



Transitions de mouillage des alcanes sur l'eau : rôle des interactions entre interfaces

Emanuel Bertrand

► To cite this version:

Emanuel Bertrand. Transitions de mouillage des alcanes sur l'eau : rôle des interactions entre interfaces. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2000. Français. NNT : . tel-00000965

HAL Id: tel-00000965

<https://theses.hal.science/tel-00000965>

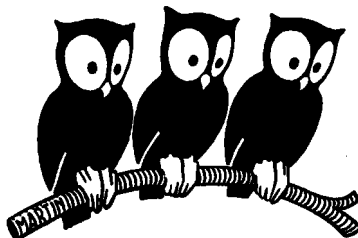
Submitted on 8 Jan 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NORMALE SUPERIEURE

Laboratoire de Physique Statistique



THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI

Spécialité : **PHYSIQUE DES LIQUIDES**

présentée par

Emanuel BERTRAND

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

TRANSITIONS DE MOUILLAGE DES ALCANES SUR L'EAU :
rôle des interactions entre interfaces.

Soutenue le 7 Septembre 2000 devant le jury composé de :

MM. J. DAILLANT	Rapporteur
J.-F. JOANNY	Rapporteur
J. DUPONT-ROC	Examineur
J. MEUNIER	Examineur
F. NALLET	Examineur
J. TREINER	Examineur

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
I GENERALITES	5
I.1 Le mouillage	5
I.1.1 Les états de mouillage	5
I.1.2 Le coefficient d'étalement à l'équilibre : un bilan des tensions de surface	6
I.1.3 Les notions de travail de cohésion et de travail d'adhésion	7
I.1.4 L'angle de contact	8
I.2 La transition de mouillage	9
I.2.1 Notions de transition de phase et d'ordre d'une transition de phase	9
I.2.2 La transition de mouillage : l'argument de Cahn	10
I.2.3 Les erreurs de l'argument de Cahn	11
I.2.4 Le diagramme de phases de mouillage et la ligne de prémouillage	12
I.3 Les interactions entre molécules et entre interfaces	14
I.3.1 La distinction entre interactions intermoléculaires à courte portée et à longue portée	14
I.3.2 Les interactions intermoléculaires de van der Waals	15
a) L'interaction de van der Waals-Keesom	15
b) L'interaction de van der Waals-Debye	15
c) L'interaction de van der Waals-London	16
I.3.3 Interactions entre interfaces	17
a) Interaction entre interfaces due aux interactions intermoléculaires à longue portée	18
b) Interaction entre interfaces due aux interactions intermoléculaires à courte portée	19
c) Répulsion stérique entre interfaces due aux fluctuations thermiques	19
d) Effet gravitationnel	20
BIBLIOGRAPHIE	21
II LES TRANSITIONS DE MOUILLAGE	23
II.1 Les transitions de mouillage en présence d'interactions à courte portée	23
II.1.1 Transition de mouillage du premier ordre	23
a) Considérations thermodynamiques	23
b) Approche avec potentiel effectif entre interfaces	26
c) Observations expérimentales des transitions de mouillage et de prémouillage	27
d) Métastabilité des états de mouillage	28
II.1.2 Transition de mouillage critique	30
II.2 Les transitions de mouillage en présence d'interactions à courte et à longue portée	33
II.2.1 Cas où la constante de Hamaker est négative : situation agoniste	34
II.2.2 Cas où la constante de Hamaker est positive : situation antagoniste	35
II.2.3 Cas où la constante de Hamaker change de signe	36
BIBLIOGRAPHIE	41

III TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET

COMPOSES CHIMIQUES UTILISES	43
III.1 L'ellipsométrie	43
III.1.1 Principe théorique	44
III.1.2 Interprétation des mesures ellipsométriques	47
III.1.3 Ellipsomètre à modulation de phase	51
III.1.4 Cellules ellipsométriques utilisées	53
a) Cellules de mesure à température ambiante	53
b) Cellule thermostatée pour mesures à température variable	55
c) Cellule thermostatée pour mesures sous pression variable	56
III.2 La réfractométrie différentielle	58
III.2.1 Principe général	58
III.2.2 Dispositif expérimental pour mesures sous pression variable	61
III.3 Quelques méthodes de mesure de la tension de surface	62
III.3.1 La méthode du poids de la goutte	62
III.3.2 La méthode de l'anneau de du Noüy	63
III.3.3 La méthode de la goutte tournante	64
III.4 Nature et caractéristiques des composés chimiques utilisés	66
III.4.1 L'eau et les solutions aqueuses	66
a) Solutions aqueuses de chlorure de sodium	66
b) Solutions aqueuses de glucose	67
c) Un tensioactif soluble dans l'eau : l'AOT	67
III.4.2 Les alcanes linéaires	68
a) Nature chimique des alcanes	68
b) Purification des alcanes	69
c) Principales caractéristiques physiques des alcanes utilisés	69
III.4.3 Les différences d'indice de réfraction déterminées expérimentalement	70
a) Différence d'indice entre les alcanes purs et l'eau pure	70
b) Différence d'indice entre les alcanes purs et les solutions aqueuses	71
c) Différence d'indice entre le mélange d'alcane étudié et l'eau pure	73
BIBLIOGRAPHIE	74

IV ETUDE EXPERIMENTALE DU MOUILLAGE

DES ALCANES SUR L'EAU	75
IV.1 Transitions de mouillage des alcanes purs sur l'eau	75
IV.1.1 Etat de l'art	75
IV.1.2 Observation expérimentale de la transition de mouillage du premier ordre pour le pentane	79
IV.1.3 Etude expérimentale des transitions de mouillage de l'heptane sur l'eau salée	81
IV.1.4 Diagramme de phases expérimental de mouillage des alcanes purs sur l'eau	83

IV.2 Transitions de mouillage d'un mélange d'alcane sur l'eau induites par la pression	85
IV.2.1 Motivations pour l'étude des transitions de mouillage d'un mélange d'alcane	85
a) Concept de Nombre de Carbone Equivalent	85
b) Intérêt de la pression comme paramètre de contrôle	86
IV.2.2 Etude expérimentale du mouillage d'un mélange de propane et d'hexane sur l'eau	86
IV.2.3 Extension du diagramme de phases de mouillage des alcane purs aux mélanges d'alcane	89
IV.3 Etude du mouillage de l'octane sur l'eau « sucrée »	92
IV.3.1 Etude expérimentale du mouillage de l'octane sur une solution aqueuse de glucose	92
IV.3.2 Interprétation des résultats expérimentaux	95
IV.4 Conclusion sur l'étude expérimentale du mouillage des alcane sur l'eau	97
BIBLIOGRAPHIE	99
 V LA THEORIE D.L.P. DES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS	 101
V.1 Limites du principe d'additivité des interactions de van der Waals	102
V.2 La théorie de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii	104
V.2.1 La théorie DLP	104
a) La formule générale	104
b) La constante diélectrique complexe	105
c) Le terme à fréquence nulle	108
d) Cas limite des petites distances	111
e) Cas limite des grandes distances	112
f) Constante de Hamaker dans le cadre de la théorie DLP	113
V.2.2 Extension de la théorie : modèle à quatre milieux	114
V.3 Simplification de la théorie DLP	117
V.3.1 Quelques modèles analytiques pour la constante diélectrique	117
V.3.2 Simplification des expressions de la théorie DLP relatives aux petites distances	119
a) Expressions simplifiées pour la constante de Hamaker	119
b) Expression simplifiée pour la constante B	120
V.4 Application au mouillage des alcane sur l'eau et confrontation aux résultats expérimentaux	121
V.4.1 Constante de Hamaker des alcane purs sur l'eau	121
a) Cas du pentane sur l'eau à 20°C : influence du modèle de la constante diélectrique	121
b) Influence de la température : comparaison avec les résultats expérimentaux	124
c) Comparaison avec la constante de Hamaker dans le modèle à quatre milieux	126
d) Cas des autres alcane	127
V.4.2 Constante de Hamaker d'un mélange d'alcane sur l'eau	128
a) Constante diélectrique d'un mélange de liquides apolaires	128
b) Influence de l'équation d'état : cas particulier du mélange propane/hexane	129

V.4.3 Calcul de la constante B pour les alcanes purs sur l'eau	133
a) Cas du pentane : influence du modèle de la constante diélectrique	133
b) Influence de la température	134
c) Cas des autres alcanes	134
V.5 Conclusion de l'étude de la théorie DLP	135
ANNEXE : l'équation d'état de Peng-Robinson	136
BIBLIOGRAPHIE	137
 VI LA THEORIE DE CAHN	 139
VI.1 La théorie de Cahn	140
VI.1.1 La théorie de Cahn : le cas des interactions à courte portée	140
a) Théorie de Cahn et conclusions de Cahn	140
b) Au-delà des conclusions de Cahn : la transition de mouillage critique	148
VI.1.2 Cas où la solution de la théorie de Cahn a une forme analytique	149
VI.1.3 Incorporation perturbative des interactions à longue portée dans la théorie de Cahn	151
VI.2 Echec des prédictions quantitatives de la théorie de Cahn dans le cas du mouillage des alcanes sur l'eau	154
VI.3 Modification de la théorie de Cahn et application au mouillage des alcanes sur l'eau	157
VI.3.1 Nature de la modification	157
VI.3.2 Application au mouillage des alcanes sur l'eau : diagramme de phases théorique	159
VI.3.3 Influence des interactions à longue portée sur la température de transition de mouillage du premier ordre dans le cas du mouillage de l'hexane sur l'eau salée	161
VI.4 Conclusion de l'étude de la théorie de Cahn	163
BIBLIOGRAPHIE	164
 VII EFFET DES FLUCTUATIONS D'INTERFACE	 167
SUR LES TRANSITIONS DE MOUILLAGE	167
VII.1 Répulsion interfaciale due aux fluctuations d'interface	167
VII.1.1 Description théorique des fluctuations d'interface	167
VII.1.2 Modèle théorique de la répulsion interfaciale due aux fluctuations d'interface	170
VII.2 Détermination expérimentale de la pression de disjonction due aux fluctuations d'interface dans le cas d'un film de mouillage	172
VII.2.1 Description qualitative de l'effet des fluctuations d'interface sur un film de mouillage	173
VII.2.2 Détermination expérimentale de la pression de disjonction due aux fluctuations et confrontation au modèle théorique	177

