

CHAPITRE -4-

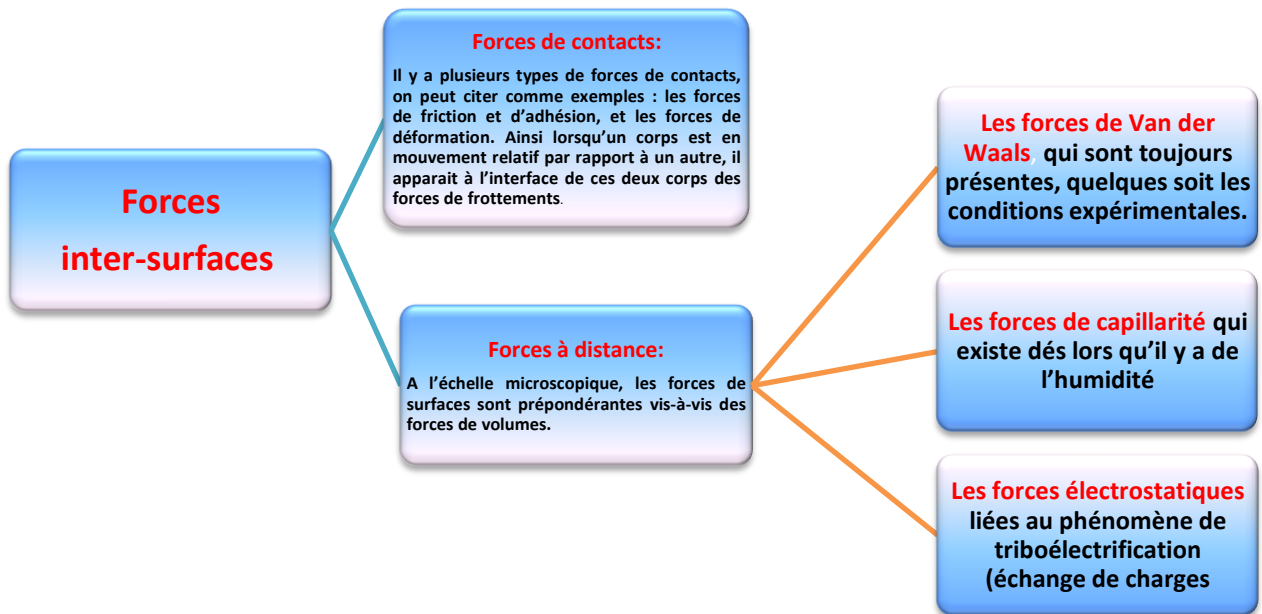
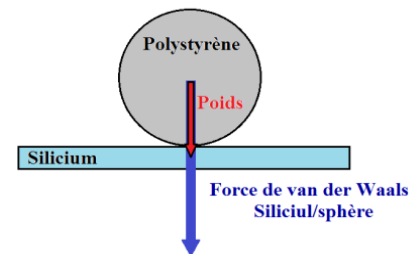
FORCES INTERFACIALES

II.3. : FORCES INTER-SURFACES

On distingue deux types de forces inter-surfaces : les forces de contacts et les forces à distance (diagramme).

Au niveau microscopique, les forces interfaciales, comme celle du type Van der Waals sont prépondérantes. Par exemple, une sphère de diamètre $D = 40 \mu m$ en polystyrène posée sur un substrat en Silicium a une force de Van der Waals évaluée à

$4.5 \times 10^{-15} N$ alors que le poids de la sphère est de $2.6 \times 10^{-19} N$, soit un rapport de 1.7×10^4 en faveur de Van der Waals.



II.3.1 : INTERACTIONS DIPÔLAIRES : DIPOLE ELECTRIQUE

a. Moment dipolaire permanent :

Le nuage électronique d'une molécule $A-B$ est déformé lorsque

l'électronégativité de l'un des atomes est supérieure à celle du second. L'atome A est le plus électronégatif que B , alors le nuage sera plus dense dans le côté de l'atome le plus électronégatif (A). Il apparaît alors une charge électrique partielle négative $-\delta$ au voisinage de cet atome, au même instant il apparaît du côté de l'atome le moins électronégatif B une charge partielle positive $+\delta$. Il faut noter que la liaison n'est pas ionique. La molécule est alors équivalente à un *dipôle électrique*, elle est *polarisée*, c'est à dire deux charges $+\delta$ et $-\delta$ distantes de d .

On caractérise alors ce dipôle électrique par son vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}$ orienté de la charge partielle négative ($-\delta$) vers la charge partielle positive ($+\delta$) et dont l'intensité est donnée par la relation suivante :

$$\mu = \delta \cdot d \quad (0-0-1)$$

Où :

d : distance entre les atomes en $[m]$,

δ : charge partielle (charge caractéristique du dipôle) en $[C]$,

μ : en $C.m$

Généralement, on utilise une unité usuelle : le debye $[D]$:
 $1D = 3.336 \times 10^{-30} C.m$

Remarque :

- Plus l'amplitude du moment dipolaire μ est grande, plus la molécule est polaire.
- Dans une molécule ayant des liaisons polarisées, le moment dipolaire de cette molécule est la somme vectorielle de tous les moments dipolaires de ses liaisons.

Tableau II.1 : Moment dipolaire de quelques liaisons.

Liaison	Moment dipolaire en [D]: debye	Longueur de liaison en [pm]: picomètre	État
$C-H^+$	0.4	107	polaire
C^+-Cl	1.5 – 1.7 (≈ 1.69)	117	polaire
$C-C$	0	154	apolaire
C^+-N	0.22	147	polaire
C^+-O	0.74	143	polaire
$C-Br$			
$N-H^+$	1.31	101	polaire
$O-H^+$	1.51	96	polaire
$F-H^+$	1.94	92	polaire
N^+-O	0.3		polaire
$C=C$	0	134	apolaire
$C^+=O$	2.3 - 2.7	122	polaire
$C=N$		130	
$N^+=O$	2.0	121	polaire

Exemple 1 :

Le moment dipolaire d'une molécule d'eau gazeuse

$H_2O_{(g)}$, où l'angle entre les liaisons $O-H$ est :

$\theta = 104.5^\circ$, peut être calculé à partir de :

$$\mu_{H_2O} = 2 \cdot \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) \cdot \mu_{O-H} = 2 \cdot \cos(52.25^\circ) \times 1.51$$

$$\mu_{H_2O} = 1.85 D$$

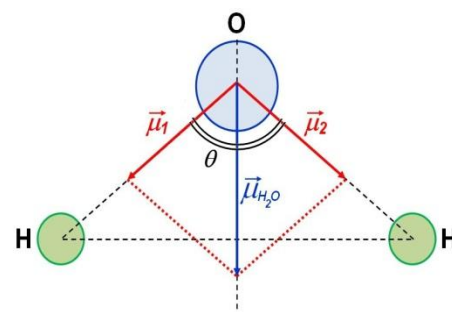


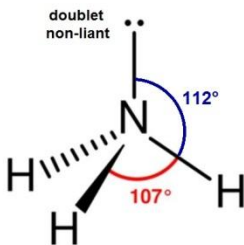
Tableau II.2 : Moment dipolaire de quelques molécules.

Molécule	Moment dipolaire en $[D]$: debye	État
$CsCl$	10.4	polaire
$NaCl$	8.5	polaire
LiF	6.28	polaire
$C_6H_5NO_2$ (nitrobenzène)	4.2	polaire
CH_3COCH_3 (acétone)	2.88	polaire
CH_3OH (méthanol)	1.70	polaire
C_2H_5OH (éthanol)	1.69	polaire
$CHCl_3$ (Chloroform)	1.04	polaire
$(CH_3)_2SO$ (Diméthylsulfoxyde)	3.96	polaire
$(C_2H_5)_2O$ (Alcool diéthylique)	1.098	polaire
H_2O	1.855	polaire
NH_3	1.472	polaire
$C_6H_{11}OH$ (cyclohexanol)	1.7	polaire
BrF	1.30	polaire
HCl	1.109	polaire
HBr	0.827	polaire
HF	1.826	polaire
HI	0.448	polaire
CH_3F	1.858	polaire
CH_3Cl	1.896	polaire
CH_3Br	1.820	polaire
H_2S	0.978	polaire
CO	0.110	polaire
H_2	0	apolaire
C_6H_6	0	apolaire
CCl_4	0	apolaire
CO_2	0	apolaire

Tableau II.3 : Moment dipolaire de quelques groupes moléculaires.

[illegible]

Exemple 2 :



Soit une molécule d'ammoniac à l'état gazeux $NH_{3(g)}$. Cette molécule possède la forme d'une pyramide dont la base est un triangle équilatéral. Le centre de cette pyramide est occupé par l'atome d'azote, les 4 sommets sont occupés par les 3 atomes d'hydrogène et le doublet électronique non liant de l'azote,

respectivement. Sachant que la liaison $N-H^+$ possède un moment dipolaire d'amplitude $1,31D$ et une longueur $d_{NH} = 101 pm$.

L'angle entre les liaisons $N-H^+$ et $N-:$ est 112° , et l'angle entre les liaisons $N-H^+$ est : $\theta=107^\circ$.

1. Calculer l'amplitude du moment dipolaire de la molécule d'ammoniac ?
2. Calculer la charge partielle qui apparait sur chaque atome.
3. Quelle est le pourcentage d'ionicité ?

