

## DEVOIR À LA MAISON - CORRECTION SUCCINCTE

**I Condensation dans un milieu poreux****A Instabilité du film liquide**

1. Le liquide est soumis à un potentiel extérieur ; son potentiel chimique  $\mu_{\text{liq}}$  s'exprime en fonction du potentiel chimique  $\mu_{\text{liq}}^0$  du système sans champ :  $\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{liq}}^0(T, P) + U(r)$ . Ici,  $P$  dépend de  $r$  (système inhomogène). En utilisant la relation de Gibbs-Duhem [ $Nd\mu = VdP - SdT$ ], on a en  $r = a$

$$\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{liq}}^0(T, P_0) + v_{\text{liq}}(P_{\text{liq}}(a) - P_0) + U(a). \quad (1)$$

2. Pour un gaz parfait de densité  $n$  et sans champ extérieur,  $\mu_{\text{vap}}^0 = kT \log(n\Lambda^3)$ , d'où, en  $r = a$

$$\mu_{\text{vap}} = \mu_{\text{vap}}^0(T, P_0) + kT \log\left(\frac{P_{\text{vap}}(a)}{P_0}\right) + U(a). \quad (2)$$

3. Condition d'équilibre mécanique à l'interface liquide-vapeur : loi de Laplace

$$P_{\text{vap}}(a) - P_{\text{liq}}(a) = \frac{\sigma}{a}. \quad (3)$$

4. A l'équilibre :  $\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{vap}}$  [sans oublier  $\mu_{\text{liq}}^0(T, P_0) = \mu_{\text{vap}}^0(T, P_0)$ ]. En supposant  $P_0 - P_{\text{vap}}(a) \ll \sigma/a$ , on a  $P_{\text{liq}}(a) - P_0 \simeq -\sigma/a$ . On en déduit

$$P_{\text{vap}}(a) = P_0 \exp\left(-\frac{\sigma v_{\text{liq}}}{a k_{\text{B}} T}\right). \quad (4)$$

Noter que  $P_{\text{liq}}(a) < P_{\text{vap}}(a) < P_0$ .

5. A l'équilibre, le potentiel chimique est uniforme :

$$\mu = \mu_{\text{vap}}^0(T, P_0) - v_{\text{liq}} \frac{\sigma}{a} + U(a). \quad (5)$$

6. On doit prendre garde que pour une phase pure homogène, l'intensivité de  $\mu$  impose

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, P} = 0. \quad (6)$$

Dans le cas présent à  $T$  et  $P_0$  fixés, la stabilité du film liquide impose que  $\mu$  soit une fonction croissante du nombre de molécules  $N_{\text{liq}}$  (si  $\delta N_{\text{liq}} > 0$ , la croissance de  $\mu$  induit un transfert vers le réservoir  $\equiv$  force de rappel). Autrement dit, on doit avoir

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial a}\right)_{T, P_0} \leq 0. \quad (7)$$

Implicitement, le potentiel  $U(r)$  doit être attractif ; il est donc minimum en  $r = R$  (contact avec la paroi du pore), et varie peu au voisinage de  $r = 0$ . La fonction  $-v_{\text{liq}} \sigma/r + U(r)$  a donc une forme en cloche avec un maximum en  $r = a_c$  avec

$$v_{\text{liq}} \frac{\sigma}{a_c^2} = -\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=a_c}. \quad (8)$$

La condition de stabilité du film liquide s'écrit finalement  $a > a_c$ .

## B Etude d'un pore partiellement rempli

1. Le potentiel thermodynamique adapté est l'énergie libre  $\Phi = F(T, V, N)$ .
2. Conservation de la matière :  $Nv_{\text{liq}} = \pi(R^2 - a^2)L = \pi(R^2 - r_1^2)L_1 + \pi R^2(L - L_1)$ , soit aussi  $a^2L = r_1^2L_1$  (conservation du volume occupé par le gaz). On a par conséquent  $r_1 \in [a, R]$ .
3. On intègre l'énergie libre volumique, sans oublier le coût de l'interface :

$$\Phi = 2\pi r_1 L_1 \sigma + L_1 \int_{r_1}^R f(r) 2\pi r dr + (L - L_1) \int_0^R f(r) 2\pi r dr. \quad (9)$$

