}_{LG}[\rho(\mathbf{r})] = \int \left[f_{\text{Landau}}(\rho(\mathbf{r})) + \frac{b}{2} \|\nabla\rho\|^2 \right] d\mathbf{r} = \int f_{LG}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.18)$$

où le coefficient b dépend a priori de ρ et T . Par simplicité, nous le supposons indépendant de ρ .

Profil d'interface

Nous cherchons alors le profil de concentration qui minimise cette fonctionnelle et satisfait donc à l'équation d'Euler-Lagrange^{vi}

$$\frac{\delta \mathcal{F}_{LG}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{d\mathbf{r}} \left[\frac{\partial f_{LG}}{\partial \nabla \rho} \right] = \frac{\partial f_{LG}}{\partial \rho} \quad (5.19)$$

En utilisant la forme proposée de la fonctionnelle de Landau-Ginzburg, nous obtenons :

$$b\Delta\rho = \frac{df_{\text{Landau}}}{d\rho} \quad (5.20)$$

v. Cette justification phénoménologique du terme en gradient carré est assez dans l'esprit initial de la théorie de Landau.

vi. Notons que nous ne sommes pas préoccupés des conditions aux limites, ce qui est mal car si on en autorise des variations, l'équation d'Euler-Lagrange contient des termes supplémentaires. Mais écrire des conditions aux limites en 3D est fastidieux, on attendra la suite pour s'en préoccuper.

Considérons maintenant une interface plane, parallèle au plan (xy) , de sorte que la densité ne dépende que de la coordonnée transverse z . On recherche une interface connectant une phase liquide pure située en $z \rightarrow -\infty$, $\rho \rightarrow \rho_\ell$, $\rho' \rightarrow 0$ et une phase gazeuse pure située en $z \rightarrow +\infty$, $\rho \rightarrow \rho_g$, $\rho' \rightarrow 0$. De la sorte, l'intégrale première de l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{b}{2} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 = f_{\text{Landau}}(\rho) \quad (5.21)$$

En notant A l'aire de l'interface dans le plan (xy) , le minimum de la fonctionnelle de Landau-Ginzburg s'exprime selon :

$$\mathcal{F}_{LG}^{\min} = A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b}{2} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz = A \int_{\rho_\ell}^{\rho_g} b \frac{d\rho}{dz} d\rho = A \int_{\rho_\ell}^{\rho_g} \sqrt{2bf_{\text{Landau}}(\rho)} d\rho \quad (5.22)$$

En utilisant l'expression proposée de l'énergie libre de Landau à l'équilibre entre phases, on peut donc en déduire la tension de surface :

$$\gamma = \frac{\mathcal{F}_{LG}^{\min}}{A} = \sqrt{bC}(\rho_g - \rho_\ell)^3 \quad (5.23)$$

Puisque $\rho_g - \rho_\ell \sim (T_c - T)^{1/2}$ près du point critique, nous obtenons le comportement critique de la tension superficielle en champ moyen $\gamma \sim (T_c - T)^{3/2}$. On notera en particulier que la tension de surface s'annule au point critique, ce qui paraît raisonnable au vu des propriétés du fluide supercritique, pour lequel les états gazeux et fluides sont indistincts.

Nous pouvons poursuivre le calcul un peu plus loin en résolvant l'équation (5.21). En choisissant l'origine des axes de sorte que $\rho(0) = \frac{\rho_\ell + \rho_g}{2}$ on obtient :

$$\rho(z) = \frac{\rho_\ell + \rho_g}{2} + \frac{\rho_\ell - \rho_g}{2} \tanh \left(-\frac{z}{2\xi} \right) \quad \text{avec} \quad \xi = \sqrt{\frac{b}{C}} \frac{1}{\rho_\ell + \rho_g} \quad (5.24)$$

avec ξ la largeur caractéristique de l'interface. On note que cette largeur diverge au point critique, ce qui est à nouveau raisonnable. Ce profil est représenté FIGURE 5.4.

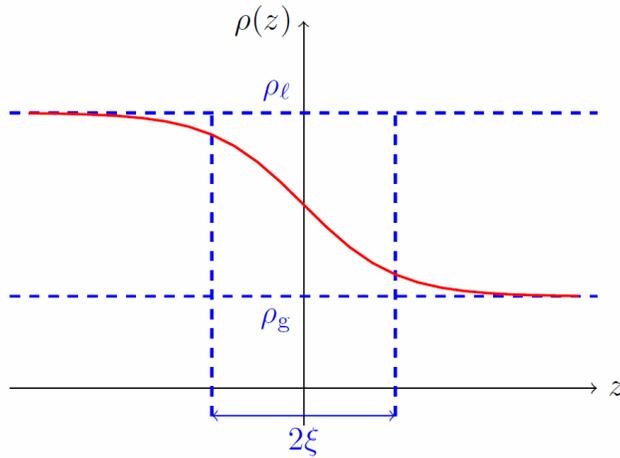


FIGURE 5.4 – Profil d'interface liquide-gaz prédit par la théorie de Landau-Ginzburg à l'équilibre liquide-vapeur.

