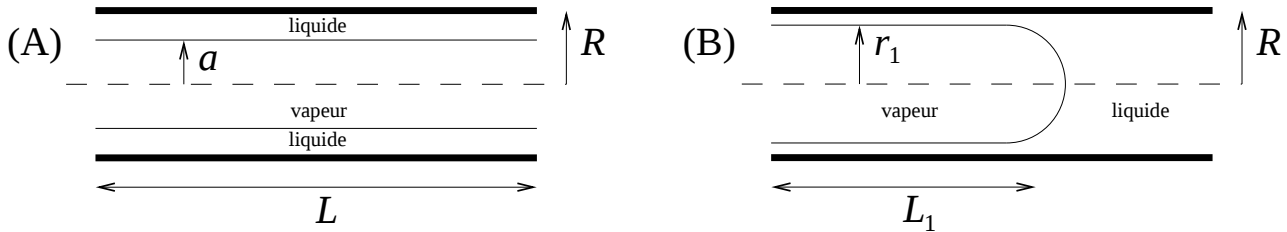


DEVOIR À LA MAISON

I Condensation dans un milieu poreux

On considère un pore cylindrique de rayon R et de longueur L , à une température T fixée. Une particule repérée par ses coordonnées cylindriques (r, θ, z) interagit avec la paroi selon un potentiel $U(r)$. Le liquide mouille parfaitement la paroi. On note $\mu_i^0(T, P)$ le potentiel chimique par particule de la phase i ($i = \text{liq}$ pour liquide ou vap pour vapeur) en l'absence d'interaction, $P_i(r)$ la pression de la phase i au point de rayon r , P_0 la pression de vapeur saturante à T , v_{liq} le volume par particule dans la phase liquide (que l'on prendra constant), et σ la tension de surface liquide-vapeur.



A Instabilité du film liquide

On considère un film annulaire de liquide, de rayon intérieur a , en équilibre avec la vapeur (configuration (A)).

1. Ecrire le potentiel chimique d'une particule dans le liquide au voisinage de l'interface en faisant apparaître $P_{\text{liq}}(a) - P_0$.
2. Ecrire le potentiel chimique d'une particule dans la vapeur au voisinage de l'interface en faisant apparaître $P_{\text{vap}}(a)/P_0$. On assimilera la vapeur à un gaz parfait.
3. Ecrire la condition d'équilibre mécanique à l'interface liquide-vapeur.
4. On suppose que $P_0 - P_{\text{vap}} \ll \sigma/a$. Montrer alors que, à l'équilibre :

$$P_{\text{vap}}(a) = P_0 \exp\left(-\frac{\sigma v_{\text{liq}}}{a k_B T}\right) \quad (1)$$

5. A l'équilibre, que peut-on dire du potentiel chimique en tout point ? A l'aide des questions A.2 et A.4, donner son expression.
6. Pour un système de N particules en contact avec un réservoir imposant la température T , la pression P et le potentiel chimique μ , l'équilibre fixe $N = N_{\text{eq}}$ et la stabilité de l'équilibre impose :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, P, N=N_{\text{eq}}} \geq 0 \quad (2)$$

Interpréter physiquement cette inégalité en terme d'échange de particules avec le réservoir.

En déduire que le film de la configuration (A) devient instable si le rayon a devient inférieur à un rayon critique a_c , et donner l'équation implicite satisfaite par a_c .

B Etude d'un pore partiellement rempli

On considère maintenant un pore dont une partie est couverte par un film annulaire de liquide de rayon r_1 et de longueur L_1 , et l'autre remplie de liquide (configuration (B)). On suppose le pore suffisamment long pour pouvoir négliger dans les calculs la contribution du ménisque raccordant les deux parties. On cherche la configuration (B) la plus stable, à nombre de particules fixé.

1. La température T est fixée, ainsi que le nombre total de particules dans le pore. On néglige le nombre de particules en phase vapeur. Le nombre de particules de liquide N est donc fixé, de même que le volume de liquide (car on le suppose incompressible). Quel est le potentiel thermodynamique Φ adapté ?
2. Quand $L_1 \rightarrow L$, on se retrouve dans la configuration (A) ; on note a la valeur correspondante de r_1 , fixée par le nombre de particules N en phase liquide. Pour une configuration (B) quelconque, donner la relation entre r_1 , L_1 , a et L . Dans quel intervalle peut varier r_1 ?
3. On rappelle que l'énergie libre par unité de volume f s'écrit :

$$f = \frac{\mu}{v_{\text{liq}}} - P \quad (3)$$

Exprimer $\Phi - [\mu_{\text{liq}}^0(T, P_0) - P_0 v_{\text{liq}}] N$ en fonction de σ , $U(r)$, v_{liq} , R , L , r_1 et L_1 .