VII.3 Transitions de mouillage en présence de fluctuations d'interface	183
VII.3.1 Cas des transitions de mouillage critiques avec interactions à courte portée	184
VII.3.2 Cas des transitions de mouillage critiques avec interactions à longue portée	186
VII.4 Conclusion	187
BIBLIOGRAPHIE	188
 VIII APPLICATION A LA RECUPERATION DU PETROLE	 189
VIII.1 Description d'une expérience de drainage par gravité	190
VIII.2 Influence de l'état de mouillage sur la récupération du pétrole	193
VIII.3 Conclusion de l'application à la récupération du pétrole	197
BIBLIOGRAPHIE	198
 IX ETUDE DYNAMIQUE DE LA FORMATION D'UN FILM DE MOUILLAGE	 199
D. Bonn, E. Bertrand, J. Meunier and R. Blossey, Phys. Rev. Lett. <u>84</u> , 4661 (2000)	200
 CONCLUSION	 205

INTRODUCTION

Dans les sociétés industrielles modernes, le pétrole constitue un enjeu considérable car il est à la fois source d'énergie et de matières premières organiques. Le pétrole est une huile visqueuse, combustible, formée principalement d'hydrocarbures, de couleur généralement foncée, et d'une densité comprise entre 0,8 et 0,95. Il est le résultat de la lente dégradation bactériologique d'organismes aquatiques végétaux et animaux, entamée il y a des centaines de millions d'années. Grâce à son caractère combustible et malgré l'utilisation croissante de l'énergie électrique, notamment d'origine nucléaire, le pétrole demeure la première source mondiale d'énergie [1].

Lors de l'exploitation d'un gisement pétrolier, la récupération du pétrole peut se faire selon principalement deux types de procédés, dénommés primaires et secondaires [2]. Les procédés primaires s'effectuent par déplétion : ils utilisent la différence de pression entre l'intérieur du gisement pétrolier et les installations de pompage (en surface), qui entraîne l'écoulement du pétrole à travers le puits de production. Les procédés secondaires consistent à injecter par un puits d'injection du gaz ou de l'eau afin de « pousser » le pétrole et de récupérer par le puits de production la fraction de pétrole qui n'a pas été produite par les procédés de récupération primaires.

Dans de nombreux gisements pétroliers, la roche-réservoir est en contact avec un aquifère (nappe d'eau) situé sous la nappe de pétrole [2]. La roche pétrolifère est souvent hydrophile et est alors mouillée par l'eau, qui remonte de l'aquifère par capillarité. Dans une telle roche, généralement à base de silicates [3], les propriétés de mouillage du pétrole sur l'eau, c'est-à-dire la plus ou moins grande aptitude du pétrole à s'étaler à la surface de l'eau, ont une influence directe sur les propriétés hydrodynamiques des trois fluides en présence : l'eau, le pétrole, et le gaz. Ainsi, les propriétés de mouillage du pétrole sur l'eau influencent directement le taux de récupération du pétrole lors de son extraction. Il est donc important de connaître l'influence des conditions thermodynamiques (température, pression, compositions du pétrole et de la phase aqueuse) du gisement sur les propriétés de mouillage du pétrole sur l'eau.

Le pétrole est en réalité constitué de multiples composés organiques (paraffines, oléfines, aromatiques) et minéraux (soufre, traces d'ions, de métaux) en proportions très variables d'un gisement à un autre. Dans un souci de simplification et de compréhension des phénomènes fondamentaux, nous avons limité notre étude au type d'hydrocarbure saturé le plus simple : l'hydrocarbure saturé acyclique linéaire, encore appelé paraffine ou alcane linéaire. Nous avons donc étudié, au cours de cette thèse, les propriétés de mouillage des alcanes linéaires sur l'eau en fonction de diverses variables thermodynamiques.

Mais la récupération du pétrole est loin d'être la seule application industrielle des phénomènes de mouillage. A titre d'exemples, citons l'étalement d'une peinture ou d'une encre sur un support solide, ainsi que l'étalement d'un pesticide à la surface d'une feuille [4]. Le mouillage est également un phénomène important dans le domaine de l'environnement, qu'il s'agisse des processus de pollution des sols par des hydrocarbures ou d'étalement du

pétrole sur l'eau de mer après une marée noire. Les phénomènes de mouillage sont également impliqués dans des thèmes de recherche biologiques, notamment en ce qui concerne l'adhésion de membranes cellulaires entre elles, et en particulier l'adhésion des globules rouges [5,6].

Enfin, du point de vue de la physique plus fondamentale, les phénomènes de mouillage sont à la croisée des chemins entre l'étude des interfaces, amorcée par les travaux pionniers de Young [7] et Laplace [8] au début du dix-neuvième siècle, et celle, beaucoup plus récente, des phénomènes critiques [9]. Effectuant le lien entre la fameuse équation de Young (1805) [7] et les phénomènes critiques, Cahn montre, en 1977 [10], qu'en s'approchant de la température critique d'un mélange binaire en contact avec une troisième phase, on passe d'un état de mouillage, dit partiel, à un autre état de mouillage, dit complet, selon une transition de phase de surface appelée transition de mouillage.

Les interactions entre molécules des diverses phases impliquées dans les phénomènes de mouillage engendrent des interactions entre interfaces qui influencent de façon profonde l'existence et la nature des transitions de mouillage. L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension de ce lien complexe entre interactions et transitions de mouillage à partir d'études expérimentales du mouillage des alcanes sur l'eau et de considérations théoriques.

Le premier chapitre définit les notions générales indispensables à l'étude du mouillage et décrit les différents types d'interactions entre molécules et entre interfaces. Le chapitre II approfondit la relation entre interactions à courte portée, interactions à longue portée et nature des transitions de mouillage, à partir de l'étude détaillée, bien que non-exhaustive, de la littérature théorique et expérimentale des vingt dernières années. Les techniques expérimentales ainsi que les composés chimiques utilisés pour mener à bien notre étude sont décrits au cours du chapitre III. L'essentiel des résultats expérimentaux concernant le mouillage des alcanes sur l'eau, obtenus par ellipsométrie, est rassemblé au chapitre IV. La théorie des interactions à longue portée de van der Waals, nécessaire à la compréhension quantitative des divers types de transitions de mouillage observés, est abordée au chapitre V. Beaucoup plus phénoménologique, la théorie de champ moyen de Cahn est exposée au chapitre VI. Une amélioration de cette théorie permet d'obtenir des prédictions quantitatives en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le chapitre VII étudie expérimentalement l'influence sur les transitions de mouillage d'un troisième type d'interaction, lié aux fluctuations thermiques d'interface. Une application industrielle possible de ces connaissances fondamentales sur le mouillage est présentée au chapitre VIII à travers l'étude de l'influence du mouillage sur la récupération du pétrole. Enfin, le chapitre IX présente notre publication concernant l'étude expérimentale de la nucléation et de la croissance d'un film de mouillage dans des systèmes légèrement différents : les mélanges binaires de cyclohexane et de méthanol.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Chapelle, in : "*Encyclopædia Universalis*", Corpus 17, 955 (1990).
- [2] R. Cossé, in : "*Le gisement*", (Technip, Paris, 1988).
- [3] L.E. Cuiec, Surfactant Science Series 36, 319 (1991).
- [4] W. Wirth, S. Storp and W. Jacobsen, Pest. Sci. 33, 411 (1991).
- [5] E. Evans, D. Berk, A. Leung and N. Mohandas, Biophys. J. 59, 849 (1991).
- [6] D. Berk and E. Evans, Biophys. J. 59, 861 (1991).
- [7] T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc. 95, 65 (1805).
- [8] P.S. de Laplace, in : "*Mécanique Céleste*" (1806).
- [9] L. Landau, E. Lifchitz, in : "*Physique Statistique*", (Mir, Moscou, 1967).
- [10] J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3667 (1977).

I GENERALITES

I.1 Le mouillage

I.1.1 Les états de mouillage

Pour définir un état de mouillage, il faut considérer un système composé de trois phases en équilibre thermodynamique. L'une de ces trois phases, notée S, sera considérée comme le substrat. Les deux autres phases en coexistence peuvent présenter un point critique, c'est-à-dire une température critique T_C , au-dessus de laquelle il est impossible de les distinguer. Au-dessus de la température T_C , ces deux phases ne forment en fait qu'une seule phase. Pour la clarté de l'exposé, nous noterons ces phases L et V, en référence à un liquide et une vapeur, mais nous verrons par la suite que ce n'est pas nécessairement le cas. Par exemple, il peut s'agir de deux liquides partiellement miscibles [1]. La seule contrainte est que l'une au moins des deux phases L et V soit une phase condensée.