Pour calculer  $\Phi - [\mu_{\text{liq}}^0(T, P_0) - P_0 v_{\text{liq}}] N$ , il suffit de remplacer  $f$  dans le membre de droite de (9) par  $f - \mu_{\text{liq}}^0/v_{\text{liq}} + P_0$ . Compte tenu de  $f = \mu_{\text{liq}}/v_{\text{liq}} - P_{\text{liq}}$  et de la relation (1), on a finalement

$$\begin{aligned} \Phi - [\mu_{\text{liq}}^0(T, P_0) - P_0 v_{\text{liq}}] N &= 2\pi r_1 L_1 \sigma + L_1 \int_{r_1}^R U(r) 2\pi r dr / v_{\text{liq}} + (L - L_1) \int_0^R U(r) 2\pi r dr / v_{\text{liq}} \\ &= 2\pi r_1 L_1 \sigma + \frac{2\pi}{v_{\text{liq}}} \left[ L \int_0^R U(r) r dr - L_1 \int_0^{r_1} U(r) r dr \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

4. On remplace  $L_1$  par  $a^2L/r_1^2$  dans l'énergie libre ci-dessus.
5. Condition de stationnarité de  $\Phi$  :  $\partial\Phi/\partial r_1 = 0$ , soit encore

$$\frac{2}{r_1^2} \int_0^{r_1} dr r U(r) = U(r_1) + \frac{\sigma v_{\text{liq}}}{r_1}. \quad (11)$$

La solution de cette équation, notée  $a_m$  (rayon d'équilibre), ne dépend pas de la quantité de liquide. Elle ne dépend pas non plus de la taille du pore  $R$ , si ce n'est via la contrainte implicite  $a_m < R$ .

6. Cas  $a > a_m$  : le système ne dispose pas d'assez de matière pour pouvoir former un film de rayon intérieur  $a_m$  dans une partie du pore. On doit en effet toujours avoir  $r > a$ . La configuration (B) n'est donc pas acceptable, et le minimum admissible de  $\Phi$  est atteint en  $r = a$ .
7. Si la quantité de matière est plus importante (cas  $a_c < a < a_m$ ), la configuration (B) est physiquement acceptable, et le minimum de  $\Phi$  est atteint en  $r_1 = a_m$  (situation d'équilibre).
8. Le domaine de stabilité de la configuration (B) est  $a < a_m$ . A l'inverse, la configuration (A) peut exister pour  $a > a_c$ . Par hypothèse,  $a_c < a_m$ , et dans la zone  $a_c < a < a_m$  la configuration (A) est *a priori* méta-stable : le passage de (A) à (B) nécessite la nucléation d'un ménisque, ce qui a un coût énergétique. On se convainc ainsi que la barrière d'énergie en question est responsable d'un phénomène d'hystérésis. En résumé :

variation de $a$ :	0	$a_c$	$a_m$
(A) :	instable	métastable	stable
(B) :	stable	stable	instable

## C Comparaison avec l'expérience

Lorsque  $P_0$  augmente,  $a$  diminue. Pour les faibles pressions, le système se trouve dans la configuration (A), et y reste jusqu'à ce que  $a$  atteigne la valeur  $a_c$ , en dessous de laquelle la seule configuration stable est (B). On passe ainsi discontinûment d'un film d'épaisseur  $R - a$  à une situation de type (B) avec des pores partiellement remplis, coexistant avec un film d'épaisseur  $R - a_m < R - a$ . La quantité  $x$  représentée sur le graphe croît avec  $L - L_1$  et subit donc elle aussi une discontinuité. Inversement, en abaissant la pression,  $a$  augmente ; les pores se vident progressivement de sorte que  $L_1$  augmente et  $r_1$  reste fixé à la valeur  $a_m$ . Lorsque  $a = a_m$ , le système est dans une configuration (B) avec  $L = L_1$ , qui est donc également de type (A). Le système reste ensuite dans l'état (A) avec une valeur de  $a$  qui augmente graduellement. Il n'y a par conséquent pas de discontinuité de l'épaisseur du film lorsque  $P$  décroît depuis une situation de forte pression où (B) est stable. Ce scénario est cohérent avec les données expérimentales.

## II Forme des gouttes

### 1. Relation de Young-Dupré

Les trois interfaces exercent chacune une force tangente à l'interface :

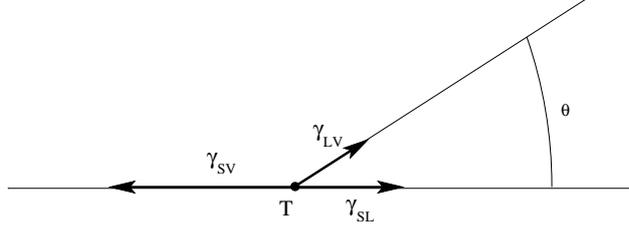


FIG. 1 – Equilibre des forces s'exerçant sur la ligne de contact.

En projetant sur l'axe horizontal, on obtient  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ , soit  $\boxed{\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}}$ . Le liquide mouille partiellement le substrat si  $|\gamma_{SV} - \gamma_{SL}| < \gamma_{LV}$ .