Réponse

- Calcul l'amplitude du moment dipolaire de la molécule d'ammoniac :

$$\vec{\mu}_{NH_3} = \vec{\mu}_{NH(N^{\circ 1})} + \vec{\mu}_{NH(N^{\circ 2})} + \vec{\mu}_{NH(N^{\circ 3})}$$

$$\|\vec{\mu}_{NH_3}\| = 3 \cdot \|\vec{\mu}_{NH(N^{\circ 1})}\| \cdot \cos 68^\circ$$

$$\|\vec{\mu}_{NH_3}\| = 3 \times 1.31 \times 0.375 = 1.47 D$$

$$\mu_{NH_3} = 1.47 D = 4.9 \times 10^{-30} C.m$$

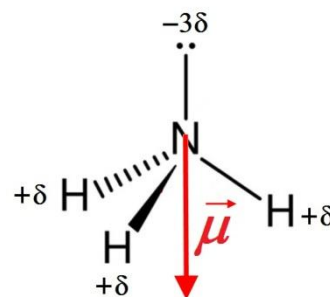
- Calcul de la charge partielle qui apparait sur chaque atome :

Par définition, on a $\mu_{NH^+} = \delta^+ \cdot d_{NH}$, alors

$$\delta^+ = \frac{\mu_{NH^+}}{d_{NH}} \Rightarrow \delta^+ = \frac{1.31 \times 3.336 \times 10^{-30} C.m}{101 \times 10^{-12} m} = 4.33 \times 10^{-20} C$$

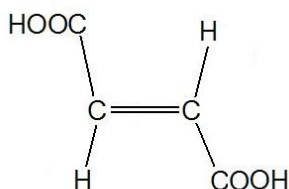
- Calcul du pourcentage d'ionicté :

$$\eta = \frac{\delta^+}{e} \Rightarrow \eta = \frac{4.33 \times 10^{-20} C}{1.6 \times 10^{-19} C} = 0.27 = 27 \%$$

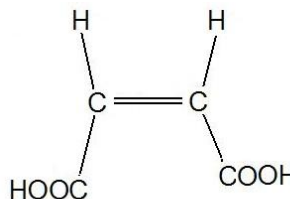


Exemple 3 :

Soient donnés deux composés isomères, l'acide maléique et l'acide fumarique, dont la formule brute est $C_4H_4O_4$. Les formules développées de ces deux isomères sont représentées ci-dessous :



(1) Acide fumarique



(2) Acide maléique

Sachant que la liaison $N-H^+$ possède un moment dipolaire d'amplitude $1.31 D$ et une longueur $d_{NH} = 101 pm$.

L'angle entre les liaisons $N-H^+$ et $N-:$ est 112° , et l'angle entre les liaisons $N-H^+$ est : $\theta = 107^\circ$.

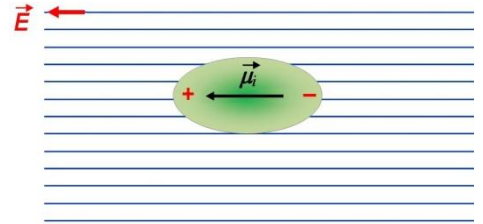
1. Calculer l'amplitude du moment dipolaire de la molécule d'ammoniac ?
2. Calculer les charges partielles qui apparaissent sur chaque molécule :
3. Quelle est le pourcentage d'ionicté dans chaque cas?

Réponse

1. Déterminer les vecteurs moments dipolaires pour chacune de deux :
2. Calcul des charges partielles :
3. Calcul du pourcentage d'ionicté :

b. Moment dipolaire induit :

Un champ électrique extérieur inducteur peut déformer temporairement le nuage électronique d'un ion ou d'une molécule baignant dans ce champ. Un moment dipolaire induit temporaire $\vec{\mu}_i$ ($\vec{\mu}_{induit}$) se crée. On dit alors que l'ion ou la molécule est polarisé temporairement.



Ce moment dipolaire induit dépend du champ électrique E inducteur et de la nature du nuage déformé :

$$\mu_i = \alpha_0 \cdot E \quad (0-0-2)$$

Où

μ_i : moment dipolaire induit en $[C.m]$ ou $[D]$,

α_0 : polarisabilité en $(4\pi\epsilon_0) \times 10^{-30} [m^3]$ ou en $1.11 \times 10^{-40} C^2.m^2.J^{-1}$,

E : champ électrique inducteur $[V.m^{-1}]$

Un nuage électronique est d'autant plus facile à déformer que le coefficient de proportionnalité α_0 correspondant à son individu chimique est plus grand.

Les molécules apôlaires, les atomes, les liaisons, ainsi que les groupes moléculaires peuvent être polarisés et présenter un moment induit temporairement de même que les molécules pôlaires permanentes (**Tableau II.4**).

Tableau II.4 : Polarisabilités électroniques α_0 des atomes, molécules, liaisons, et groupes moléculaires.

(Les polarisabilités α_0 sont exprimées en $(4\pi\epsilon_0)\times 10^{-30} m^3$)

<i>Atomes et molécules.</i>					
<i>He</i>	0.20	<i>NH₃</i>	2.3	<i>CH₂=CH₂</i>	4.3
<i>H₂</i>	0.81	<i>CH₄</i>	2.6	<i>C₂H₆</i>	4.5
<i>H₂O</i>	1.48	<i>HCl</i>	2.6	<i>Cl₂</i>	4.6
<i>O₂</i>	1.60	<i>CO₂</i>	2.6	<i>CHCl₃</i>	8.2
<i>CO</i>	1.95	<i>CH₃OH</i>	3.2	<i>C₆H₆</i>	10.3
<i>Polarisabilités des liaisons</i>					
<i>C – C</i>	0.48	<i>C – O</i>	0.60	<i>N – H</i>	0.74
<i>C = C</i>	1.65	<i>C = O</i>	1.36	<i>C – Cl</i>	2.60
<i>C – H</i>	0.65	<i>O – H</i>	0.73	<i>C – Br</i>	3.75
<i>Groupes moléculaires</i>					
<i>C – O – C</i>	1.13	<i>CH₂</i>	1.84	<i>Si – O – Si</i>	1.39
<i>C – O – H</i>	1.28	<i>C – NH₂</i>	2.03	<i>Si – OH</i>	1.60

Remarque :

Il faut noter que

- Plus le nuage électronique est gros, plus il est polarisable (1^{ère} série).
- Plus l'atome halogène associé à H est gros, plus la polarisabilité est grande (2^{ème} série).

II.3.2 : FORCES DE VAN DER WAALS

La force de Van der Waals est à l'origine de la fluctuation du champ électromagnétique lors d'interactions entre plusieurs particules. Il s'agit d'une force *attractive* qui est toujours présente. Dans un premier temps, elle fût expliquée par le modèle de London-Debye-Keesom, cette force

est en fait la somme de *trois forces interparticulaire*, qui s'expliquent par trois types d'interactions dipôlares :

II.3.2.1 : FORCES DE KEESOM (dipôle permanent/dipôle permanent)

Tout système physique a tendance à minimiser son énergie libre et donc tend à aligner deux dipôles en interaction. Cependant, l'agitation thermique empêche cet alignement et l'énergie moyenne d'interaction requière l'utilisation de la statistique de Boltzmann.

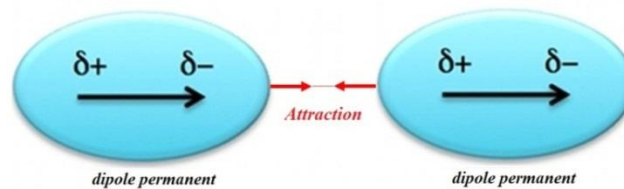


Figure 1 Les forces de Keesom : dipôle permanent/permanent

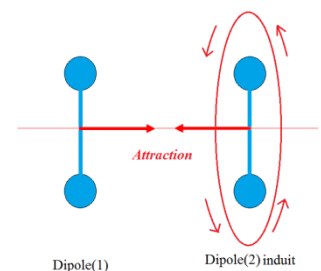
$$F_{Keesom} = k_1 \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{r^7} \quad (0-0-3)$$

L'expression de l'énergie de Keesom nous montre que cette dernière dépend bien de l'interaction entre les dipôles électriques permanents, mais il a été montré qu'elle dépend également de la température. La force de Keesom est d'autant plus forte, que les dipôles permanents sont grands et alignés, et, que la température est basse. Cette interaction est assez faible car elle dépend de l'orientation des dipôles et possède une énergie assez basse allant de 0,5 à 3 kJ/mol (sachant que l'énergie d'une liaison chimique est de l'ordre de plus de 100 kJ/mol).

$$E_{Keesom} = -\frac{1}{3(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{k_B T} \frac{1}{r^6} \quad (0-0-4)$$

II.3.2.2 : FORCES DE DEBYE (dipôle-induit/dipôle permanent)

La seconde contribution aux forces de Van der Waals est la force de Debye qui provient de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Cette interaction peut avoir lieu entre une molécule polaire et une autre qui peut être polaire ou apolaire. Tout atome ou



molécule est polarisable c'est-à-dire que son nuage électronique se déforme suite à la présence d'un champ électrique.