Lorsque l'on dépose une goutte de la phase L (en coexistence avec la phase V) sur le substrat S, deux **états de mouillage** différents peuvent être rencontrés. Si la goutte ne s'étale pas et demeure sous forme de lentille à la surface du substrat, on parle de **mouillage partiel** car le substrat n'est que partiellement couvert par la phase L. Si la goutte s'étale pour former un film macroscopique et uniforme, on parle de **mouillage complet** car le substrat est complètement recouvert par la phase L [2] (cf. figure (I.1)). Notons tout de même que, dans le cas du mouillage partiel, la coexistence d'un film microscopique avec la lentille qui résiste à l'étalement permet au système de minimiser son énergie libre [3].

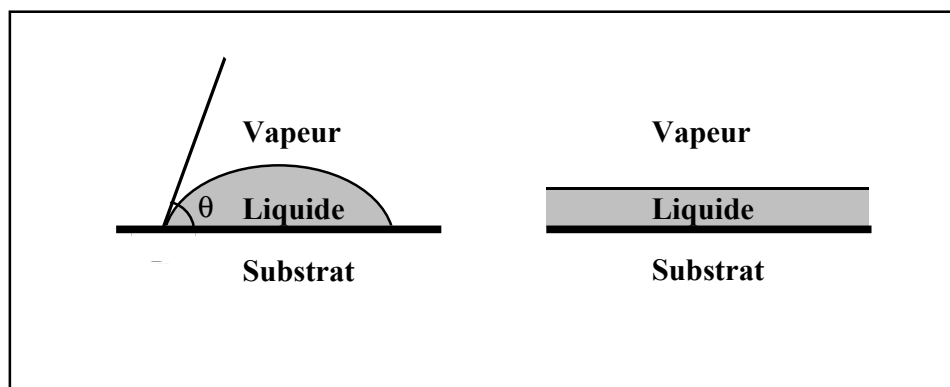


Figure (I.1) : mouillage partiel / mouillage complet.

Il est important de noter ici que le substrat S n'est pas nécessairement un solide. Dans la plupart des expériences de cette thèse, il s'agit en fait d'un liquide, en l'occurrence une solution aqueuse. Il existe même de nombreux exemples, et c'est le cas des systèmes étudiés au Chapitre IX, où les deux phases L et V en coexistence sont deux liquides partiellement miscibles en équilibre avec leur vapeur, qui joue le rôle du substrat. L'état de mouillage considéré est alors celui de la phase liquide la plus dense, à l'interface entre la phase liquide la moins dense et la vapeur. On parle alors de mouillage dans un mélange liquide binaire.

Nous verrons au chapitre suivant que, dans certains systèmes, étudiés au cours de cette thèse, la situation est plus complexe et un troisième état de mouillage existe : **le mouillage complet frustré** [4-6].

I.1.2 Le coefficient d'étalement à l'équilibre : un bilan des tensions de surface

La **tension de surface**, notée $\sigma_{\alpha\beta}$, d'une interface entre une phase α et une phase β représente l'énergie libre nécessaire pour augmenter d'une unité l'aire de cette interface. Généralement, lorsque l'une des deux phases est une vapeur, on parle de **tension superficielle** alors que le terme de **tension interfaciale** est utilisé dans les autres cas.

Dans le cas du mouillage, défini précédemment, les trois tensions de surface suivantes sont mises en jeu : la tension superficielle σ_{SV} , la tension superficielle σ_{LV} et la tension interfaciale σ_{SL} . Un simple bilan de ces trois tensions de surface permet de connaître l'état de mouillage d'équilibre du système. On introduit ainsi le **coefficient d'étalement à l'équilibre** S :

$$S = \sigma_{SV} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LV}) \quad \text{Eq. (I.1)}$$

Ce coefficient est strictement négatif en cas de mouillage partiel et nul en cas de mouillage complet. En effet, une valeur négative de ce coefficient signifie que la présence d'une interface substrat/vapeur est plus favorable énergétiquement que la superposition de deux interfaces substrat/liquide et liquide/vapeur, d'où la présence d'une lentille de liquide qui ne s'étale pas, ce qui correspond à l'état de mouillage partiel (cf. figure (I.1)). Au contraire, l'annulation de ce coefficient signifie que l'interface substrat/vapeur n'existe plus et est remplacée par la superposition de l'interface substrat/liquide et de l'interface liquide/vapeur, ce qui correspond bien à l'existence d'un film de liquide, et donc à l'état de mouillage complet (cf. figure (I.1)). La règle d'Antonow [7], critiquée en détail par Rowlinson et Widom [8], affirme d'ailleurs abusivement que ce coefficient d'étalement à l'équilibre est toujours nul, et donc qu'il y a toujours mouillage complet lorsque trois phases coexistent à l'équilibre.

Notons qu'un coefficient d'étalement à l'équilibre strictement positif serait absurde d'un point de vue thermodynamique : cela correspondrait en effet à l'observation d'une interface substrat/vapeur alors que son remplacement par la superposition des deux autres interfaces serait moins coûteux en énergie. Il convient néanmoins de préciser que certains auteurs utilisent la notion de coefficient d'étalement initial, qui fait intervenir les tensions

interfaciales et superficielles des corps purs hors coexistence triphasique. Il s'agit donc d'une grandeur hors d'équilibre, qui est la force motrice de l'étalement, et peut donc être positive [2]. Cette notion peut d'ailleurs s'avérer très utile pour étudier la dynamique de l'étalement [9,10].

On peut finalement résumer ainsi le bilan des tensions de surface :

$$\begin{aligned} S < 0 &\Leftrightarrow \text{mouillage partiel} \\ S = 0 &\Leftrightarrow \text{mouillage complet} \end{aligned}$$

I.1.3 Les notions de travail de cohésion et de travail d'adhésion

Il est également possible de traduire ce bilan des tensions de surface, de façon équivalente, en termes de travail d'adhésion et de travail de cohésion. Il est alors nécessaire de définir les termes précédents.

Le **travail de cohésion** W_{LVL} d'un milieu L dans un milieu V est le travail à fournir pour séparer un milieu L en deux morceaux de surfaces d'aire unité et éloignés d'une distance infinie dans le milieu V. Il s'agit donc de l'énergie libre nécessaire pour créer deux unités d'aire d'interface L/V [11] :

$$W_{LVL} = 2\sigma_{LV} \quad \text{Eq. (I.2)}$$

Le **travail d'adhésion** W_{SVL} des milieux S et L dans un milieu V est le travail à fournir pour séparer un milieu S et un milieu L de surfaces d'aire unité et les éloigner à l'infini dans le milieu V [11]. Il s'agit donc de la différence entre l'énergie libre nécessaire pour créer une unité d'aire d'interface S/V et d'interface L/V et le gain d'énergie libre consécutif à la disparition d'une unité d'aire d'interface S/L [11] :

$$W_{SVL} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad \text{Eq. (I.3)}$$

Le coefficient d'étalement à l'équilibre S, défini par l'équation (I.1), peut alors s'exprimer à l'aide des deux grandeurs précédentes :

$$S = W_{SVL} - W_{LVL} \quad \text{Eq. (I.4)}$$

L'état de mouillage partiel correspond donc à une situation où le travail d'adhésion du liquide avec le substrat est inférieur au travail de cohésion du liquide. Cela est tout à fait intuitif, dans la mesure où le fait que le liquide reste sous forme de lentille au lieu de s'étaler signifie bien que sa cohésion est plus forte que son adhésion avec le substrat.

Aussi, l'état de mouillage complet correspond à la situation où les travaux de cohésion et d'adhésion se compensent parfaitement, c'est-à-dire où l'égalité $W_{SVL} = W_{LVL}$ est vérifiée.

I.1.4 L'angle de contact

Dans l'état de mouillage partiel, la goutte qui résiste à l'étalement forme **un angle de contact** θ avec le substrat, comme indiqué sur la figure (I.1). Cet angle de contact est fixé par les trois tensions de surface du système, via la fameuse **relation de Young** [12] :

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta \quad \text{Eq. (I.5)}$$

Cette relation traduit tout simplement l'équilibre mécanique des forces exercées par les trois interfaces sur la **ligne triple** de contact entre les trois phases du système.

Il apparaît clairement sur la figure (I.1) que l'état de mouillage partiel correspond à un angle de contact non nul et que l'état de mouillage complet correspond à un angle de contact $\theta = 0^\circ$, ce qui est cohérent avec la description en termes de coefficient d'étalement à l'équilibre. En effet, le coefficient d'étalement à l'équilibre s'exprime simplement en fonction de l'angle de contact, à l'aide de l'équation (I.5) :

$$S = \sigma_{LV}(\cos \theta - 1) \quad \text{Eq. (I.6)}$$

Dans le cas extrême d'un angle de contact de 180° , on parle généralement de séchage complet, ce qui revient à dire que la phase V mouille complètement le substrat. De fait, un grand nombre d'auteurs utilise la terminologie suivante [2,13] :

$\theta = 0^\circ$: mouillage complet

$0^\circ < \theta \leq 90^\circ$: mouillage partiel

$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$: séchage parti

$\theta = 180^\circ$: séchage complet

Le séchage est donc exactement le même phénomène que le mouillage, la distinction entre les deux étant purement terminologique. Nous parlerons ainsi uniquement de mouillage dans la suite de cette thèse.

I.2 La transition de mouillage

I.2.1 Notions de transition de phase et d'ordre d'une transition de phase

Une **transition de phase** est le passage d'un système d'un état d'équilibre thermodynamique donné à un autre état d'équilibre thermodynamique, accompagné d'une singularité de l'énergie libre du système [14]. En faisant varier, l'un après l'autre, les paramètres thermodynamiques pertinents, on explore tous les domaines d'existence des différentes phases du corps considéré ; on peut alors tracer son **diagramme de phases**.