4. A l'aide de la question B.2, éliminer L_1 de l'expression de Φ .
5. Montrer qu'un état d'équilibre du système correspond à $r_1 = a_m$ avec :

$$\frac{2}{a_m^2} \int_0^{a_m} dr r U(r) = U(a_m) + \frac{\sigma v_{\text{liq}}}{a_m} \quad (4)$$

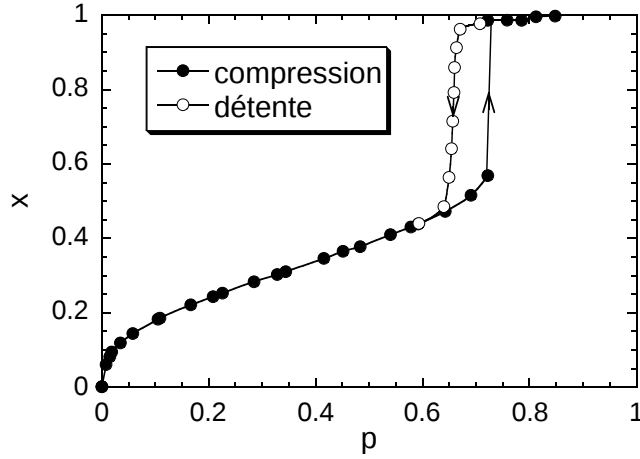
a_m dépend-il de la quantité de liquide ?

On admet que, pour tout potentiel $U(r)$ physiquement acceptable, on a les propriétés suivantes :

- il existe un unique rayon a_c pour lequel la configuration (A) devient instable (voir question A.6)
 - il existe une unique solution a_m à l'équation (4)
 - Φ est minimal en a_m
 - $a_m > a_c$.
6. On considère un film suffisamment mince pour avoir $a > a_m$. Tracer l'allure de $\Phi(r_1)$ pour r_1 compris entre a_c et R , en plaçant a et a_m sur l'axe des abscisses. La valeur $r_1 = a_m$ correspond-elle à une configuration (B) acceptable ? Quelle est la configuration d'équilibre du système ?
 7. On considère un film suffisamment épais pour avoir $a_c < a < a_m$. Tracer l'allure de $\Phi(r_1)$ pour r_1 compris entre a_c et R , en plaçant a et a_m sur l'axe des abscisses. La valeur $r_1 = a_m$ correspond-elle à une configuration (B) acceptable ? Quelle est la configuration d'équilibre du système ?
 8. Expliquer qualitativement pourquoi l'existence du ménisque crée en réalité une barrière d'énergie pour passer de la configuration (A) à la configuration (B). En déduire quelle est (ou quelles sont) la (ou les) configuration(s) possible(s) du système en fonction de a .

C Comparaison avec l'expérience

Dans une expérience, on mesure la fraction volumique du pore remplie par le liquide, x , en fonction de la pression imposée à l'extérieur du pore, $P_\infty = p P_0$. On a mesuré la courbe suivante pour du krypton dans un réseau de pores cylindriques. On observe une hystérésis entre la compression et la détente. Interpréter ces observations dans le cadre du modèle étudié, en donnant les configurations du système pour les différentes branches de la courbe expérimentale.



II Forme des gouttes

La question 3 est indépendante des précédentes.

On s'intéresse à la forme d'une goutte posée sur un substrat dans un champ de pesanteur $\mathbf{g}$. Pour simplifier, on supposera la goutte invariante par translation selon une direction parallèle au substrat, et perpendiculaire au plan de la figure 1 : on est alors ramené à un problème à deux dimensions, où la goutte est entièrement caractérisée par son profil $\zeta(x)$ (cf figure 1). Dans toute la suite, on se placera dans le cas où la dimension de la goutte dans la direction perpendiculaire à la feuille est de longueur unité.