5.2 Tensioactifs

Biblio : [1] Chapitre 8 [9] Chapitre 19.

5.2.1 Molécules amphiphiles et micelles

Comme nous l'avons déjà mentionné à plusieurs reprises, la présence d'impuretés modifie la tension de surface, l'abaissant ou l'élevant, ce dernier cas étant le plus fréquent. Nous allons considérer ici le cas des tensioactifs, encore appelés amphiphiles ou surfactants. Il s'agit de molécules possédant une zone polaire hydrophile (souvent une tête ionique) et une zone apolaire hydrophobe (souvent une queue formée d'une chaîne carbonée plus ou moins longue).

Dans de l'eau pure, les tensioactifs se disposent de façon à ce que leur queue hydrophobe ne soit pas en contact avec de l'eau : ils se placent donc préférentiellement à l'interface et abaissent ainsi la tension superficielle. Schématiquement, l'interface liquide-gaz est remplacée par une double interface liquide-tête hydrophile et gaz-queue hydrophobe, moins défavorable. Au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), la surface est saturée et les tensioactifs restent en solution : ajouter des tensioactifs ne modifie alors plus la tension de surface. Afin de minimiser les contacts entre l'eau et les queues hydrophobes, les tensioactifs s'agrègent alors en micelles, queues vers l'intérieur et tête vers l'extérieur. Il convient néanmoins de garder à l'esprit que la micelle est un objet dynamique, où les tensioactifs s'échangent constamment avec ceux qui sont libres dans la solution environnante.

Si l'eau contient des impuretés (graisse ou bulles), les tensioactifs vont venir se placer aux interfaces et les stabiliser. De la sorte, on peut ralentir le vieillissement de mousses ou d'émulsions en limitant le processus de coalescence, fusion de deux gouttes ou bulles qui entrent en contact. C'est par exemple le rôle de la moutarde pour stabiliser une mayonnaise. C'est aussi le principe de la détergence : les savons sont composés de molécules amphiphiles, qui viennent entourer les graisses et former des micelles qui peuvent être évacuées par de l'eau.

5.2.2 Agrégation micellaire

Forme des micelles

Il existe un grand nombre de phases micellaires. La forme d'une micelle peut être prédite empiriquement par des critères géométriques : notons a l'aire occupée par une tête polaire, ℓ la longueur maximale d'étirement d'une chaîne et v le volume occupé par une molécule tensioactive. Ces différentes valeurs peuvent être obtenues par des simulations numériques, pour une molécule donnée. On définit le paramètre d'empilement par :

$$\phi = \frac{\ell}{av} \quad (5.25)$$

La forme permettant le plus grand recouvrement entre chaînes ainsi qu'une entropie de mélange maximale est la sphère. Une sphère de rayon R contient un nombre $N = \frac{4\pi R^2}{a} = \frac{4\pi R^3}{3v}$ de molécules : ainsi, $R = \frac{3v}{a}$. Pour que la micelle puisse exister, il faut que $R < \ell$ donc des tensioactifs ne forment des micelles sphériques seulement si $\phi < \frac{1}{3}$.

Si cette condition n'est pas satisfaite, les molécules tendent à s'organiser en cylindres. On désigne ces solutions par l'appellation de polymères vivants (wormlike micelles), car les cylindres sont perpétuellement en train de se couper et de se reformer. Un cylindre de rayon R contient $n = \frac{2\pi R}{a} = \frac{\pi R^2}{v}$ molécules par unité de longueur, donc $R = \frac{2v}{a}$.

La condition $R < \ell$ indique que des micelles cylindriques ne peuvent se former que si $\phi < \frac{1}{2}$.

Si ce critère géométrique n'est pas satisfait non plus, les micelles formeront des lamelles, pouvant éventuellement se replier sur elles-mêmes pour former des vésicules ou des tubes. Pour une lamelle d'épaisseur d , le nombre de molécules par unité de surface est $\nu = \frac{2}{a} = \frac{d}{v}$ soit $d = \frac{2v}{a}$. Les lamelles ne peuvent se former que si $\phi < 1$.