En 1933, Ehrenfest [15] introduit une classification des transitions de phase à partir d'un potentiel thermodynamique : l'énergie libre F . Lors d'une **transition de phase du premier ordre**, l'énergie libre est continue, mais ses dérivées premières par rapport à ses variables d'état sont discontinues. Dans la mesure où la dérivée première de F par rapport à la température est égale à l'opposée de l'entropie, ces transitions sont accompagnées d'un saut ΔS d'entropie, qui se traduit, à la température T , par l'existence d'une chaleur latente $L = T\Delta S$. On parle ainsi parfois, pour ces transitions, de transitions de phase avec chaleur latente. Lors d'une **transition de phase du second ordre**, appelée encore transition de phase continue ou **transition de phase critique**, l'énergie libre et ses dérivées premières sont continues, mais ses dérivées secondes par rapport à ses variables d'état sont discontinues à la transition [16].

Certaines propriétés essentielles de ces deux types de transitions de phase permettent de les différencier [17] :

1) Lors d'une transition de phase du premier ordre, il y a coexistence entre les deux phases différentes. C'est par exemple le cas de la transition de phase solide/liquide d'un corps pur. Ainsi, lorsqu'un morceau de glace fond, il coexiste avec l'eau liquide tant que la température reste égale à sa température de fusion (0°C). Au contraire, lors d'une transition du second ordre, il y a passage continu d'une phase à l'autre, sans qu'il n'y ait jamais coexistence des deux phases. C'est le cas de la transition liquide/gaz d'un corps pur lorsque l'on passe par le point critique de ce corps.

2) Lors d'une transition de phase du premier ordre, on peut parfois observer un phénomène d'**hystérésis**, c'est-à-dire que la transition de la phase de basse température à la phase de haute température n'a pas lieu à la même température que la transition réciproque. Ceci permet notamment d'expliquer le phénomène de surfusion : il est possible d'obtenir de l'eau liquide surfondue, c'est-à-dire à une température inférieure à 0°C , à la pression atmosphérique. Au contraire, une transition de phase du second ordre ne présente aucun phénomène d'hystérésis ; on dit qu'elle est parfaitement réversible.

I.2.2 La transition de mouillage : l'argument de Cahn

Une transition de phase n'a pas nécessairement lieu en volume. Nous allons voir un exemple de transition de phase de surface : la **transition de mouillage**. Il s'agit du passage de l'état de mouillage partiel, caractérisé par un film de mouillage microscopique (coexistant avec une lentille), à l'état de mouillage complet, caractérisé par un film de mouillage macroscopique. Ce passage s'accompagne donc d'une divergence de l'épaisseur du film de mouillage, dont nous verrons au chapitre II qu'elle est proportionnelle à l'adsorption, qui est une dérivée première de la densité superficielle d'énergie libre de surface. La transition de mouillage s'accompagne donc d'une singularité de l'énergie libre de surface, et est donc bien (cf. paragraphe (I.2.1)) une transition de phase de surface [14].

En 1973, alors qu'ils étudient expérimentalement la nucléation dans les mélanges liquides binaires à proximité de leur point critique de démixtion [18], Hady et Cahn observent la présence d'une couche macroscopique de la phase liquide la plus dense à l'interface entre la phase la moins dense et la vapeur. Ils observent donc une situation de mouillage complet dans un mélange liquide binaire. En 1977, dans un article fondateur intitulé « Critical point wetting » [1], Cahn étudie théoriquement les conditions d'existence d'une transition de mouillage, entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet. Il prétend démontrer que tout système binaire de fluides (un mélange binaire liquide ou un binaire liquide/gaz) en contact avec une troisième phase inerte subit une transition de mouillage lorsque la température augmente vers celle du point critique du binaire en question. Par « phase inerte », il désigne toute phase qui n'est pas impliquée dans le point critique des deux autres phases, qu'il appelle « phases critiques » [1]. Il convient dès maintenant de distinguer les deux principaux aspects de l'article de Cahn [1]. Le premier est la démonstration de l'existence d'une transition de mouillage à une température inférieure à la température critique, quel que soit le binaire considéré. Comme nous allons le voir, cette démonstration est fautive, mais elle a le mérite d'être particulièrement didactique et d'avoir stimulé de nombreuses recherches théoriques et expérimentales. Elle est appelée « **argument de Cahn** » dans la littérature ultérieure. Le second aspect de l'article de Cahn est le développement d'une théorie phénoménologique de la transition de mouillage à partir d'analyses graphiques, ou « portraits de phase ». Cette **théorie de Cahn** sera étudiée en détail au chapitre VI.

L'argument de Cahn repose sur la théorie des phénomènes critiques [16,19,20], et plus précisément sur des lois d'échelle [21]. Une **loi d'échelle** est une relation entre une grandeur thermodynamique et la différence $T_C - T$ (où T_C est la température du point critique, ou température critique), au voisinage d'un point critique [20]. Si l'on reprend les notations des paragraphes précédents, le caractère partiel ou complet de l'état de mouillage d'un binaire L/V sur un substrat inerte S est déterminé par l'inégalité :

$$|\sigma_{SV} - \sigma_{SL}| \leq \sigma_{LV} \quad \text{Eq. (I.7)}$$

La valeur absolue du membre de gauche permet d'inclure dans la discussion le cas du séchage complet, qui est strictement équivalent au mouillage complet par la phase V. Le mouillage partiel correspond à l'inégalité stricte et le mouillage complet (de la phase L ou de la phase V) à l'égalité. Lorsque l'on s'approche du point critique du binaire L/V, les phases L

et V deviennent identiques et, selon Cahn [1], les quantités $|\sigma_{SV} - \sigma_{SL}|$ et σ_{LV} tendent vers 0 selon les lois d'échelle :

$$|\sigma_{SV} - \sigma_{SL}| \propto t^\beta \quad \text{Eq. (I.8)}$$

et $\sigma_{LV} \propto t^\mu \quad \text{Eq. (I.9)}$

où $t = (T_C - T) / T_C$ est la température réduite, $\beta \approx 0,3$ est l'exposant critique de la différence de densité volumique entre les deux phases, et $\mu \approx 1,3$ est l'exposant critique de la tension interfaciale [22]. L'exposant μ étant supérieur à l'exposant β , le membre de droite de l'inégalité (I.7) tend plus vite vers 0 que le membre de gauche lorsque la température tend vers la température critique. Ainsi, lorsque T est suffisamment proche de T_C , l'inégalité stricte se transforme en égalité, ce qui correspond à une transition de mouillage [1].

I.2.3 Les erreurs de l'argument de Cahn

L'argument de Cahn, bien que particulièrement instructif et à l'origine de multiples développements expérimentaux et théoriques ultérieurs, n'est pas rigoureusement exact et ne possède pas la généralité que lui confère son auteur. Il a d'ailleurs été amplement critiqué par les théoriciens des phénomènes critiques [23-25].

La faille la plus apparente de cet argument a cependant le bon goût de ne pas en modifier la conclusion. Elle concerne la loi d'échelle (I.8), où l'exposant critique β choisi par Cahn est l'exposant associé aux densités volumiques. Or, pour décrire l'évolution de la différence $|\sigma_{SV} - \sigma_{SL}|$, il convient de considérer la différence de densité des phases à l'interface avec le substrat, ce qui correspond à l'exposant critique de surface $\beta_1 \approx 0,8$ [24,25]. Dans la mesure où cet exposant est lui aussi inférieur à l'exposant μ , le membre de droite de l'inéquation (I.7) tend toujours plus vite vers 0 que le membre de gauche et la conclusion de l'argument de Cahn est inchangée.

Le second aspect de l'erreur de Cahn concerne toujours la loi d'échelle (I.8) mais est cette fois plus profond car il altère la généralité de son argument. En fait, la forme rigoureuse de la loi d'échelle au voisinage de la température critique est la suivante [24,25] :

$$|\sigma_{SV} - \sigma_{SL}| \propto t^\mu F\left(\frac{h_1}{t^{\Delta_1}}\right) \quad \text{Eq. (I.10)}$$

où h_1 est un paramètre appelé « champ de surface », Δ_1 est un exposant critique de surface qui vaut : $\Delta_1 = \mu - \beta \approx 0,5$, et F est une fonction d'échelle. Cette fonction $F(X)$ est inconnue mais doit satisfaire certaines conditions aux limites : elle doit être constante lorsque X tend vers l'infini et proportionnelle à X lorsque X tend vers 0 [24]. Ainsi la loi d'échelle :

$$|\sigma_{SV} - \sigma_{SL}| \propto h_1 t^{\beta_1} \quad \text{Eq. (I.11)}$$

n'est correcte que si $h_1 \ll t^{\Delta_1}$, c'est-à-dire, h_1 étant fixé pour un système donné, si la température n'est pas trop proche de la température critique [25].

Enfin, il existe un autre type de contre-exemple à l'argument de Cahn : rien n'interdit en effet qu'un système de trois phases soit dans l'état de mouillage complet sur tout le domaine de température où ces trois phases coexistent. Finalement, la transition de mouillage, prévue par l'argument de Cahn [1] avant le point critique, n'est pas une nécessité absolue.