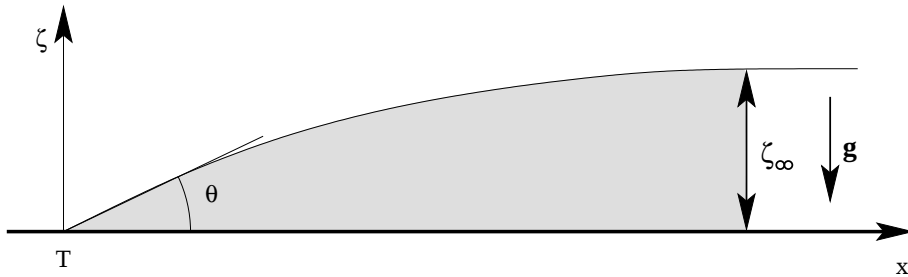


FIG. 1 – Profil d'une goutte posée sur un substrat.

On appelle respectivement γ_{LV} , γ_{SL} et γ_{SV} les tensions d'interface entre le liquide et la vapeur, le substrat et le liquide, et le substrat et la vapeur. On rappelle l'interprétation en terme de force d'une tension d'interface γ , représentée schématiquement sur la figure 2 : la partie droite de l'interface (vue de dessus) exerce sur la partie gauche une force par unité de longueur γ .

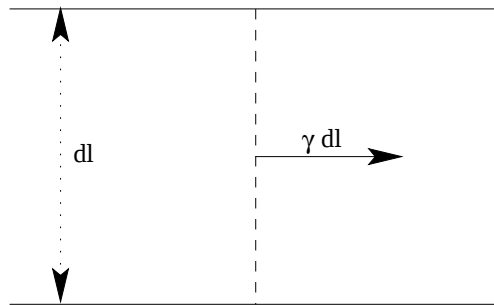


FIG. 2 – Force due à la tension d'interface.

Pour les applications numériques, on prendra les valeurs pour l'eau : $\gamma_{LV} = 70 \text{ mN m}^{-1}$ et une densité $\rho_L = 1000 \text{ kg m}^{-3}$.

1. Relation de Young-Dupré

La ligne de contact est la ligne où se rejoignent les trois interfaces (point T sur la figure 1). En écrivant l'équilibre des forces s'exerçant sur la ligne de contact, donner la relation entre l'angle de contact θ (défini sur la figure 1) et les trois tensions d'interface.

2. Forme macroscopique de la goutte

- (a) Pour une goutte suffisamment petite, on peut négliger les forces de pesanteur. Justifier, sans calcul, la forme que prend la goutte.
- (b) Pour une goutte suffisamment volumineuse, les forces de pesanteur ont tendance à aplatir le sommet. On suppose dans cette question que la goutte atteint une hauteur constante ζ_∞ (à droite sur la figure 1).
 - i. Soit P_∞ la pression dans la vapeur au sommet de la goutte. Ecrire à l'équilibre mécanique les profils des pressions dans la vapeur ($P_V(\zeta)$) et dans le liquide ($P_L(\zeta)$) en fonction de la hauteur z au dessus du substrat et des densités de la vapeur (ρ_V) et du liquide (ρ_L).
 - ii. On suppose $\rho_V \ll \rho_L$. Quelle est la résultante horizontale des forces de pression exercées sur la portion de la goutte en gris sur la figure 1 ?
 - iii. Ecrire sans calcul la résultante des forces capillaires sur la portion de la goutte en gris sur la figure 1 (cette résultante est horizontale).
 - iv. En écrivant l'équilibre mécanique de la portion de la goutte en gris sur la figure 1, déterminer la hauteur maximale de la goutte, ζ_∞ , en fonction de γ_{LV} , ρ_L , g et θ .
 - v. *Application numérique.* On renverse un verre d'eau sur une table. L'angle de contact est $\theta = 5^\circ$. Estimer la taille de la flaque.
- (c) Donner sans calcul la taille caractéristique qui sépare les deux régimes précédents. Estimer sa valeur pour l'eau.

3. Forme du bord de la goutte

Après les considérations macroscopiques précédentes, on s'intéresse aux détails microscopiques au voisinage de la ligne de contact (point T sur la figure 1). On étudie une goutte très mince et très étendue, qui forme un film sur le substrat. Elle mouille partiellement le substrat, et présente avec celui-ci un angle de contact *macroscopique* θ , avec $0 < \theta \ll 1$. Le terme *macroscopique* indique que cet angle est un angle apparent, observé suffisamment loin de la ligne de contact (voir figure 3). Très près de cette ligne, les interactions avec le substrat modifient le profil, d'une façon que l'on cherche à préciser.