Dans le cas où $\phi = 1$, les tensioactifs s'organisent en lamelles planes (phases éponges), et si $\phi > 1$, on obtient des structures inverses, où l'eau est emprisonnée dans les vésicules. Le diagramme de phases en fonction du paramètre d'empilement est récapitulé figure 5.5.

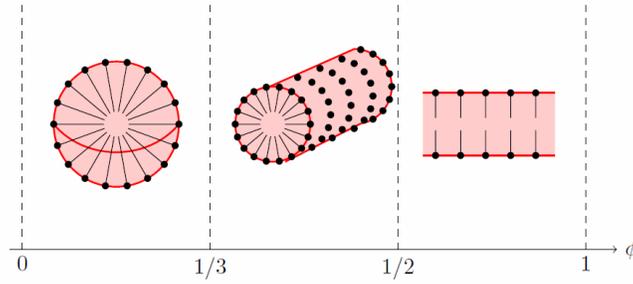


FIGURE 5.5 – Diagramme de forme des micelles en fonction du paramètre d'empilement ϕ . Les micelles sont successivement sphériques, cylindriques et lamellaires, puis d'autres phases plus exotiques peuvent apparaître pour $\phi > 1$. La représentation est schématique : il ne faut pas oublier que les tensioactifs s'échangent perpétuellement entre la micelle et la solution environnante, et qu'ils ne sont pas organisés régulièrement.

Concentration micellaire critique

Considérons une solution de tensioactifs. Notons $X_i = \frac{N_i}{N_{\text{tot}}} \leq 1$ la concentration numérique des molécules présentes dans des micelles à i molécules ($i = 1$ correspondant aux tensioactifs libres) : la concentration totale en tensioactifs est donc $c = \sum_i X_i$. La solution est maintenue à température T et pression P . En solution diluée, le potentiel chimique d'un agrégat de taille N s'écrit :

$$\mu_{\text{ag},N} = \psi_N(T, P) + k_B T \log c_{\text{ag},N} = \psi_N(T, P) + k_B T \log \frac{X_N}{N} \quad (5.26)$$

où $\psi_N(T, P)$ est le potentiel chimique d'agrégats de taille N en solution infiniment diluée. Le potentiel chimique d'une molécule présente dans un tel agrégat est donc donné par :

$$\mu_N = \frac{\mu_{\text{ag},N}}{N} = \mu_N^0(T, P) + \frac{k_B T}{N} \log \frac{X_N}{N} \quad (5.27)$$

$\mu_N^0(T, P)$ est le potentiel chimique standard pour une molécule dans un agrégat unique de taille N . À l'équilibre thermodynamique, l'égalité des potentiels chimiques des molécules nous permet d'écrire

$$X_N = N \left[X_1 e^{\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{k_B T}} \right]^N = N [X_1 e^{\alpha_N}]^N \quad (5.28)$$

Le paramètre α_N représente l'énergie de liaison entre deux molécules dans un monomère de taille N en unités de $k_B T$.

Nous pouvons donner une estimation de μ_N^0 , qui représente le coût énergétique pour ajouter une molécule à un agrégat à N molécules. Il contient d'une part une contribution surfacique liée à l'agrandissement de l'interface, et une contribution électrostatique répulsive provenant de l'interaction entre la molécule ajoutée et les autres. On peut estimer cette dernière contribution par un terme de la forme $\frac{\kappa}{a}$. On a donc

$$\mu_N^0(a) \sim \gamma a + \frac{\kappa}{a} \quad (5.29)$$

qui passe par un minimum pour $a = a_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{\gamma}}$. Cela correspond, pour une forme de micelle donnée, à un certain nombre M de surfactants. L'énergie de liaison $\alpha_N = \frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{k_B T}$ passe donc par un maximum pour une taille de micelle M et nous noterons $\alpha = \alpha_M$.

Considérons alors la limite de basse concentration où $X_1 e^\alpha \ll 1$: dans ce cas $X_N \ll \dots \ll X_2 \ll X_1 \ll X_1$. Dans cette limite, toutes les molécules sont sous forme de monomères et $X_1 \simeq c$. Alors, on peut écrire

$X_N \simeq N(ce^\alpha)^N$: si l'on augmente c , il finit par être impossible de conserver $X_N < 1$. On définit la concentration micellaire critique^{vii} par $c^* = e^{-\alpha}$: pour c approchant c^* , des agrégats commencent à se former. Au-delà de la concentration micellaire critique, $X_1 \simeq c^*$ et les micelles commencent à se former.

5.3 Mouillages spéciaux

Biblio : [1] Chapitre 9.