Ce champ électrique est créé par le dipôle permanent de la molécule polaire qui induit un dipôle au niveau de l'autre molécule. Le dipôle en rotation perturbe le champ électromagnétique et polarise la particule voisine même si elle est à symétrie sphérique car le nuage d'électronique de celle-ci se trouve déformé, c'est un dipôle « induit ».

Il est important de rappeler que la polarisabilité d'un atome ou d'une molécule augmente avec la taille.

$$F_{Debye} = k_2 \frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2}{r^7} \quad (0-0-5)$$

Si, par simplification, on s'intéresse à l'interaction d'une molécule polaire avec une molécule apolaire (les conclusions seront les mêmes avec une molécule polaire), on peut schématiser l'interaction de Debye par :

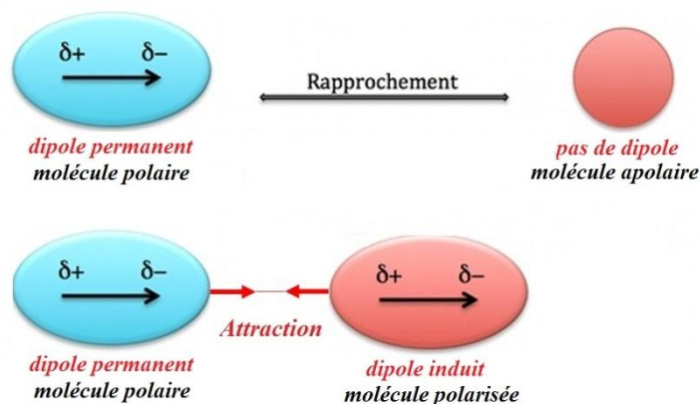


Figure 2 Les forces de Debye : dipôle permanent/induit

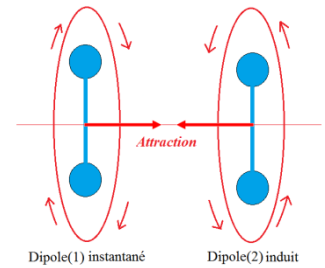
L'énergie de cette interaction est directement proportionnelle au dipôle permanent de la molécule polaire et à la polarisabilité (α) de la molécule apolaire. Ainsi cette énergie sera d'autant plus grande (en valeur absolue) que le dipôle permanent sera grand et que la polarisabilité aussi (donc molécule apolaire grande). L'énergie de cette interaction est du même ordre de grandeur que celle de Keesom (de 0,5 à 3 kJ/mol).

$$E_{Debye} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2}{r^6} \quad (0-0-6)$$

II.3.2.3 : FORCES DE LONDON (dipôle-instantané/dipôle-induit)

La dernière contribution à prendre en compte dans les forces de Van der Waals est la force de London qui traduit l'interaction entre deux dipôles induits. Une légère répartition inhomogène du nuage électronique dans une molécule va créer un dipôle induit qui va lui même entrainer la création d'un dipôle induit sur la molécule voisine. Cette interaction peut avoir lieu a priori entre une molécule polaire/apolaire et une molécule polaire/apolaire mais elle est prépondérante lorsqu'elle a lieu entre molécules apolaires.

Toute molécule, même sphérique, possède un moment dipolaire instantané, car le nuage électronique de la molécule n'est pas homogène dans un temps infinitésimal. Cela aura pour effet de créer un champ électromagnétique qui créera un moment induit sur ses voisins y compris s'ils sont à symétrie sphérique.



Cette force est particulièrement **importante** puisque *qu'elle existe toujours quelque soit la polarité des matériaux* en interactions.

Cette force est estimée par l'expression suivante :

$$F_{London} = k_3 \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^7} \quad (0-0-7)$$

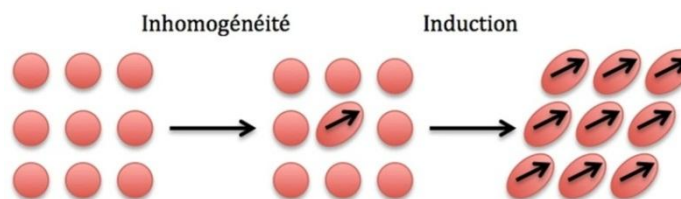


Figure 3 Les forces de London : dipôle induit/induit

Comme on peut le voir sur l'expression suivante, l'énergie due à l'interaction de London (énergie de dispersion de London) est proportionnelle aux polarisabilités des deux molécules interagissant.

$$E_{London} = -\frac{3}{4} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{hc}{\lambda_i} \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6} \quad (0-0-8)$$

α_1, α_2 : polarisabilité des individus

$\frac{hc}{\lambda_i} = h\nu_i$: énergie d'ionisation

Cette énergie est prépondérante entre deux molécules apolaires et va de 0,5 à 30 kJ/mol (entre deux molécules apolaires très polarisables).

II.3.2.4 : FORCES DE VAN DER WAALS

Le champ magnétique et le champ électrique étant tout deux conservatifs, en dérivant la somme des potentiels, on trouve alors la force qui en résulte : ***La force de Van der Waals.***

Les potentiels sont tous en $-\frac{1}{r^6}$, la force de Van der Waals est donc en $-\frac{1}{r^7}$. ***L'expression de cette force par le modèle de London-Debye-Keesom donne de remarquables résultats pour les gaz, mais connaît de graves défauts pour ce qui est de la matière condensée.***

II.3.2.5 : APPROCHE DE HAMAKER

Bien que les interactions pour un système de particules soient non-additives, Hamaker eu l'idée de considérer qu'elles l'étaient afin de les intégrer, « paire par paire » et d'obtenir une approximation de l'interaction totale entre des objets de géométries diverses.

Interaction de vdW = potentiel d'induction de Debye + potentiel d'orientation de Keesom + potentiel de dispersion de London

$$E_{vdW}(r) = -\iiint \frac{(C_{ind.} + C_{orien.} + C_{disp.})}{r^6} \quad (0-0-9)$$

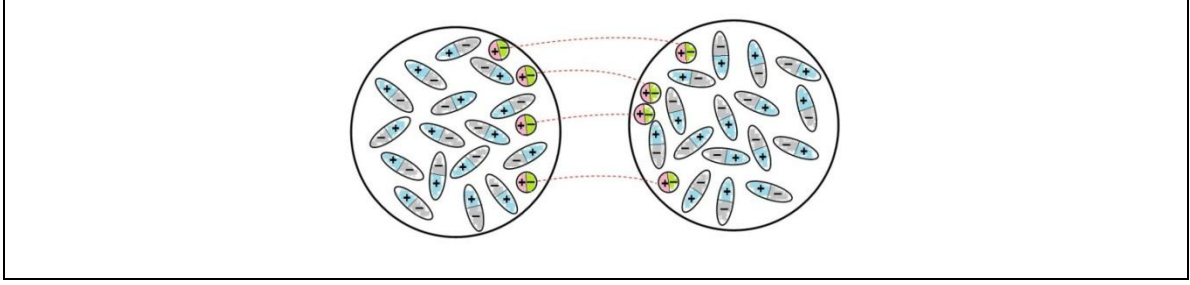
- Intégration analytique : formulation simplifiée
- Intégration numérique : méthode volumique ou surfacique

Exemple 1 : Interaction entre deux sphères identiques

Le calcul réalisé par Hamaker (1937) pour 2 sphères identiques de rayon R séparées de r (distance centre à centre) et baignant dans le vide conduit à :

$$E_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \quad (0-0-10)$$

Si $R \gg r$, la relation précédente devient alors :



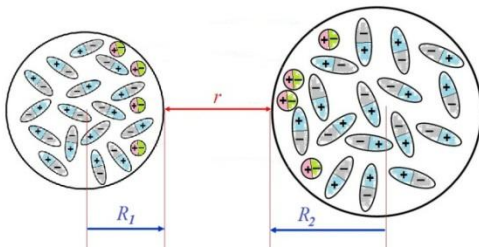
$$E_A = -\frac{AR}{12r} \quad [\text{Joule}] \quad (0-0-11)$$

Exemple 2 : Interaction entre deux sphères différentes

Pour deux sphères distantes de r , ayant les rayons R_1 et R_2 respectivement, Hamaker a trouvé :

$$E_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2R_1R_2}{r^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1R_2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \frac{r^2 - (R_1 + R_2)^2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \quad (0-0-12)$$

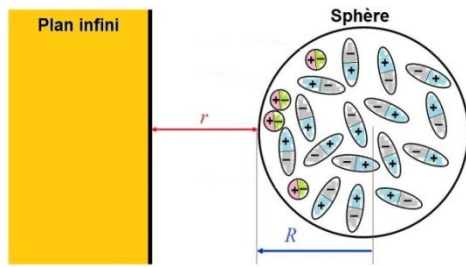
Si $R_1 \gg r$ et $R_2 \gg r$, la relation précédente devient alors :



$$E_A = -\frac{AR_1R_2}{6(R_1 + R_2)} \frac{1}{r} \quad [\text{Joule}] \quad (0-0-13)$$

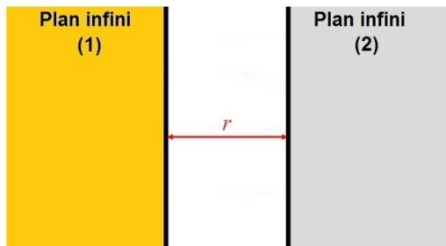
Exemple 3 : Interactions entre une sphère et un plan infini

Pour une sphère de rayon R et un plan infini distant de r , de cette sphère :



$$E_A = -\frac{AR}{6} \frac{1}{r} \quad (0-0-14)$$

Exemple 4 : Interaction entre de plans infinis



$$E_A = -\frac{A}{12\pi} \frac{1}{r^2} \quad [J.m^{-2}] \quad (0-0-15)$$

La force est donnée par :

$$F = \frac{\partial E_A}{\partial r} \quad (0-0-16)$$

Selon les calculs approchés de Hamaker, il avait proposé des différentes formules pour cette constante :

Si le milieu (3) est vide :

$$A_{12} \approx \sqrt{A_{11}A_{22}}$$

Interaction d'un objet (1) avec un objet (2) dans un média (3) :

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

Interaction d'un objet (1) avec un objet (1) dans un média (3) :

$$A_{131} \approx A_{11} + A_{33} - 2A_{13} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}\right)^2$$



Avec A_{ii} constante de Hamaker relative à un matériau (i) baignant dans le vide.