I.2.4 Le diagramme de phases de mouillage et la ligne de prémouillage

Dans la seconde partie de son article de 1977 [1], Cahn développe une théorie phénoménologique de la transition de mouillage, qui repose sur la description théorique des interfaces par van der Waals (1894) [26], puis par Cahn et Hilliard (1958) [27]. Grâce à cette théorie phénoménologique [1,27], que nous appellerons par la suite **théorie de Cahn** et que nous étudierons en détail au chapitre VI, Cahn détermine un diagramme de phases de mouillage générique [1], représenté sur la figure (I.2).

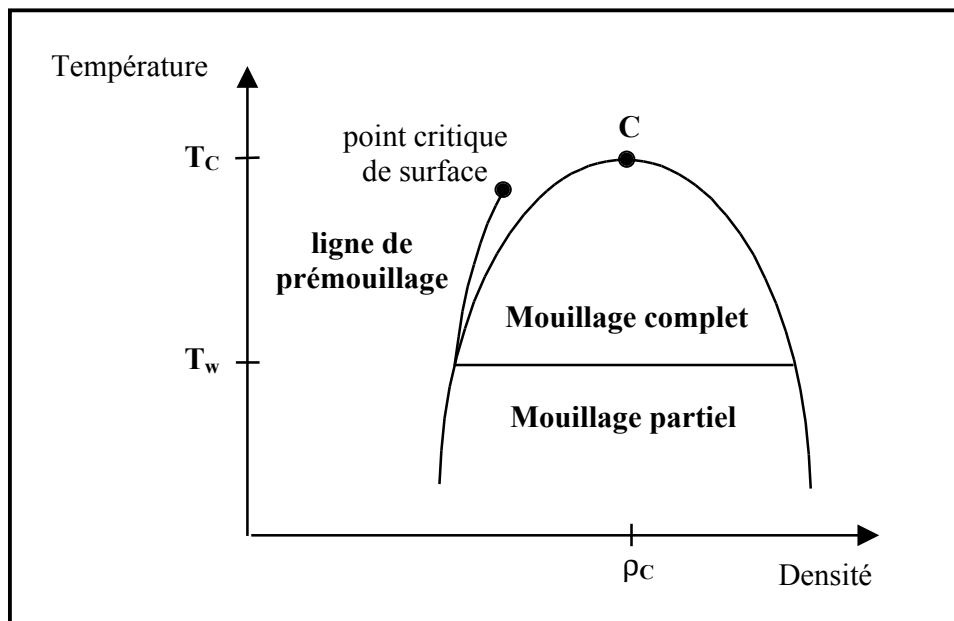


Figure (I.2) : diagramme de phases de mouillage déterminé par Cahn.

Le diagramme de phases de mouillage de la figure (I.2) s'appuie sur le diagramme de phases volumique d'un binaire L/V. La courbe parabolique, appelée **binodale** ou « cloche de coexistence de l'équilibre L/V », sépare la région biphasique (à l'intérieur de la concavité) de la région monophasique (à l'extérieur). Le point critique C du binaire L/V est situé au sommet de cette courbe et correspond à une densité ρ_C et à une température T_C . Le diagramme représenté ici est celui d'un corps pur en équilibre liquide/vapeur mais le cas d'un mélange binaire de deux liquides partiellement miscibles est parfaitement analogue, pour peu que l'on remplace l'axe des densités par un axe des compositions.

A la coexistence L/V, la transition de mouillage entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet se produit à une température T_W (de l'anglais *wetting*). Le mouillage partiel correspond à l'existence d'un **film microscopique** (en coexistence avec une goutte) de phase L à la surface du substrat et le mouillage complet à la présence d'un **film macroscopique** (d'épaisseur infinie). Cahn affirme aussi que cette transition est du premier ordre car elle s'accompagne d'une discontinuité dans la dérivée de l'énergie libre de surface [1]. Nous verrons pourtant aux chapitres II et IV que la transition de mouillage peut être du second ordre et, au chapitre VI, que la théorie de Cahn permet d'envisager cette éventualité. La même année (1977), utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, qui exprime l'énergie libre du système comme une fonctionnelle de la densité de particules, à partir d'un modèle de potentiel d'interaction entre particules, Ebner et Saam découvrent la même transition de phase, du premier ordre, dans le cas théorique du mouillage de l'argon sur un substrat solide de dioxyde de carbone [3].

La ligne horizontale de transition de mouillage du diagramme de phase (I.2) se prolonge dans la zone, dite « **hors coexistence** », du diagramme, où L et V ne constituent qu'une seule phase fluide. Dans cette zone, la phase mouillante L n'est plus stable thermodynamiquement en volume. Cependant, une transition de phase du premier ordre, appelée **transition de prémouillage**, persiste entre un film mince (état de faible adsorption) et un film épais (état de forte adsorption) [1]. La partie du diagramme située au-dessus de la **ligne de prémouillage** correspond aux films minces alors que la partie située au-dessous correspond aux films épais. Cela signifie que, dans cette dernière région du diagramme de phases, l'existence de deux interfaces S/L et L/V correspond à une énergie libre de surface inférieure à celle d'un interface S/V, en dépit du coût énergétique lié à la présence d'une phase (L) instable en volume [1]. La ligne de prémouillage se termine en un **point critique de surface**, au-delà duquel il n'y a plus de transition de prémouillage [1].

I.3 Les interactions entre molécules et entre interfaces

I.3.1 La distinction entre interactions intermoléculaires à courte portée et à longue portée

Dans l'immense majorité des systèmes étudiés dans cette thèse, les interactions électrostatiques entre molécules sont absentes ou négligeables. En effet, les phases L et V sont toujours constituées de molécules d'alcanes, électriquement neutres, et les charges présentes dans le substrat (l'eau) sous forme d'ions (notamment lors de l'ajout de chlorure de sodium) ne sont impliquées dans les phénomènes étudiés que par l'intermédiaire de leur effet net sur les tensions de surface.

En ce qui concerne les interactions intermoléculaires proprement dites, il y a lieu de distinguer deux types d'interactions, bien qu'ils aient tous deux la même origine électrodynamique [11]. Le premier type correspond aux interactions intermoléculaires attractives de van der Waals [26]. Ces interactions, qui seront décrites plus précisément dans le prochain paragraphe, diminuent comme l'inverse de la puissance six de la distance entre molécules. On parle, pour une telle décroissance algébrique, d'**interactions à longue portée** [28].

Le second type d'interactions intermoléculaires est à décroissance extrêmement rapide avec la distance entre molécules et c'est pourquoi, en comparaison avec les interactions de van der Waals, on parle d'**interactions à courte portée**. La notion d'interaction à courte portée n'a donc de sens que par comparaison avec la portée des interactions de van der Waals. Les interactions à courte portée sont répulsives et sont dues à l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques de deux molécules adjacentes. On parle parfois à leur sujet d'interactions de « répulsion stérique ». La forme exacte de ces interactions à courte portée est inconnue et il en existe de nombreux modèles, trois d'entre eux étant couramment utilisés [11]. Le premier de ces modèles est le « potentiel de sphère dure » : il s'agit d'un potentiel infini pour les distances inférieures à une certaine distance caractéristique de la taille des molécules et nul pour les distances supérieures [11]. Le deuxième modèle d'interaction à courte portée est un potentiel à décroissance exponentielle avec la distance entre molécules. Enfin, le troisième modèle est un potentiel qui décroît comme l'inverse d'une puissance entière de la distance intermoléculaire, cette puissance étant très supérieure à six puisqu'elle modélise une interaction à plus courte portée que les interactions de van der Waals. La puissance de ce modèle est généralement prise égale à douze, pour des raisons de commodités mathématiques ; on obtient alors comme potentiel intermoléculaire total le fameux « potentiel de Lennard-Jones » (ou « potentiel 6-12 ») [29] :

$$u(r) = \epsilon \left(\frac{r_0^{12}}{r^{12}} - \frac{r_0^6}{r^6} \right) \quad \text{Eq. (I.12)}$$

où ϵ et r_0 sont des constantes positives et r est la distance intermoléculaire.

I.3.2 Les interactions intermoléculaires de van der Waals

Qu'elles possèdent ou non un moment dipolaire permanent, les molécules sont polarisables, et sont donc toutes susceptibles de posséder un moment dipolaire induit. Les interactions **attractives** entre ces moments dipolaires, permanents ou induits, sont à l'origine de la cohésion des liquides : ce sont les **interactions de van der Waals** [26]. Suivant la nature des moments dipolaires concernés, on distingue trois types d'interactions de van der Waals.