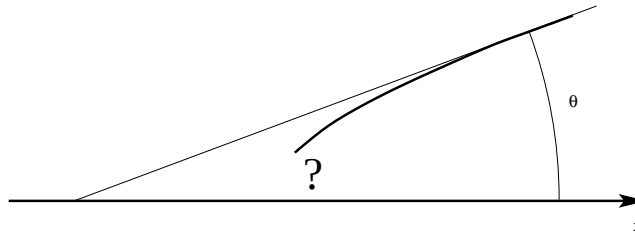


FIG. 3 – Déformation du bord de la goutte.

On admet que l'énergie libre d'une goutte de profil $\zeta(x)$ ($0 \leq x \leq x_M$) s'écrit :

$$f = f_0 + \int_0^{x_M} dx \left[C + \frac{A}{12\pi\zeta^2} + K \left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 + G(\zeta) \right] \quad (5)$$

où f_0 , C , A , et K sont des constantes. On supposera $A > 0$.

(a) Interprétation des différents termes

- i. $G(\zeta) dx$ est l'énergie potentielle de pesanteur de la tranche de film comprise entre x et $x + dx$. Exprimer $G(\zeta)$.
- ii. Le terme C représente l'excès d'énergie d'interface du substrat couvert d'un film très épais et d'épaisseur constante par rapport au substrat sec. Exprimer C en fonction des tensions d'interface.
Le terme $A/(12\pi\zeta^2)$ est inclus pour tenir compte des interactions de Van der Waals qui deviennent non négligeables pour les films minces. On ne demande pas de le justifier.
- iii. Le terme $K(d\zeta/dx)^2$ correspond à l'énergie liée à l'excès d'aire de l'interface liquide-vapeur entre un film quelconque et un film d'épaisseur constante. On rappelle que, pour une courbe $\zeta(x)$, la longueur d'une section infinitésimale est donnée par l'abscisse curviligne ds qui vérifie : $(ds)^2 = (dx)^2 + (d\zeta)^2$. En déduire l'expression de K .

(b) Profil de la goutte à l'équilibre

- i. La goutte est en équilibre avec un thermostat. On suppose le liquide incompressible et peu volatil, si bien que le volume et le nombre de particules de la goutte sont fixés. Quel est le potentiel thermodynamique adapté au problème ? Comment déterminer l'équilibre ?
- ii. Etablir l'équation différentielle vérifiée par $\zeta(x)$ à l'équilibre. NB : pour simplifier les calculs, on admettra que l'on n'a besoin d'imposer de contrainte ni sur la conservation du volume total de la goutte, ni sur la conservation du nombre de particules.
- iii. Montrer que l'équation différentielle précédente peut s'intégrer en :

$$K \left(\frac{d\zeta}{dx} \right)^2 = \frac{\gamma_{LV}}{2} \left(\frac{a}{\zeta} \right)^2 + G(\zeta) + D \quad (6)$$

où D est une constante d'intégration que l'on ne cherchera pas à déterminer. Donner l'expression de a .

- iv. *Application numérique.* Pour l'eau sur la plupart des solides, $A \simeq 10^{-19}$ J. Estimer a .

On cherche à résoudre l'équation (6) au voisinage de la ligne de contact. On peut alors négliger $G(\zeta)$, ce que l'on fera dans toute la suite.

- v. En admettant que $D = \gamma_{LV} \theta^2/2$, déterminer le profil de la goutte ζ en fonction de x , a et θ . Tracer son allure.
- vi. Le raisonnement précédent est valable pour $d\zeta/dx \ll 1$. A quelle condition sur ζ le profil trouvé à la question précédente est-il acceptable ?
- vii. Estimer la hauteur à partir de laquelle le profil s'écarte d'une droite.
Application numérique. Estimer sa valeur pour $A \simeq 10^{-19}$ J et $\theta = 1^\circ$.
- viii. On s'intéresse enfin à la limite de mouillage total, $\theta \rightarrow 0$. En admettant que $D = 0$, résoudre l'équation (6) et déterminer le profil de la goutte ζ en fonction de x et a . Tracer son allure.

Référence : *Gouttes, bulles, perles et ondes*, P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, Belin, 2002.