A_{ii} dépend des caractéristiques des atomes (polarisabilité et énergie d'ionisation) et de leur concentration N_i dans le matériau.

Hamaker a déduit logiquement de son calcul :

$$A_{ii} = \frac{4}{3} \frac{hc}{\lambda_i} \alpha^2 \pi^2 N_i^2 \quad (0-0-17)$$

Si la forme de la fonction $E(r)$ n'a pas été remise en cause, il n'en est pas de même pour l'expression de la constante de Hamaker.

Lifshitz (1956) a proposé une théorie plus rigoureuse, dont le résultat est une nouvelle expression pour la constante de Hamaker :

$$A \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h}{4\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon_1(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_1(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)} \right) \left(\frac{\varepsilon_2(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_2(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)} \right) d\nu \quad (0-0-18)$$

Où :

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ et ε_3 constantes de diélectriques statiques des 3 milieux,

$\varepsilon(i\nu)$ sont les valeurs de ε en fréquences imaginaires,

$$\nu_n = \left(\frac{2\pi k_B T}{h} \right) n = 4 \times 10^{13} . n \left[s^{-1} \right] \text{ à } T = 300 K \text{ (27 } ^\circ C)$$

Pour obtenir la constante de Hamaker pour n'importe quel système, on doit connaître en premier comment varie la permittivité du diélectrique du milieu, avec la fréquence, ensuite on peut intégrer l'équation (II.19.) pour obtenir A .

La permittivité du diélectrique $\varepsilon(i\nu)$ du milieu varie avec la fréquence de la même manière que la polarisabilité atomique d'un atome. $\varepsilon(\nu)$ et $\varepsilon(i\nu)$ peuvent être représentées usuellement par les fonctions de la forme :

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \frac{\text{constant}}{(1 - i\nu / \nu_{rot})} + \frac{\text{constant}}{(1 - \nu^2 / \nu_e^2)} \quad (0-0-19)$$

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{(\varepsilon - n^2)}{(1 + \nu / \nu_{rot})} + \frac{(n^2 - 1)}{(1 + \nu^2 / \nu_e^2)} \quad (0-0-20)$$

$$\varepsilon(0) = \varepsilon \quad (0-0-21)$$

Où est la fréquence de relaxation de rotation moléculaire, qui est typiquement aux micro-ondes et basses fréquences ($\nu_{rot} < 10^{12} \text{ Hz}$), ν_e est la fréquence d'absorption dans le domaine UV autour de la valeur $3 \times 10^{15} \text{ Hz}$, et n est l'indice de réfraction du milieu dans le domaine visible (i.e., $n^2 = \varepsilon_{vis.}(\nu)$). On doit noter que de l'équation ($\varepsilon(i\nu)$) est la partie réelle de la fonction ν . Puisque $\nu_1 \approx 4 \times 10^{13} \text{ Hz} \gg \nu_{rot.}$, l'énergie de dispersion est déterminée uniquement par l'absorption électronique (dernier terme dans l'Eq. II.2.).

Donc on peut donc substituer une expression de la forme pour chaque milieu de l'équation (II.19), et intégrer en utilisant l'intégrale indéfinie (II.5.):

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{(n^2 - 1)}{(1 + \nu^2 / \nu_e^2)} \quad (0-0-22)$$

$$\int_0^\infty \frac{dx}{(a^2 + x^2)(b^2 + x^2)} = \frac{\pi}{2ab(a+b)} \quad (0-0-23)$$

Si on assume que les fréquences d'absorption sont les mêmes pour les trois milieux, l'expression approximative de la constante non-retardée de Hamaker pour deux phases macroscopiques milieux(1) et (2) interagissant à travers un troisième milieu(3) est donnée par:

$$A \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2) \cdot (n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)} \cdot \sqrt{(n_2^2 + n_3^2)} \cdot \left\{ \sqrt{(n_1^2 + n_3^2)} + \sqrt{(n_2^2 + n_3^2)} \right\}} \quad (0-0-24)$$

Où :

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ et ε_3 constantes de diélectriques statiques des 3 milieux,

ν_e fréquence d'absorption en [Herz] i.e. $[s^{-1}]$,

$k_B = 1.38064 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} [J \cdot K^{-1}]$,

T température en degré kelvin $[K]$

Pour des cas de symétrie de deux phases identiques (1) interagissant à travers un troisième milieu (3), l'expression se réduit à une forme plus simple :

$$A \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3 h \nu_e}{16 \sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}} \quad (0-0-25)$$

En général, la constante de Hamaker est comprise entre : 10^{-19} et 10^{-20} [J] .

Tableau II.4 : Constante de Hamaker pour quelques matériaux.

$A \times 10^{-20}$ [J]		
matériau	vide	eau
polystyrène	7.9	1.3
n-Hexadécane	5.2	
SiO_2		0.3 - 0.9
polymères		0.2 - 2.5
n-Pentane	3.75	
n-Octane	4.50	
n-Dodécane	5.00	
Polyvinyl chloride	7.80	

II.3.2.6. PRESSION DE VAN DER WAALS

L'interaction de van der Waals est due à la somme des interactions entre dipôles moléculaires. Intégrée sur une bicouche plane d'épaisseur h, l'expression de la pression de van der Waals s'écrit :

$$P_{vdW} = -\frac{A}{6\pi r^3} \quad (0-0-26)$$

A est la constante de Hamaker qui est généralement de l'ordre de $k_B T$.

II.3.3 : FORCES ELECTROSTATIQUES

II.3.3.1 : INTERACTION PARTICULE CHARGEE/SURFACE CHARGEE :

$$F_{elec.} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (0-0-27)$$

II.3.3.2 : INTERACTION PARTICULE CHARGEE/SURFACE NON-CHARGEE :

$$F_{elec.} = \frac{1}{16\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{q^2}{r^2} \quad (0-0-28)$$

II.3.3.3 : INTERACTION SURFACE/SURFACE

$$F_{elec.} = \frac{1}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (0-0-29)$$

Dans le cas des tensioactifs ioniques, les interfaces possèdent une charge de surface : en solution aqueuse la tête pôlaire du tensioactif se dissocie et un contre ion est libéré en solution. Ceci induit une interaction répulsive électrostatique entre les surfaces. La pression électrostatique résultante s'écrit sous la forme [12] :

$$P_{elec} = B e^{-h/l_D} \quad (0-0-30)$$

B est une constante proportionnelle au potentiel de surface, l_D est la longueur de Debye et correspond à la distance typique à partir de laquelle la densité de charge diffère notablement de sa valeur moyenne en solution ; au-delà de cette distance l'interaction électrostatique est « écrantée » [13].

II.3.4 : FORCES CAPILLAIRES

II.3.4.1 Capillarité

On désigne par la **capillarité**, l'ensemble des phénomènes observés à la surface d'un liquide lorsqu'il est en contact avec une surface d'un corps solide. Le phénomène de capillarité se produit notamment dans les tubes et conduits capillaires (du latin **capillus**, qui signifie

«*cheveu*»), .i.e. dans les tubes de très faible diamètre. La capillarité dépend de la tension superficielle du liquide et du mouillage des parois du tube.

Lorsqu'on plonge verticalement un tube capillaire en verre propre dans une cuve remplie d'eau. Le tube est ici totalement mouillable. La surface du liquide est alors *concave*; le liquide «monte» dans le tube au-dessus du niveau de la cuve.

Lorsque le tube est non mouillable, la surface du liquide est *convexe*, et le liquide se trouve plus bas que la surface libre dans la cuve. On observe par exemple ce phénomène sur le mercure dans un tube de verre (Fig.10.).

Pourquoi la statique des fluides ne prévoit pas la montée (ou la descente) d'un liquide dans tube capillaire? D'où viennent les ménisques?

L'absorption de l'eau par un papier « *kleenex* » et la montée de la cire fondue dans une mèche sont des exemples familiers de capillarité. L'eau monte dans le sol en partie par capillarité. Des instruments d'écriture comme le stylo utilisent également le principe de la capillarité.

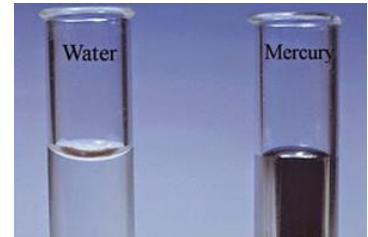


Figure 4 Ménisque d'eau et de mercure formés des tubes en verres.