### 2. Forme macroscopique de la goutte

- Les forces capillaires imposent une surface liquide-vapeur minimale. La goutte prend donc la forme d'une calotte sphérique, telle que l'angle de contact avec le substrat soit  $\theta$ . Dans le cas 2D de l'énoncé, ce serait plutôt un cylindre de section circulaire tronqué parallèlement à son axe.
- On écrit l'équilibre hydrostatique :  $P_i(z) = P_\infty + \rho_i g(\zeta_\infty - z)$ , avec  $i = V$  ou  $L$ .
  - Pour  $\rho_V \ll \rho_L$ , on peut considérer  $P_V = P_\infty$ . La vapeur exerce une force de pression localement normale à l'interface liquide-vapeur. La résultante horizontale ne dépend que de la projection de l'interface sur la verticale. Elle vaut donc  $P_\infty \zeta_\infty \hat{\mathbf{x}}$ . Le liquide à droite de la portion grisée exerce une force dans la direction opposée :

$$-\int_0^{\zeta_\infty} [P_\infty + \rho_L g(\zeta_\infty - z)] dz = -[P_\infty \zeta_\infty + \rho_L g \zeta_\infty^2 / 2] \hat{\mathbf{x}}.$$

La résultante horizontale des forces de pression vaut donc  $-\rho_L g \zeta_\infty^2 / 2 \hat{\mathbf{x}}$ .

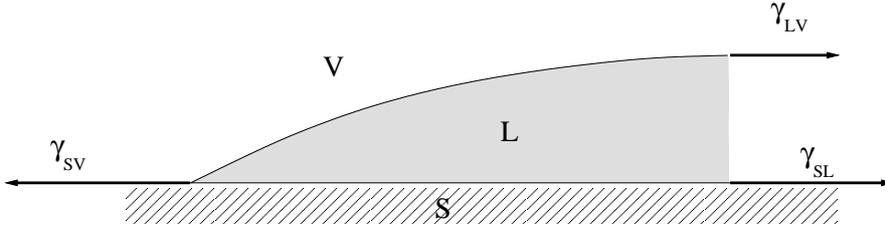


FIG. 2 – Bilan des forces capillaires s'exerçant sur le volume grisé.

- La résultante des forces capillaires sur la portion de la goutte en gris sur la figure 2 s'écrit  $(\gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \hat{\mathbf{x}}$ . D'après la question 1, cette force (par unité de longueur transverse) s'écrit également  $\gamma_{LV}(1 - \cos \theta) \hat{\mathbf{x}}$ .
- La somme des forces étant nulle à l'équilibre, on obtient

$$\boxed{\zeta_\infty = \sqrt{\frac{2\gamma_{LV}(1 - \cos \theta)}{\rho_L g}}}. \quad (12)$$

Pour  $\theta \ll 1$ , cette relation devient

$$\boxed{\zeta_\infty \simeq \theta l_c} \quad \text{avec} \quad \boxed{l_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho_L g}}} \quad \text{la longueur capillaire.} \quad (13)$$

- v. *Application numérique.*  $\theta = 5\pi/180$ , qui est voisin de  $10^{-1}$ .  $\zeta_\infty = 230 \mu\text{m}$ . Pour un volume  $V = 10 \text{ cL} = 10^{-4} \text{ m}^3$ , cela correspond à une surface de la flaque de  $0,43 \text{ m}^2$ , soit un rayon de  $R = 0,37 \text{ m}$  pour une flaque circulaire ( $\pi R^2 \zeta_\infty \simeq V$ ).
- (c) Les forces de pesanteur dominant les forces capillaires pour des tailles plus grandes que  $l_c$ . Pour l'eau,  $l_c = 2,7 \text{ mm}$ .

### 3. Forme du bord de la goutte

- (a) Interprétation des différents termes

- i.  $G(\zeta) = \int_0^\zeta \rho_L g z \, dz = \rho_L g \zeta^2 / 2$ .
- ii.  $C = \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ .
- iii.  $ds = \sqrt{(dx)^2 + (d\zeta)^2} \simeq dx \left[ 1 + \frac{1}{2} (d\zeta/dx)^2 \right]$ . Pour un film d'épaisseur constante,  $ds = dx$ .  
L'excès de surface vaut donc  $\int_0^{x_M} dx \frac{1}{2} (d\zeta/dx)^2$ , d'où  $\boxed{K = \gamma_{LV}/2}$ .