Nous avons précédemment que la présence de rugosité ou d'impuretés chimiques pouvait modifier l'angle de contact. Nous proposons ici des modèles permettant d'en estimer la valeur.

5.3.1 Modèle de Wenzel

Nous considérons une goutte posée sur une surface chimiquement homogène présentant une rugosité à une échelle petite devant la goutte. On note r la rugosité de la surface, c'est-à-dire le rapport de son aire réelle sur son aire apparente : pour une surface lisse $r = 1$ alors que pour une surface quelconque, $r > 1$. Comme nous l'avons vu, la goutte adopte une forme de calotte sphérique et on note x le rayon de l'interface solide-liquide.

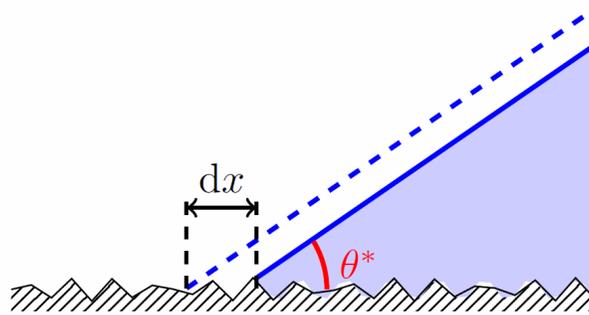


FIGURE 5.6 – Une goutte déposée sur une surface rugueuse présente un angle apparent θ^* différent de celui prévu par la relation de Young-Dupré.

Le modèle de Wenzel suppose la loi de Young-Dupré valable localement, et cherche la valeur de l'angle de contact apparent θ^* au niveau de la ligne triple. Comme illustré FIGURE 5.6, si l'on déplace la ligne triple de dx , une surface de solide, rugueuse, est recouverte de liquide, et l'aire de contact liquide-gaz augmente. L'énergie de surface varie donc de

$$dE_s = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dA_{SL} + \gamma dA_{LG} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})(2\pi x r dx) + \gamma(2\pi x \cos \theta^* dx) \quad (5.30)$$

vii. Cette définition ne coïncide donc pas vraiment avec la saturation de la surface : une fois atteinte, les tensioactifs commencent à être présents dans le volume, et il faut alors que leur concentration soit suffisante pour former des micelles. Cependant, les effets sur la tension de surface sont quant à eux liés à la saturation.

En utilisant la loi de Young-Dupré, la condition d'équilibre $dEs = 0$ fournit la relation de Wenzel

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_E \quad (5.31)$$



Cette relation montre que la rugosité amplifie les effets de mouillage : elle abaisse l'angle de contact d'un fluide plutôt mouillant ($\theta^* < \theta_E$) et augmente celui d'un fluide plutôt non-mouillant ($\theta^* > \theta_E$). Elle implique également la possibilité, pour une rugosité suffisante, d'avoir une transition vers un mouillage total ou nul selon le fluide : cette prédiction n'est cependant pas vérifiée expérimentalement. En effet, pour un fluide mouillant, le liquide va envahir spontanément les anfractuosités en amont de la ligne triple, alors que pour un fluide non mouillant, des bulles de gaz vont rester piégées dans les anfractuosités sous la goutte : dans les deux cas, on ne peut plus considérer la surface solide comme chimiquement homogène.

5.3.2 Modèle de Cassie-Baxter

Nous nous intéressons maintenant aux effets d'une hétérogénéité chimique de la surface. Considérons une goutte de liquide déposée sur une surface possédant deux constituants occupant des fractions de surface respectives f_1 et f_2 ($f_1 + f_2 = 1$). On note θ_1 et θ_2 les angles de contacts du fluide sur une surface homogène respectivement composée de l'espèce 1 et 2.

Nous supposons la surface hétérogène à l'échelle de la goutte, de sorte que les fractions que nous avons définies soient représentatives des surfaces rencontrées par la goutte, et nous considérons à nouveau que la loi de Young-Dupré est valable localement. En conservant les notations du paragraphe précédent, un raisonnement similaire mène à :

$$dEs = f_1(\gamma_{SL,1} - \gamma_{SG,1}(2\pi x r dx) + f_2(\gamma_{SL,2} - \gamma_{SG,2}(2\pi x r dx) + (2\pi x \cos \theta^* dx) \quad (5.32)$$

En utilisant la loi de Young-Dupré, on obtient dès lors la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (5.33)$$



L'angle apparent obtenu est compris entre θ_1 et θ_2 . Pour aller plus loin, nous pourrions combiner les points de vue de Wenzel et Cassie-Baxter, afin de tenir compte d'une rugosité et d'une hétérogénéité chimique conjointe