(a)



(b)

Figure 5(a) Mouvement de l'encre dans un stylo à plume, (b) voyage d'eau colorée à travers un papier.

II.3.4.2. Tension superficielle

La surface des liquides présente des propriétés très particulières. Elle se comporte un peu comme une membrane élastique tendue. Des expériences qu'on observe au quotidien, comme le flottement d'une épingle ou d'une pièce de monnaie à la surface de l'eau, illustrent bien ce

phénomène physique. Ce phénomène s'explique par les interactions qui existent entre les molécules du liquide.

A l'intérieur de la masse liquide, ces interactions sont dirigées dans tous les sens et se compensent. A la surface, par contre, il y a des interactions dirigées vers l'extérieur qui ne sont pas compensées. Ces forces tendent à rendre la surface aussi petite que possible et il faudra surmonter ces forces pour rompre cette surface.

La force qui maintient en contact les molécules de la surface d'un liquide, sur une certaine longueur est appelée la tension superficielle ; on la désigne par $\gamma_{\alpha,\beta}$ où α et β symbolisent les phases en contact. Dans ce cas, son unité est $N.m^{-1}$

Par convention, cette distance est de 1cm. Son unité dans l'ancien système cgs, est le $dynes.cm^{-1}$.

Notons que $1dyne = 10^{-5} N$.

Thermodynamiquement, la **tension superficielle** est une **énergie libre de surface ou densité d'énergie par unité de surface** ; on l'exprime usuellement par $mJ.m^{-2}$. Elle est définie comme un phénomène qui fait apparaître une grandeur intensive propre aux liquides, elle est importante dans l'étude et l'explication de certains problèmes spécifiques, tels que la capillarité, la formation des gouttes, et de bulles dans les liquides, et aussi dans la compréhension du phénomène de la mouillabilité.

Exemple : $\gamma_{lv} = 25 mJ.m^{-2} = 25 \times 10^{-5} N.cm^{-1} = 25 dynes.cm^{-1}$

Au niveau macroscopique, dans les problèmes des écoulements en dynamique des fluides, ce phénomène peut être ignoré. Par contre au niveau microscopique, dans les microsystèmes, c'est-à-dire l'étude du comportement des fluides au niveau moléculaire au voisinage des surfaces et d'interfaces, la tension superficielle n'est pas négligeable, elle doit être prise en considération.

a-Mise en évidence

- Une aiguille ou une pièce de monnaie en métal peuvent flotter à la surface de l'eau, bien que la densité d'un métal est supérieure que celle de l'eau.
- On observe quotidiennement des insectes qui se déplacent sur la surface d'eau d'une marre, comme si elles marcher sur un tapis souple.

- Dans un laboratoire de chimie, on voit tous les jours des ménisques sur les bords des verreries (pipettes, béchers,...).
- Lorsque des gouttes de liquides sont formées sur des surfaces planes horizontales, par exemple, elles ne s'étalent pas mais elles prennent plutôt des formes oblongues.

b-Origine physique de la force de tension superficielle

Pour expliquer l'origine de cette force, on doit chercher au niveau microscopique, c'est à dire loin, dans les interactions électrostatiques entre les individus chimiques, entre les atomes, les molécules, et les ions.

Soit un liquide avec une surface libre au contact de l'air.

Au sein de ce liquide, les forces d'attraction (forces de Van der Waals) s'exerçant sur une molécule à l'intérieur de celui-ci de la part de ses voisines, sont globalement neutres car les molécules environnantes annulent les forces sur cette molécule, puisque son environnement est symétrique.

Par contre, à la surface : la situation est dissymétrique. Les attractions dues aux molécules du liquide sont plus grandes que celles des molécules du (moins nombreuses et plus éloignées), donc les molécules n'interagissent pratiquement qu'avec celles situées « *au-dessus* », la résultante des forces n'est donc pas nulle et est dirigée vers le « *centre* ».

Cette résultante tend à replonger la molécule de la surface du liquide vers l'intérieur. Il en résulte que cette force a pour effet de modifier la pression du liquide à l'interface.

Pour amener une molécule en surface et créer alors une interface (gaz/liquide), il faut fournir un travail donc une certaine énergie. Mais en augmentant cette surface, l'énergie libre de Gibbs croît aussi or la tendance naturelle pour avoir un équilibre est de minimiser l'énergie de Gibbs, ce qui implique de minimiser la surface.

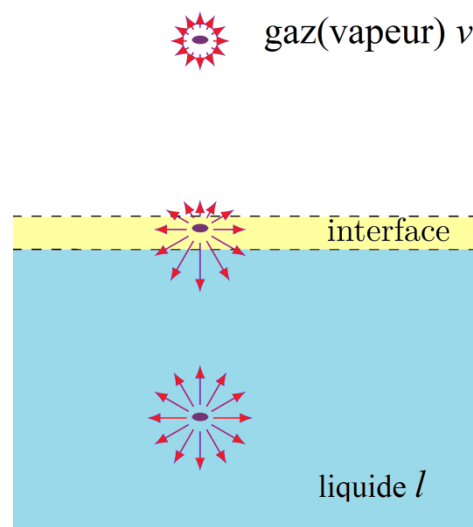


Figure 6 Interactions entre les molécules, à la surface et au milieu du liquide.

Ceci explique que tout liquide a une tendance spontanée à diminuer sa surface de contact avec le gaz, c'est-à-dire rendre la surface minimale, de manière à minimiser son énergie interfaciale libre.

On peut citer que lors de la formation des gouttes ou des bulles, celles-ci prennent des formes sphériques qui présentent de faible rapport surface/volume. La forme sphérique est la configuration d'énergie minimale par rapport à une forme étalée.

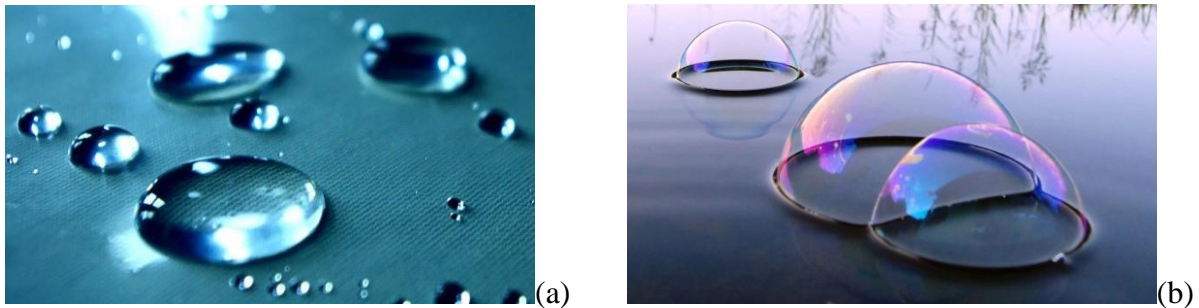


Figure 7 (a) Gouttes d'eau, (b) Bulles de savon, à configuration minimale de l'énergie.

On conclue alors :

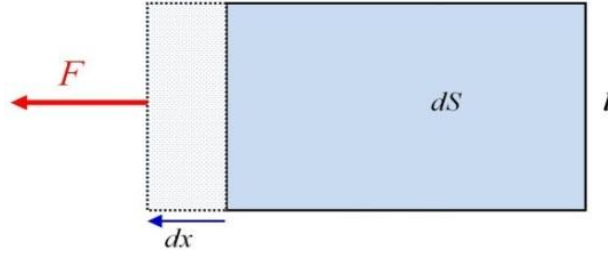
- À toute surface, on associe une énergie supplémentaire dite « énergie de tension superficielle » ou « énergie interfaciale ».
- L'énergie interfaciale est proportionnelle à la surface.

c-Définition mécanique de la tension superficielle :

Pour étirer un élément de surface d'aire égale à dS , il faut fournir un élément de travail dW proportionnel à cet aire du liquide, et on écrit :

$$dW = \gamma \cdot dS \quad (0-0-31)$$

Si on considère le phénomène du côté mécanique, on représente la tension superficielle γ comme une force superficielle \vec{F} tangente à la surface. Le travail à apporter pour augmenter l'aire superficielle correspond à celui de cette force \vec{F} , qu'il faudrait appliquer sur une longueur l de surface pour reproduire la même variation d'aire dS .



On suppose alors une surface de liquide de longueur l , l'énergie correspondante à une augmentation de surface $dS = l \cdot dx$ est donnée par :

$$dW = \gamma \cdot l \cdot dx = F \cdot dx \quad (0-0-32)$$

La tension superficielle $\gamma = \frac{F}{l}$ apparait comme une force par unité de longueur, elle s'exprimera

alors dans le système international (S.I) en $[N \cdot m^{-1}]$ ou encore en $[dyne \cdot cm^{-1}]$.

Tableau II.5 : Tension superficielle pour quelques liquides.