- (b) Profil de la goutte à l'équilibre

- i. A  $T_0$ ,  $V$  et  $N$  fixés, le potentiel thermodynamique adapté au problème est  $U - T_0 S$ . A l'équilibre, on a donc  $T = T_0$ , et il faut minimiser l'énergie libre  $F = U - T S$  par rapport au profil  $\zeta(x)$  :  $F$  est une fonctionnelle.
- ii. *Remarque* : pour un liquide incompressible, la contrainte sur la conservation du volume total de la goutte et sur la conservation du nombre de particules sont équivalentes. En toute rigueur, il faudrait introduire un multiplicateur de Lagrange pour prendre en compte la conservation du volume dans la minimisation. On peut montrer que ce multiplicateur correspond à la surpression du liquide par rapport à la vapeur au sommet de la goutte ; il s'annule pour les gouttes suffisamment volumineuses, pour lesquelles le sommet est aplati et la surpression nulle.  
Par les techniques usuelles de calcul variationnel, on obtient l'équation d'Euler-Lagrange associée :

$$2K \frac{d^2 \zeta}{dx^2} = \rho_L g \zeta - \frac{A}{6\pi \zeta^3} . \quad (14)$$

- iii. On multiplie par  $d\zeta/dx$  et on intègre, ce qui donne

$$K \left( \frac{d\zeta}{dx} \right)^2 = \frac{\gamma_{LV}}{2} \left( \frac{a}{\zeta} \right)^2 + G(\zeta) + D , \quad \text{avec } \boxed{a = \sqrt{\frac{A}{6\pi \gamma_{LV}}}} \quad (15)$$

*Remarque* : l'équation (15) traduit l'équilibre des forces s'exerçant sur une portion de la goutte, comme au 2(b)iv, mais cette fois pour une portion dont la partie droite de l'interface liquide-vapeur est inclinée, avec la pente  $d\zeta/dx$ . C'est comme cela qu'on peut déterminer  $D$ . Si on se place à une hauteur suffisamment grande (mais pas trop!) pour que l'on puisse négliger les deux premiers termes du membre de droite de l'équation (15), la pente vaut  $\tan \theta \simeq \theta$ , d'où  $D = \gamma_{LV} \theta^2 / 2$  comme indiqué à la question 3(b)v. Pour cela, il faut que

$$\gamma_{LV} \theta^2 \gg \rho_L g \zeta^2 \quad \text{et} \quad \theta^2 \gg (a/\zeta)^2 .$$

Il faut donc que  $\zeta$  soit grand devant  $a$ , mais pas trop :  $\boxed{a/\theta \ll \zeta \ll \theta l_c}$  ; cela est possible si  $\theta \gg \sqrt{a/l_c}$ .

- iv. *Application numérique.* On trouve  $a \simeq 0,3 \text{ nm}$ .  $a$  est une échelle microscopique, ce qui rend la condition précédente réalisable, même pour  $\theta$  petit :  $\sqrt{a/l_c} \simeq 6 \cdot 10^{-6}$  degrés.

v. On doit résoudre

$$\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)^2 = \frac{a^2}{\zeta^2} + \theta^2 \quad \Longrightarrow \quad x = \int_0^\zeta \frac{d\zeta'}{\sqrt{a^2\zeta'^{-2} + \theta^2}} = \frac{a}{\theta^2} \int_0^{\zeta\theta/a} \frac{t dt}{\sqrt{1+t^2}}$$

L'intégration conduit à un profil hyperbolique :

$$\boxed{\zeta^2 = \theta^2 x \left(x + \frac{2a}{\theta^2}\right)} \quad \text{ou encore} \quad \zeta = \frac{a}{\theta} \sqrt{\left(1 + \frac{x\theta^2}{a}\right)^2 - 1}.$$

Pour  $x \rightarrow 0$ , on a  $\zeta \sim \sqrt{2ax}$ .

vi. Loin de la ligne de contact, la pente  $d\zeta/dx$  vaut  $\tan \theta \ll 1$ . Mais le profil s'incurve près de la ligne de contact et la pente augmente (il s'agit-là de l'effet répulsif des interactions de van der Waals qui ont tendance à épaissir les profils). Près de la ligne de contact, on a :

$$\frac{d\zeta}{dx} \simeq \frac{a}{\zeta}, \quad \text{ce qui donne la condition de validité} \quad \boxed{\zeta \gg a}.$$

- vii. Le profil s'écarte d'une droite quand le terme  $2a/\theta^2$  devient comparable à  $x$ , soit  $\zeta \simeq a/\theta$ . *Application numérique.* On trouve 17 nm. Même si  $a$  est microscopique, pour des angles suffisamment petits, la déviation se produit à des hauteurs qui pourraient être observées expérimentalement.
- viii. L'intégration conduit à un profil parabolique  $\boxed{\zeta = \sqrt{2ax}}$ . Ce profil n'est valable que tant qu'on peut négliger les forces de pesanteur : il s'aplatit ensuite.