a) L'interaction de van der Waals-Keesom

Deux molécules polaires, c'est-à-dire possédant un moment dipolaire permanent, subissent une interaction attractive. On l'appelle **interaction d'orientation** car elle a tendance à corréliser les orientations relatives des molécules, bien que celles-ci soient soumises à l'agitation thermique. En 1921, Keesom [30] calcule le potentiel (i.e. l'énergie libre) correspondant dans un milieu de constante diélectrique ϵ , en fonction des moments dipolaires μ_1 et μ_2 des molécules, de leur distance relative r et de la température T [11] :

$$u(r) = -\frac{1}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{1}{k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \quad \text{Eq. (I.13)}$$

où $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ est la permittivité du vide et $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

b) L'interaction de van der Waals-Debye

Une molécule apolaire est polarisable, de **polarisabilité** α : en présence d'une molécule polaire, elle possède un moment dipolaire induit μ_i induit par le champ électrique $\mathbf{E}$ de la molécule polaire : $\mu_i = \alpha \mathbf{E}$ [11]. Ce moment dipolaire induit et le moment dipolaire permanent de la molécule polaire engendrent une interaction attractive entre les deux molécules : l'**interaction d'induction**. La même année que Keesom, Debye [31] calcule le potentiel correspondant dans un milieu de constante diélectrique ϵ , en fonction du moment dipolaire μ de la molécule polaire et de la polarisabilité α de la molécule apolaire [11] :

$$u(r) = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \frac{\alpha \mu^2}{r^6} \quad \text{Eq. (I.14)}$$

c) L'interaction de van der Waals-London

Les deux types d'interactions précédents reposent sur la présence d'une molécule polaire. Or il existe de nombreux liquides composés de molécules apolaires, comme les molécules d'alcanes étudiées dans cette thèse. Il existe donc également une interaction attractive de van der Waals entre molécules apolaires, seule responsable de la cohésion des liquides apolaires. Eisenschitz et London expliquent ce phénomène en 1930 grâce à la mécanique quantique [32]. Le nuage électronique d'une molécule apolaire subit au cours du temps des fluctuations quantiques de densité électronique, qui sont à l'origine d'un moment dipolaire induit transitoire dont la moyenne temporelle est nulle [11]. Pendant sa durée d'existence, le moment dipolaire induit transitoire d'une molécule se comporte comme un champ électrostatique et induit alors à son tour un moment dipolaire transitoire dans les molécules voisines. Deux molécules apolaires subissent donc une interaction attractive par l'intermédiaire de leurs moments dipolaires induits transitoires : l'**interaction de dispersion**. L'expression du potentiel d'interaction dispersif entre deux molécules identiques de polarisabilité α dans le vide est calculée par London [33] :

$$u(r) = -\frac{3h\nu}{4(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha^2}{r^6} \quad \text{Eq. (I.15)}$$

où ν est une fréquence du même ordre de grandeur que la fréquence de première ionisation de la molécule et $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck.

Pour deux molécules apolaires différentes de polarisabilités respectives α_1 et α_2 et de fréquences de première ionisation respectives ν_1 et ν_2 , le potentiel d'interaction de dispersion s'écrit [11] :

$$u(r) = -\frac{3\alpha_1\alpha_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{h\nu_1\nu_2}{r^6(\nu_1 + \nu_2)} \quad \text{Eq. (I.16)}$$

Il convient de noter ici l'existence d'un « **effet de retard** » de l'interaction de van der Waals-London. En effet, les dipôles induits transitoires fluctuent avec une période, qui peut être du même ordre de grandeur que le temps de propagation du champ électrique si la distance entre les deux dipôles excède une certaine valeur r^* , que nous pouvons évaluer. Le temps t_{prop} que met le champ électrique du dipôle induit transitoire de la première molécule pour atteindre la seconde molécule, située à une distance r , et revenir, est [11] : $t_{\text{prop}} = 2r/c$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide. La période de fluctuation t_{fluc} de ce dipôle transitoire est en première approximation l'inverse de la fréquence $\nu \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ de première ionisation de la molécule [11]. Ces deux temps sont du même ordre de grandeur dès que la distance r est de l'ordre de $r^* = c/\nu \approx 500 \text{ Å}$. De ce fait, l'équation (I.16) n'est plus valable à grande distance : le comportement en $1/r^6$ est remplacé par un comportement en $1/r^7$ aux très grandes distances (très supérieures à 500 Å) [34]. On dit que les interactions de dispersion à grande distance sont « retardées » [11].

Les trois types d'interactions intermoléculaires de van der Waals sont donc attractifs et ont la même décroissance en $1/r^6$ avec la distance r intermoléculaire. On peut donc les inclure dans un même potentiel d'interaction de van der Waals [11]. Ainsi, pour deux molécules (i) et (j), l'énergie libre d'interaction de van der Waals s'écrit :

$$u(r) = -\frac{c_{ij}}{r^6} \quad \text{Eq. (I.17)}$$

où la constante c_{ij} d'interaction de van der Waals entre les molécules (i) et (j) est la somme de trois contributions k_{ij} , d_{ij} , et λ_{ij} , respectivement dues aux interactions de Keesom, de Debye, et de London :

$$c_{ij} = k_{ij} + d_{ij} + \lambda_{ij} \quad \text{Eq. (I.18)}$$

I.3.3 Interactions entre interfaces

Par cohérence avec les notions de travail de cohésion et de travail d'adhésion présentées au paragraphe (I.1.3), nous parlerons, dans la suite de cette thèse, d'interactions intermoléculaires **cohésives** pour les interactions entre molécules du binaire L/V, et d'interactions intermoléculaires **adhésives** pour les interactions entre, d'une part, une molécule de la phase S, et, d'autre part, une molécule du binaire L/V. Le cas du mouillage nécessite l'étude du système suivant : deux milieux semi-infinis (le substrat S et la phase V) séparés par une couche finie d'un troisième milieu (la phase L). Le bilan de l'ensemble des forces intermoléculaires cohésives et adhésives d'un tel système se traduit par une interaction effective entre les deux interfaces séparant les trois milieux. On introduit donc un **potentiel effectif d'interaction $V(l)$** , qui est en fait l'énergie libre d'interaction par unité de surface entre les deux interfaces séparées d'une distance l . L'équivalent en termes de force par unité de surface est la **pression de disjonction $\Pi(l)$** du film de mouillage, définie par [35] :

$$\Pi(l) = -\frac{\partial V(l)}{\partial l} \quad \text{Eq. (I.19)}$$

Il s'agit de « la pression que l'on doit appliquer sur le film », en plus de la pression atmosphérique, si l'on veut le maintenir à une épaisseur l . Un état d'équilibre du film de mouillage correspond à un minimum du potentiel $V(l)$, ou encore à une pression de disjonction $\Pi(l)$ nulle et de dérivée négative.

a) Interaction entre interfaces due aux interactions intermoléculaires à longue portée

Le cas de l'intégration des interactions de van der Waals entre deux milieux semi-infinis séparés par une couche d'un troisième milieu est étudié en 1937 par Hamaker [36]. Ce calcul repose sur deux approximations. La première consiste à considérer que l'équation (I.16) est exacte quelle que soit la distance r , ce qui revient à négliger l'effet de retard des interactions dispersives évoqué au paragraphe précédent. La seconde approximation consiste à considérer que les interactions de van der Waals sont additives deux à deux, c'est-à-dire que l'on peut négliger les interactions à plusieurs corps [11]. Le potentiel d'interaction de van der Waals entre un milieu semi-infini et une molécule isolée située à une distance r de la surface de ce milieu décroît avec la distance r selon $1/r^3$ [37]. Intégrant ce potentiel entre une distance l et l'infini, Hamaker trouve la forme suivante pour le potentiel effectif de van der Waals entre deux interfaces distantes de l [36] :

$$V(l) = -\frac{W}{12\pi l^2} \quad \text{Eq. (I.20)}$$

W est appelée **constante de Hamaker** et s'exprime simplement en fonction des constantes d'interaction de van der Waals intermoléculaires c_{SV} , c_{LL} , c_{SL} , et c_{VL} (cf. équation (I.18)) et des densités moléculaires ρ_S , ρ_L , et ρ_V des trois milieux considérés [36] :

$$W = \pi^2(\rho_S \rho_V c_{SV} + \rho_L^2 c_{LL} - \rho_S \rho_L c_{SL} - \rho_V \rho_L c_{VL}) \quad \text{Eq. (I.21)}$$

En termes de pression de disjonction, notion définie par l'équation (I.19), l'équation (I.20) s'écrit :

$$\Pi(l) = -\frac{W}{6\pi l^3} \quad \text{Eq. (I.22)}$$

Lorsque les deux milieux externes sont des phases condensées et la couche interne est composée de vide, l'ordre de grandeur typique de la constante de Hamaker est 10^{-19} J [11]. Une valeur positive de la constante de Hamaker correspond à une interaction effective **attractive** entre les deux interfaces, alors qu'une valeur négative correspond à une interaction **répulsive**. Le calcul rigoureux de ce potentiel effectif de van der Waals entre deux interfaces nécessite de s'affranchir des approximations utilisées par Hamaker. La théorie de Lifshitz [38], et sa généralisation par Dzyaloshinskii, Lifshitz, et Pitaevskii, ou **théorie DLP** [39], contournent le problème de la non-additivité des interactions de van der Waals car elles ignorent la structure moléculaire des milieux, qu'elle considère comme continue. Le potentiel effectif de van der Waals est alors une fonction intégrale de l , que nous détaillerons au chapitre V. Nous verrons à cette occasion que la limite de cette fonction intégrale dans le cas où la distance interfaciale l est assez petite pour que l'effet de retard des interactions de London soit négligeable, correspond au comportement en $1/l^2$ obtenu par Hamaker [36].