<i>Liquide/air</i>	<i>Tension superficielle</i>	
	$[mJ \cdot m^{-2}]$ ou $[mN \cdot m^{-1}]$	
mercure	47.5	
eau	72.5	
Eau savonneuse	25	
glycérine	65	
Ethanol	22.4	
glycérol	63.4	
Benzène	29	
ether	17	
Ethylène glycol	48	
alpha-Bromonaphtalène	44.4	
Diiodométhane	50.8	

II.3.4. AUTRES TYPES D'INTERACTIONS

Les interactions de van der Waals et électrostatique à longue portée ne permettent pas d'expliquer toujours l'existence et la stabilité des films minces. D'autres interactions répulsives, à très courte portée, doivent être prises en compte :

II.3.4.1 : INTERACTION STERIQUE

Les interactions stériques sont dues généralement à la présence des macromolécules aux interfaces (polymères, protéines, molécules de tensioactifs avec un gros groupement au niveau de leur tête polaire) adsorbées en surface. L'épaisseur du film à laquelle les interactions se manifestent est de l'ordre $2e$, où e est l'épaisseur de la couche adsorbée.

II.3.4.2 : INTERACTION D'HYDRATATION

L'interaction d'hydratation est une interaction répulsive à très courte portée. L'origine de cette interaction est peu comprise et serait due à une organisation microscopique locale des molécules d'eau au voisinage de la surface. Sa forme empirique est :

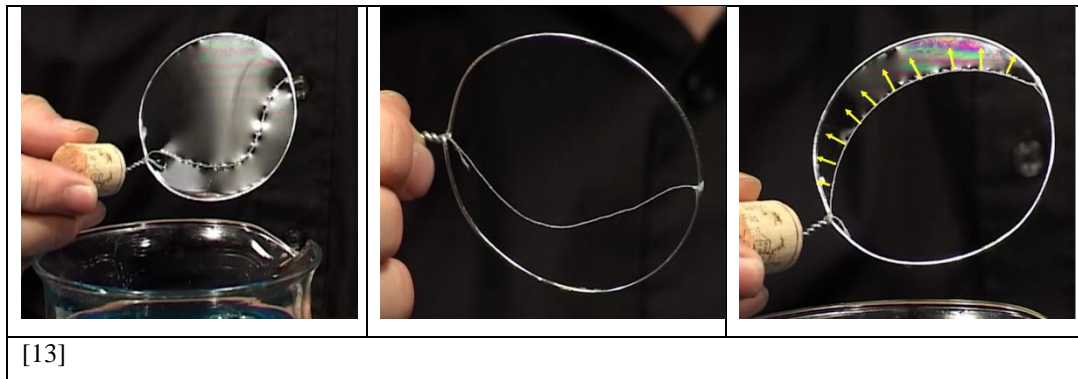
$$P_{\text{hydra}} = Ce^{-h/\lambda} \quad (0-0-33)$$

Où C une constante déterminée expérimentalement ($C > 100 \text{ atm}$) et λ est une longueur caractéristique de 2 à 3 Å.

e –expression de la force capillaire :

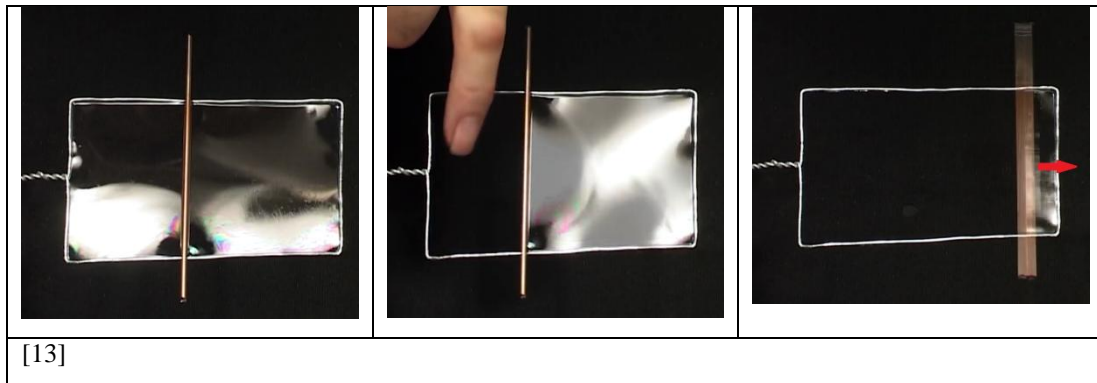
1^{ère} expérience :

- Fabriquons un contour métallique, sur lequel on fixe un fil non tendu.
- Plongeons-le dans un récipient plein d'eau savonneuse puis retirons-le.
- Il se forme alors une membrane fine plane qui s'appuie sur le contour.
- On remarque que le fil est tendu entre les deux parties de la membrane.
- Lorsqu'on crève avec le doigt l'une des deux parties de la membrane, la seconde partie de la membrane se rétrécit et tend le fil, il forme une sorte de ménisque.



2^{ème} expérience :

- Fabriquons un contour métallique rectangulaire.
- Plongeons-le dans un récipient plein d'eau savonneuse puis retirons-le.
- De la même façon que la précédente, il se forme une membrane fine plane qui s'appuie sur le contour rectangulaire.
- Posons doucement une tige métallique mouillée sur les deux côtés du rectangle (formant deux rails), on remarque alors que la tige s'équilibre sous l'action des deux parties de la membrane.
- Lorsqu'on crève avec le doigt l'une des deux parties de la membrane, la seconde partie de la membrane se rétrécit et tire la tige, celle-ci prend un mouvement accéléré du côté de la membrane non-crevée.

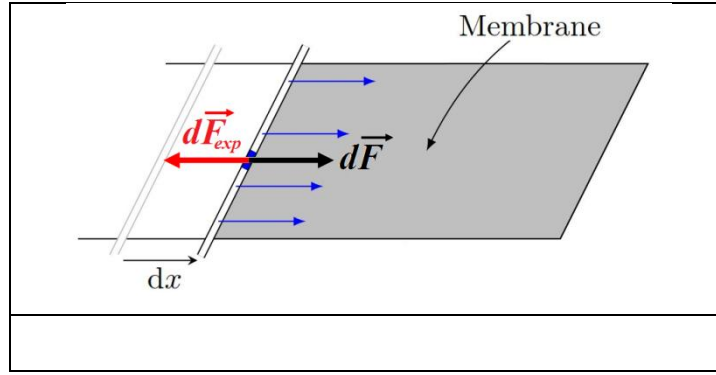


Ces deux expériences montrent que la boucle et la tige sont soumises à des forces dites forces capillaires aux propriétés suivantes :

- Ces forces sont perpendiculaires en chaque point du contour et tendent à minimiser l'aire du film d'eau savonneuse.
- Ces forces sont tangentes à l'interface.
- Ces forces sont réparties de façon uniforme le long du contour.
- Sur chaque élément du contour, on peut définir une densité linéique de force $\frac{d\vec{f}}{d\vec{l}}$

Pour obtenir l'expression de la force capillaire, on prend le modèle simple du rectangle.

Supposons alors qu'un expérimentateur déplace de manière quasi-statique la tige de longueur l en appliquant une force \vec{F}_{exp} .



Notons le déplacement élémentaire de la tige par dx , le théorème de l'énergie cinétique appliqué à la tige donne :

$$dE_c = 0 \quad \text{puisque} \quad v = 0$$

La variation de l'énergie cinétique est égale au travail résistant des forces capillaires de la membrane :

$$dE_c = \delta W_s$$

Mais nous savons que ces forces dérivent d'une énergie potentielle (énergie de surface ou tension superficielle), et puisque la membrane possède deux interface (liquide-gaz) :

$$\delta W_s = -dE_s = -2 \cdot \gamma \cdot l \cdot dx \Rightarrow F_{\text{exp}} = 2\gamma l$$

D'après le principe de l'action et de la réaction (3^{ème} loi de Newton), cette force s'identifie à la résultante des forces capillaires qui s'exercent sur la tige.

De façon générale, on peut modéliser une interface par une membrane tendue : chaque élément de surface est le siège de forces capillaires réparties sur le contour Ω délimitant la portion de surface. Ces forces sont tangentes à l'interface, perpendiculaires en tout point de Ω et données par la relation :

$$d\vec{F} = \gamma \cdot dl \cdot \vec{n} \quad (0-0-34)$$

Où \vec{n} est le vecteur unitaire normale à l'élément du contour.

II.3.5.2 : INTERACTION D'HYDRATATION

L'interaction d'hydratation est une interaction répulsive à très courte portée. L'origine de cette interaction est peu comprise et serait due à une organisation microscopique locale des molécules d'eau au voisinage de la surface. Sa forme empirique est :

$$P_{hydra} = Ce^{-h/\lambda} \quad (0-0-35)$$

Où C une constante déterminée expérimentalement ($C \simeq 100 atm$) et λ est une longueur caractéristique de $2 \text{ à } 3 \text{ \AA}$.

II.4. : PRESSION CAPILLAIRE

La pression capillaire est définie comme la pression interne exercée par un film mince sur ses interfaces et tendant à les écarter, lorsque cette pression est négative et tend à rapprocher les interfaces.