Dans la mesure où la couche intermédiaire (phase L) n'est pas parfaitement homogène et où sa densité dépend de la distance à l'interface avec le substrat S, nous verrons au chapitre V que le potentiel interfacial effectif de van der Waals peut s'exprimer comme un développement en $1/l$ [40], dont le potentiel de Hamaker (I.20) n'est que le premier terme :

$$V(l) = -\frac{W}{12\pi l^2} + \frac{B}{12\pi l^3} + \dots \quad \text{Eq. (I.23)}$$

ou, en termes de pression de disjonction :

$$\Pi(l) = -\frac{W}{6\pi l^3} + \frac{B}{4\pi l^4} + \dots \quad \text{Eq. (I.24)}$$

Nous verrons au chapitre V comment la théorie DLP permet le calcul exact de la constante de Hamaker et de la constante B à partir des spectres de constante diélectrique des milieux considérés.

b) Interaction entre interfaces due aux interactions intermoléculaires à courte portée

En ce qui concerne les interactions à courte portée, leur intégration sur les trois milieux considérés conduit à plusieurs types de modèles pour le potentiel interfacial $V(l)$. Celui que nous utiliserons le plus souvent découle du modèle d'interaction à courte portée à décroissance exponentielle. Il s'agit d'un développement en puissances d'exponentielle [41] :

$$V(l) = \alpha e^{-l/\xi} + \beta e^{-2l/\xi} + \gamma e^{-3l/\xi} + \dots \quad \text{Eq. (I.25)}$$

où α , β , et γ sont des constantes et ξ est la longueur de corrélation de l'équilibre L/V , c'est-à-dire une longueur de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'interface L/V [14,28]. Loin du point critique de l'équilibre L/V , la valeur de ξ est de l'ordre de 5 Å. Dans certains cas étudiés ultérieurement, on se contentera du premier [28] ou des deux premiers termes [14,41] du développement (I.25).

c) Répulsion stérique entre interfaces due aux fluctuations thermiques

Dans les systèmes que nous allons étudier, il existe un autre type d'interaction entre interfaces qui, contrairement aux phénomènes précédents, n'a pas d'origine énergétique microscopique. Il s'agit au contraire d'un phénomène d'origine entropique lié aux fluctuations thermiques de l'interface entre deux fluides [42]. Une interface de faible tension de surface est en effet soumise à des **fluctuations thermiques** de position, encore appelées **ondes capillaires** [42]. Au contraire, une interface de grande tension de surface est pratiquement insensible à ces fluctuations et apparaît comme une interface plane et rigide.

Ainsi, lorsque l'une des interfaces qui délimitent le film de mouillage est de basse tension de surface, ses fluctuations thermiques la font entrer en collision avec l'autre interface

bordant le film de mouillage [43]. De ce fait, les fluctuations de grande longueur d'onde ne sont plus permises, ce qui a pour effet de diminuer l'entropie de l'interface fluctuante. Pour compenser cette diminution d'entropie, une interaction répulsive s'établit entre les deux interfaces, appelée **répulsion entropique** [42]. Nous étudierons cette interaction entre interfaces au chapitre VII, ainsi que son influence sur les transitions de mouillage.

d) Effet gravitationnel

Lors de l'étude du mouillage, en plus des interactions intermoléculaires au sein des trois phases en présence, il est nécessaire de prendre en considération l'attraction gravitationnelle terrestre, qui a pour effet d'amincir les films macroscopiques. Ainsi, pour le cas du mouillage dans un mélange liquide binaire, la phase mouillante étant la phase la plus dense, on ne peut observer que des films d'épaisseur finie, c'est-à-dire d'une centaine à un millier d'Ångströms, selon les densités des liquides considérés.

Tout au long de cette thèse, nous allons étudier, aussi bien expérimentalement que théoriquement, l'influence de toutes ces formes d'interactions entre interfaces sur les divers types de transitions de mouillage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3667 (1977).
- [2] P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. 57, 827 (1985).
- [3] C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. Lett. 38, 1486 (1977).
- [4] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J.O. Indekeu and D. Bonn, Phys. Rev. Lett. 77, 1532 (1996).
- [5] N. Shahidzadeh, D. Bonn, K. Ragil, D. Broseta and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 80, 3992 (1998).
- [6] E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J.O. Indekeu, D. Bonn and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 85, 1282 (2000).
- [7] G.N. Antonow, Phil. Mag. 1, 1260 (1926), Phil. Mag. 4, 792 (1927), Ann. der Phys. 35, 84 (1939).
- [8] J.S. Rowlinson and B. Widom, in: "*Molecular theory of Capillarity*", (Oxford University, New-York/London, 1982).
- [9] F. Heslot, N. Fraysse and A.M. Cazabat, Nature 338, 640 (1989).
- [10] P. Guenoun, D. Beysens and M. Robert, Phys. Rev. Lett. 65, 2406 (1990).
- [11] J.N. Israelachvili, in: "*Intermolecular and Surface Forces*", (Academic Press, London, second edition, 1991).
- [12] T. Young, Phil. Trans. Roy. Soc. 95, 65 (1805).
- [13] J.O. Indekeu, Acta Physica Polonica B 26, 1065 (1995).
- [14] M. Schick, in: "*Liquids at interfaces*", Les Houches, Session XLVIII, 1988, ed. J. Charvolin, J.F. Joanny and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [15] P. Ehrenfest, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 36, 153 (1933).
- [16] N. Boccara, in: "*Symétries brisées*", (Hermann, Paris, 1976).
- [17] P. Papon, J. Leblond, in: "*Thermodynamique des états de la matière*", (Hermann, Paris, 1990).
- [18] R.B. Heady and J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 58, 896 (1973).
- [19] L. Landau, E. Lifchitz, in: "*Physique Statistique*", (Mir, Moscou, 1967).
- [20] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, in: "*Physique Statistique*", (Hermann, Paris, 1989).
- [21] M.R. Moldover and J.W. Cahn, Science 207, 1073 (1980).
- [22] S. Fisk and B. Widom, J. Chem. Phys. 50, 3219 (1960).
- [23] M.E. Fisher, P.G. de Gennes, C. R. Acad. Sc. Paris B 287, 207 (1978).
- [24] R. Pandit, M. Schick and M. Wortis, Phys. Rev. B 26, 5112 (1982).
- [25] J.O. Indekeu, Phys. Scr. T35, 31 (1991).
- [26] J.D. van der Waals, Z. Physik. Chem. 13, 657 (1894).
- [27] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).
- [28] P.G. de Gennes, J. Physique Lett. (Paris) 42, 377 (1981).
- [29] J.E. Lennard-Jones and B.M. Dent, Trans. Faraday Soc. 24, 92 (1928).
- [30] W.H. Keesom, Physikalische Zeit. 22, 129 (1921).
- [31] P. Debye, Physikalische Zeit. 22, 302 (1921).
- [32] R. Eisenschitz und F. London, Zeit. für Physik 60, 491 (1930).
- [33] F. London, Trans. Faraday Soc. 33, 8 (1937).
- [34] H.B.G. Casimir and D. Polder, Phys. Rev. 73, 360 (1948).
- [35] B.V. Deryaguin, Kolloid Zh. 17, 205 (1955).
- [36] H.C. Hamaker, Physica 4, 1059 (1937).
- [37] M. Polanyi und F. London, Naturwissenschaften 18, 1099 (1930).
- [38] E.M. Lifshitz, J. Exp. Theor. Phys. USSR 29, 94 (1955).

- [39] I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, Adv. Phys. 10, 165 (1961).
- [40] S. Dietrich and M. Napiorkowski, Phys. Rev. A 43, 1861 (1991).
- [41] E. Brézin, B.I. Halperin and S. Leibler, J. Physique 44, 775 (1983).
- [42] W. Helfrich and R.-M. Servuss, Nuovo Cimento 3D, 137 (1984).
- [43] H. Kellay, J. Meunier and B.P. Binks, Phys. Rev. Lett. 69, 1220 (1992).

II LES TRANSITIONS DE MOUILLAGE

II.1 Les transitions de mouillage en présence d'interactions à courte portée

Les systèmes réels considérés lors d'une étude expérimentale de transition de mouillage sont tous, sans aucune exception, le siège d'interactions de van der Waals, dites « à longue portée ». C'est pourquoi le cas des transitions de mouillage en présence exclusive d'interactions « à courte portée » est un pur cas d'école. Néanmoins, l'étude théorique de ces transitions de mouillage, commencée par Cahn en 1977 [1], s'est avérée particulièrement fertile et instructive. En outre, il est des situations expérimentales, que nous ne manquerons pas d'aborder (paragraphe (II.1.2)), où il est parfaitement légitime de négliger l'effet des interactions de van der Waals [2].

II.1.1 Transition de mouillage du premier ordre

a) Considérations thermodynamiques

Dans la théorie de Cahn, que nous étudierons en détail au chapitre VI, Cahn utilise, pour étudier les états d'équilibres du système de trois phases S, L, et V, deux types d'interactions intermoléculaires attractives [1]. Le premier intervient dans l'énergie libre volumique du binaire L/V et est responsable de la présence de deux phases L et V en coexistence. Il s'agit des **interactions cohésives** entre les molécules constituant les phases L et V. La seule condition nécessaire sur ces interactions est qu'elles soient attractives, afin que l'énergie libre de volume présente deux minima [3] en fonction de la composition ou de la densité, selon la nature du binaire L/V. La forme exacte de ces interactions n'a aucune influence sur le raisonnement de Cahn. Par contre, les **interactions adhésives** entre, d'une part, une molécule du substrat S et, d'autre part, une molécule du binaire L/V, sont exclusivement à courte portée [1]. Cahn insiste à plusieurs reprises dans son article [1] sur le fait que sa théorie n'a de validité que pour des interactions adhésives à courte portée et devrait être modifiée dans le cas d'interactions adhésives à longue portée.

Cahn affirme alors, à l'aide de graphiques nommés **portraits de phases** (cf. chapitre VI), que la transition de mouillage, qui intervient à une température inférieure à la température critique du binaire L/V, est caractérisée par un saut dans l'épaisseur du film de

mouillage, qui est microscopique avant et macroscopique après la transition [1]. Il s'agit désormais de montrer en quoi cet argument est décisif pour prouver que la transition de mouillage est du premier ordre.