II.5. PRESSION DE DISJONCTION

La pression de disjonction $P_{disj.}(h)$, est la résultante de toutes ces interactions :

$$P_{disj.}(h) = P_{vdW} + P_{elec} + P_{courte\ portée} \quad (0-0-36)$$

Si les deux premières forces sont assez bien décrites par la théorie de DLVO¹[14], l'origine des forces à courte portée reste mal connue. Pour des petits tensioactifs elle est dominée par l'interaction d'hydratation. La **figure (2-7)** illustre la variation de la force avec la distance pour des films d'eau recouverts de monocouches de tensioactifs chargés. La théorie de DLVO décrit correctement la variation de la pression de disjonction avec h , pour $h > h_2$ ($h_2 \sim \lambda \sim$ quelques angstroms). Pour $h > h_2$ la pression de disjonction atteint un maximum $P_{dis(max)}$. Si la pression ΔP appliquée au film est inférieure à $P_{disj.(max)}$, l'amincissement du film s'arrête à une épaisseur h_1 , de l'ordre de quelques dizaines de nm , le film est appelé "film noir

¹ Il est plus connu sous le nom de théorie D.L.V.O. (initiales des auteurs) : Deryaguine, Landau (1941), Verwey et d'Overbeek (1948).

commun" (noir parce que ces 30 films réfléchissent très peu de lumière). Mais si $\Delta P \succ P_{dis(max)}$ et si la constante C est suffisamment élevée, l'amincissement s'arrête à une épaisseur beaucoup plus faible h_2 , donnant lieu à un film dit "film noir de Newton" stabilisé par les interactions à courte portée. Newton été le premier à décrire ces films lors d'observation par microscope optique. Les films noirs de Newton ne peuvent pas être expliqués par la théorie de DLVO, puisque dans cette théorie les forces sont attractives pour $h < h_{max}$, lui-même très supérieur à h_2 .

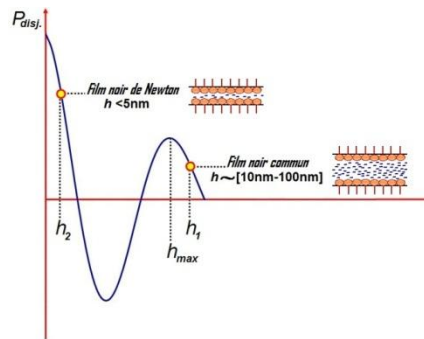


Figure 8 Variation de la pression de disjonction avec l'épaisseur du film dans le cas où les trois interactions (van der Waals, électrostatique, et stérique) sont présentes.

II.6. MOUILLABILITE

II.6.1 : LOI DE YOUNG

Si on a deux fluides en contact avec un solide, l'angle de raccordement de l'interface est donné par la loi de Young

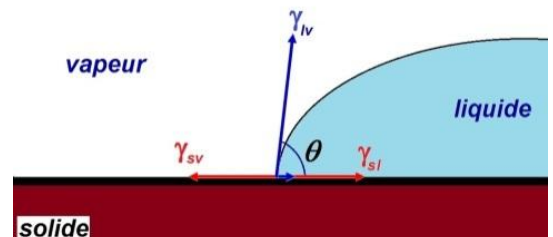
$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (0-0-37)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (0-0-38)$$

θ : est l'angle de contact.

À θ , on associe la notion de tensions de surface (ou énergie de surface). La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par 3 paramètres :

γ_{sl} La tension à l'interface solide-liquide,



γ_{sv} La tension à l'interface solide-vapeur,

γ_{lv} La tension à l'interface liquide-vapeur,

$0 < \theta < 180^\circ$: Dans le fluide le plus dense (par exemple eau par rapport à l'air).

Si le rapport $\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$ est supérieur à **1**, il n'y a pas d'équilibre, le liquide se répand

indéfiniment sur toute la surface du solide.

On appelle la tension d'adhésion comme le produit :

$$\gamma_{adh} = \gamma_{lv} \cdot \cos \theta$$

II.6.2 : MOUILLABILITE

La mouillabilité est une caractéristique non propre à la surface du solide, mais à une combinaison un peu plus subtile qui fait intervenir trois énergies ou tensions différentes. Le résultat est la forme de la goutte de liquide déposée sur le substrat. Plus la goutte va s'étaler plus on décrète la surface comme mouillable (sans oublier que l'atmosphère joue un rôle non négligeable pour la mouillabilité si on change la pression ou la composition du gaz dans lequel on procède au dépôt de la goutte). La notion de mouillage est plus qu'étroitement liée à l'angle de raccordement (ou angle de contact) dont nous allons expliquer la notion dans la suite.

Le **mouillage** d'un liquide sur un solide désigne d'une part la forme que prend le liquide à la surface du solide (mouillage statique) et la façon dont il se comporte lorsqu'on essaie de le faire couler (hystérèse, ancrage, mouillage dynamique). Ces comportements découlent des interactions intermoléculaires entre les molécules de liquide, solide et de gaz à l'interface entre les trois milieux.

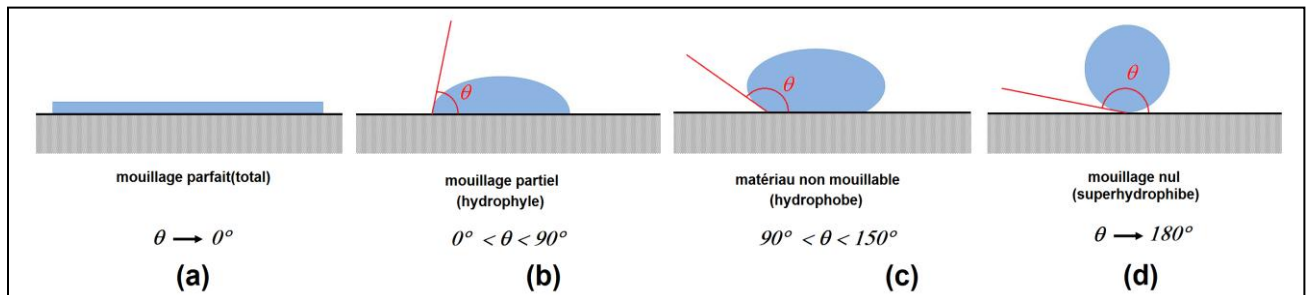


Figure 1: Différents types de mouillage.

II.6.3 : DIFFERENTS TYPES DE MOUILLABILITE

II.6.3.1 : MOUILLAGE STATIQUE

La qualité du mouillage d'un liquide sur un solide est le *degré d'étalement* du liquide sur ce solide. On parle de ***mouillage total*** lorsque le liquide s'étale totalement, et de ***mouillage partiel*** lorsque le liquide forme une goutte sur le solide. Le type de mouillage (total ou partiel) est déterminé par le signe du ***coefficient d'étalement***.

II.6.3.2 : MOUILLAGE TOTAL

Lorsque le coefficient d'étalement est positif, la situation du solide mouillé est plus favorable que la situation du solide sec. Ainsi, le liquide s'étale jusqu'à former un film. On parle de mouillage total. L'angle de contact est alors ***nul*** (figure1-a-).

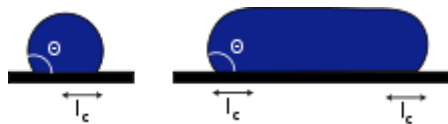
II.6.3.3 : MOUILLAGE PARTIEL

À l'inverse, lorsque le coefficient d'étalement est négatif, la situation du solide sec est plus favorable que la situation du solide mouillé. Ainsi, le liquide se rétracte et forme une ***goutte***. On parle de mouillage partiel. L'angle de contact résulte alors de l'équilibre des tensions de surfaces et est donné par la ***loi de Young-Dupré*** (figure1-b-).

II.6.3.4 : MOUILLAGE NUL

La limite où l'angle de contact est égal à 180 degrés est appelée ***mouillage nul***. Ainsi, une surface chaude permet d'obtenir un mouillage nul. On parle alors de ***caléfaction***. Il est possible de s'approcher de telles surfaces grâce à la ***super hydrophobie*** (l'angle de contact est alors supérieur à 150 degrés). L'***effet lotus*** est un exemple concret permettant de fabriquer des surfaces ***super hydrophobes*** grâce à une nano-structuration de la surface (figure1-c-d-).

II.6.3.5 : FORME DES GOUTTES



Forme d'une goutte déposée sur un liquide en fonction de sa taille (comparée à la longueur capillaire)

La forme d'une goutte déposée sur un solide dépend de l'angle de contact et de sa taille. Si le rayon de la goutte est inférieur à la **longueur capillaire**, la goutte est une calotte sphérique dont la taille est fixée par le volume et l'angle de contact. À plus grande échelle, la goutte est aplatie par la gravité et à la forme d'une flaque.

$$R > \kappa^{-1} \quad (0-0-39)$$

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \cdot g}} \quad (0-0-40)$$

Le mouillage

Le mouillage est traité en détails dans le chapitre suivant.

Seuls sont apportés ici quelques éléments de base propres aux milieux poreux.

Le mouillage d'un liquide sur une surface est caractérisé par l'**angle de contact** formé entre une goutte de ce liquide et une surface horizontale, on note cet angle θ . Cet angle dépend des tensions de surface impliquées dans l'équilibre de la goutte.

Pour un écoulement diphasique en milieu poreux, l'angle de contact intervient dans la définition de la pression capillaire. La pression capillaire de ce pore est donnée par l'expression suivante :

$$p_c = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta \quad (0-0-41)$$

Où : r est le rayon d'un pore, θ est l'angle entre l'interface et la surface du pore.

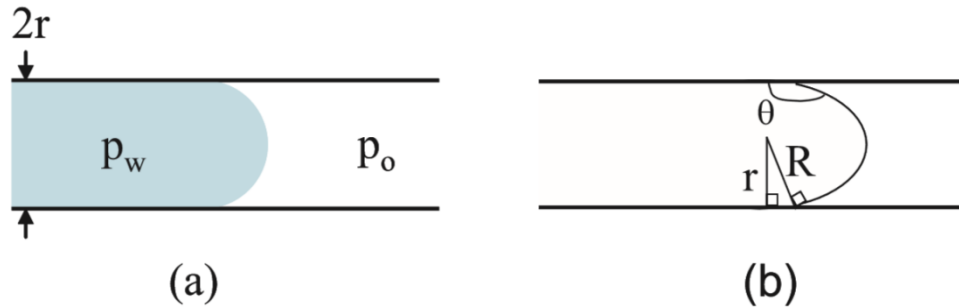


Figure : (a) Écoulement diphasique dans un tube cylindrique de rayon r . Le fluide non-mouillant est foncé. La différence de pression à l'interface des deux fluides est donnée par la pression capillaire : $p_c = p_w - p_o$; (b) Représentation géométrique d'une surface incurvée avec un angle de mouillage θ dans un tube de rayon r .

II.6.3.6 : HYSTERESIS DU MOUILLAGE ET ANCRAGE

Une sollicitation extérieure (par exemple la gravité) a alors tendance à déplacer la ligne de contact. Dans un cas idéal, ce déplacement se fait à angle de contact constant. Parfois, sous l'effet

d'une telle sollicitation extérieure, l'angle de contact varie sans que la ligne de contact ne bouge de façon notable. On dit alors qu'il y a ancrage de la ligne de contact

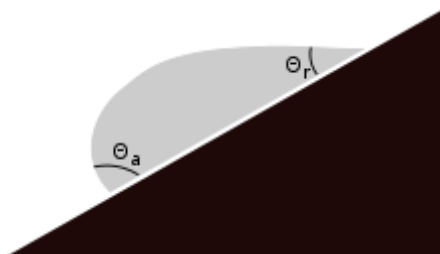
a -Ancrage

Ancrage d'une goutte sur une arête franche. Le zoom montre que l'angle de contact reste toujours le même mais que la forme de la goutte s'adapte à la courbure de l'arête franche.

Un cas simple qui conduit à cette situation d'ancrage est celui où la ligne de contact se trouve sur une arête vive, par exemple au bord d'une plaque solide. Dans ce cas, l'orientation de la surface solide varie sur des distances courtes. Vu de loin, l'angle de contact varie entre deux valeurs extrêmes sans que la ligne de contact ne bouge. Vu de près, l'angle de contact est en réalité toujours égal à sa valeur habituelle : la ligne de contact se déplace en fait très légèrement pour que l'orientation locale de la surface solide s'adapte à la nouvelle orientation de l'interface gaz/liquide.

Une autre situation d'ancrage est le cas d'une surface solide dont les propriétés de mouillage changent en un point donné. La ligne de contact peut alors être piégée sur la ligne de transition entre deux états de surface et, sur cette ligne, l'angle de contact peut prendre toutes les valeurs possibles entre les valeurs attendues sur chaque surface de part et d'autre.

b - Hystérésis



Hystérésis de l'angle de contact : ruissellement d'une goutte après déformation.

Lorsque la surface solide n'est pas homogène, l'effet d'ancrage peut avoir lieu partout. Il en résulte que l'angle de contact peut varier à tout endroit de la surface. On appelle angle d'avancé_____la valeur la plus grande de l'angle de contact et angle de reculée _____la plus petite. La différence entre ces deux angles limites est appelée hystérèse de l'angle de contact.

La ligne de contact ne se met à avancer que si l'angle de contact est supérieur à _____.

De même, elle ne recule que si l'angle de contact est inférieur à _____.

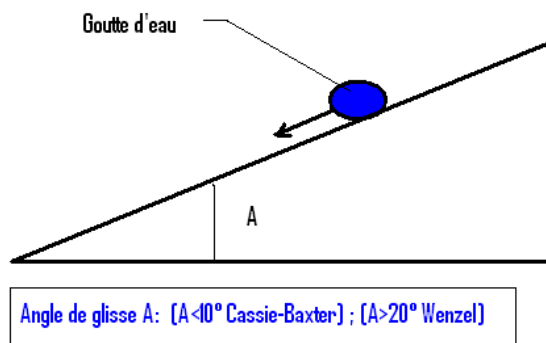
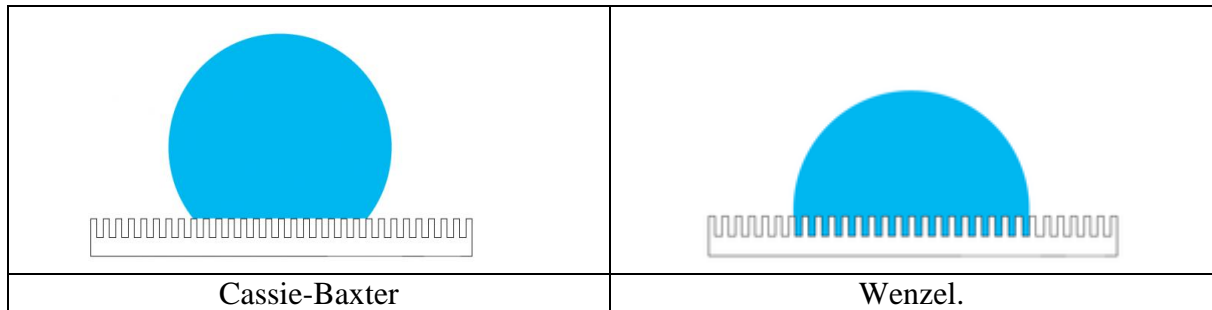
Une conséquence de ce phénomène est l'accrochage d'une goutte sur un plan incliné.

Lorsqu'une goutte est soumise à la gravité, elle commence par se déformer jusqu'à ce que l'angle à l'avant de la goutte soit égal à l'angle d'avancée et l'angle à l'arrière égal à l'angle de reculée. Ensuite, seulement elle ruisselle.

c -Dynamique du mouillage

La dynamique du mouillage est la modélisation et l'observation du mouvement d'une ligne triple, c'est-à-dire de la frontière [liquide /gas (air)] en mouvement sur un solide. Typiquement, il s'agit de prédire la vitesse d'avancée d'une goutte de liquide sur un solide.

Sur la figure suivante, sont présentés les deux cas d'école, qui peuvent se différencier grâce à l'angle de glisse illustré sur la figure annexe. C'est l'angle (quand on se trouve dans un cas de super hydrophobie) limite, avant que la goutte se mette en mouvement. Si cet angle est inférieur à 10 degrés, on est dans le cas Cassie Baxter et s'il est supérieur à 20 degrés c'est le cas de Wenzel.



Les tensions ou énergies de surface, présentées sur la figure précédente vont être explicité dans le prochain intitulé.

References

- [1] F. Poncin-Epaillard, T. Vrlinic, D. Debarnot, M. Mozetic, A. Coudreuse, G. Legeay, B. El Moulaj, and W. Zorzi: *Journal of Functional Biomaterials*, Vol. 3, 2012, No 3, p. 528, <http://www.mdpi.com/2079-4983/3/3/528>
- [2] A. J. Patel, P. Varilly, S. N. Jamadagni, M. F. Hagan, D. Chandler, and S. Garde: *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 116, 2012, No 8, p. 2498-2503,
- [3] Anon.: drops of water and leaves wallpaper in 'http://www.10wallpaper.com/fr/view/drops_of_water_and_leaves_wallpaper_01.html', 2011.
- [4] J. W. McBain: *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 30, 1925, No 2, p. 239-247, DOI: 10.1021/j150260a005
- [5] B.V. Derjaguin and V. Smilga: Electronic theory of adhesion. In: *Adhesion, Fundamentals and Practice.*, edited by, McLaren and Son, London, 1969, p. 152-163, DOI,
- [6] S. Voyutskii: *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 33, 1960, No 3, p. 748-756,
- [7] S. Voyutskii: *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 34, 1961, No 4, p. 1188-1189,
- [8] A. I. Shapovalova, S. S. Voyutskii, and A. P. Pisarenko: *Rubber Chem. Technol.*, Vol. 31, 1958, No 1, p. 89-97, DOI: 10.5254/1.3542269
- [9] J. W. Jeong, S. R. Yang, Y. H. Hur, S. W. Kim, K. M. Baek, S. Yim, H.-I. Jang, J. H. Park, S. Y. Lee, C.-O. Park, and Y. S. Jung: *Nature Communications*, Vol. 5, 2014, p. 5387, DOI: 10.1038/ncomms6387
<http://www.nature.com/articles/ncomms6387#supplementary-information>
- [10] H. Schonhorn: Adhesion and Adhesives: Interactions at Interfaces. In: *Adhesion in Cellulosic and Wood-Based Composites*, edited by J. F. Oliver, Springer US, Boston, MA, 1981, p. 91-111, DOI: 10.1007/978-1-4684-8983-5_5
- [11] R. McLassus: Une pièce de monnaie hongroise en aluminium (1 pengő) flottant sur l'eau, grâce à la force de tension superficielle., in 'GNU Free Documentation License.', 2006.
- [12] C. C. Tomo.Yun: Bulle de savon, in '<http://www.yunphoto.net/fr/jouken.html>', 2016.
- [13] UNICIEL: Tension superficielle, 2012, <https://www.youtube.com/user/Unisciel>.
- [14] B. V. Derjaguin: *Theory of stability of colloids and thin films*, Consultants Bureau, New York, US, 1989, DOI,