Considérons le cas où le binaire L/V est un équilibre liquide/vapeur constitué d'un seul type de molécules, noté (i). Notons (j) l'unique constituant du substrat, et étudions la thermodynamique de l'interface substrat/vapeur (S/V). Il est pratique d'utiliser l'ensemble grand-canonique pour décrire ce système [4], ce qui revient à fixer la température T, le volume V, et les potentiels chimiques molaires μ_i et μ_j des constituants (i) et (j). En effet, les nombres de moles n_i de (i) et n_j de (j) dans la région interfaciale ne sont pas conservés alors que les potentiels chimiques (respectivement μ_i et μ_j) sont fixés par leur valeur en volume (respectivement dans la phase V et dans la phase S). La région interfaciale peut donc être considérée comme un système ouvert, le volume étant un réservoir de particules. Dans cet ensemble grand-canonique, le potentiel thermodynamique pertinent est le **grand-potentiel** Ω , défini par la relation :

$$\Omega = F - \mu_i n_i - \mu_j n_j \quad \text{Eq. (II.1)}$$

où F est l'énergie libre totale du système. On définit de façon arbitraire une position pour la **surface de séparation de Gibbs** [5], afin de séparer le volume total du système en deux volumes V^S et V^V de part et d'autre de l'interface, tels que $V = V^S + V^V$. Nous verrons par la suite un critère possible pour le choix de la position de cette surface de séparation. Il est possible de définir des grandeurs en volume (symboles avec un exposant S ou V selon la phase) et des **grandeurs d'excès à l'interface** (symboles avec un exposant int) [6] par l'intermédiaire des relations suivantes :

$$\begin{aligned} n_i &= n_i^S + n_i^V + n_i^{\text{int}} \\ n_j &= n_j^S + n_j^V + n_j^{\text{int}} \end{aligned} \quad \text{Eq. (II.2)}$$

$$F = F^S + F^V + F^{\text{int}} \quad \text{Eq. (II.3)}$$

$$\Omega = \Omega^S + \Omega^V + \Omega^{\text{int}} \quad \text{Eq. (II.4)}$$

Il est ainsi possible d'écrire des relations élémentaires de la thermodynamique en volume dans chacune des phases S et V :

$$\begin{aligned} \Omega^S &= F^S - \mu_i n_i^S - \mu_j n_j^S = -pV^S \\ \Omega^V &= F^V - \mu_i n_i^V - \mu_j n_j^V = -pV^V \end{aligned} \quad \text{Eq. (II.5)}$$

où p est la pression dans le système. De plus, par définition de la tension de surface σ de l'interface S/V d'aire A, on a la relation :

$$\Omega = -pV + \sigma A \quad \text{Eq. (II.6)}$$

La substitution des équations (II.5) et (II.6) dans l'équation (II.4) permet d'obtenir la relation :

$$\sigma = \frac{\Omega^{int}}{A} \quad \text{Eq. (II.7)}$$

qui signifie que la tension de surface est aussi le grand-potentiel d'excès à l'interface par unité de surface.

La différentielle exacte du grand-potentiel d'excès à l'interface peut alors s'exprimer de deux façons différentes (S^{int} étant l'entropie d'excès à l'interface) :

$$d\Omega^{int} = -S^{int}dT + \sigma dA - n_i^{int}d\mu_i - n_j^{int}d\mu_j = \sigma dA + Ad\sigma \quad \text{Eq. (II.8)}$$

ce qui permet d'obtenir l'**équation d'adsorption de Gibbs** :

$$d\sigma = -\frac{S^{int}}{A}dT - \frac{n_i^{int}}{A}d\mu_i - \frac{n_j^{int}}{A}d\mu_j \quad \text{Eq. (II.9)}$$

La quantité $\Gamma_i = \frac{n_i^{int}}{A}$ est appelée **adsorption** du composé (i) et correspond à la densité de surface d'excès du composé (i) à l'interface. L'adsorption des deux composés (i) et (j) dépend du choix de la surface de séparation de Gibbs. On peut choisir cette surface de séparation de telle sorte que l'adsorption du composé (j) soit nulle, auquel cas l'équation (II.9) se simplifie et devient :

$$d\sigma = -\frac{S^{int}}{A}dT - \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Eq. (II.10)}$$

σ étant la densité superficielle de grand potentiel d'excès à l'interface du système, l'adsorption Γ_i , qui est proportionnelle à l'épaisseur du film de mouillage, est la dérivée première d'un potentiel thermodynamique de surface. Or, comme nous le verrons au chapitre VI, Cahn affirme que l'épaisseur du film de mouillage subit une discontinuité lors d'une transition de mouillage en présence d'interactions à courte portée [1,6]. L'équation (II.10) lui permet alors de conclure que la transition de mouillage est une **transition de phase de surface du premier ordre** (cf. § (I.2.1)).

Une transition de phase de mouillage du premier ordre peut aussi être caractérisée par la façon dont le coefficient d'étalement à l'équilibre S tend vers 0, ou, de manière équivalente d'après l'équation (I.6), par la façon dont l'angle de contact θ tend vers 0° [7]. On définit un **exposant de chaleur spécifique de surface** α_s par les relations suivantes, valables lorsque la température tend vers la température de mouillage T_w :

$$-S \propto (1 - \cos\theta) \propto (T_w - T)^{2-\alpha_s} \quad \text{pour } T < T_w \quad \text{Eq. (II.11)}$$

$$S = 0 \quad \text{pour } T \geq T_w$$

Après développement limité au premier ordre du cosinus au voisinage de $\theta=0^\circ$, l'équation (II.11) devient :

$$\theta \propto (T_w - T)^{(2-\alpha_s)/2} \quad \text{Eq. (II.12)}$$

Dans la mesure où le coefficient d'étalement représente la différence d'énergie libre de surface entre les situations de mouillage partiel et de mouillage complet, il s'agit d'un potentiel thermodynamique de surface du système. Donc, lors d'une transition de mouillage du premier ordre, la dérivée partielle de S par rapport à la température, qui est une entropie d'excès en surface, subit une discontinuité. Cela correspond à un exposant $\alpha_S = 1$ (car, d'après l'équation (II.10), l'entropie d'excès S^{int} à l'interface diverge si $\alpha_S > 1$, ce qui n'a pas de sens), ou encore à une rupture de pente de S et du cosinus de θ en fonction de la température.

b) Approche avec potentiel effectif entre interfaces

Dans le cas présent d'interactions exclusivement à courte portée, on peut utiliser le potentiel interfacial modèle de Brézin *et al.* [8], déjà introduit au paragraphe (I.3.3.b) par l'équation (I.25) :

$$V(l) = \alpha e^{-l/\xi} + \beta e^{-2l/\xi} + \gamma e^{-3l/\xi} + \dots \quad \text{Eq. (II.13)}$$

Selon Brézin *et al.* [8], les paramètres α , β et γ dépendent de la température et vérifient : $\alpha > 0$, $\beta < 0$, et $\gamma > 0$. Cela signifie que le premier terme, de portée ξ (l'épaisseur de l'interface L/V), est répulsif, le deuxième terme, de portée $\xi/2$, est attractif, et le troisième terme, de portée $\xi/3$, est répulsif. La forme de ce potentiel est représentée sur la figure (II.1), à la température de transition de mouillage.

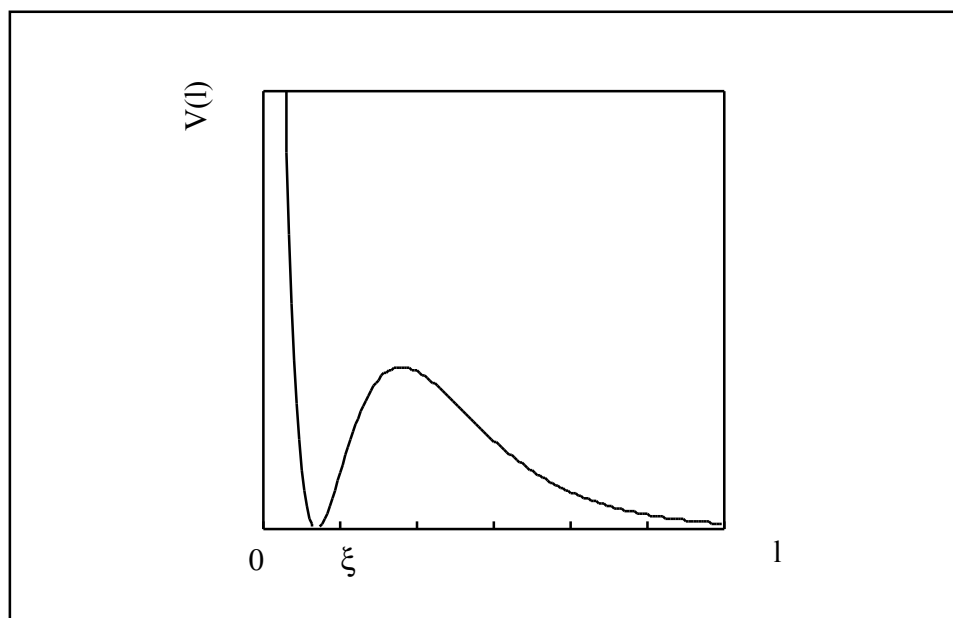


Figure (II.1) : potentiel interfacial à courte portée à la température de transition de mouillage du premier ordre.

On voit bien que ce potentiel, qui représente l'énergie libre de surface du système, présente deux minima : le premier, à très courte distance entre les deux interfaces, correspond à un film microscopique et donc à un état de mouillage partiel ; le second, à distance infinie entre les deux interfaces, correspond à un film macroscopique et donc à un état de mouillage complet. Une telle configuration de l'énergie libre de surface est la signature d'une transition de phase de surface du premier ordre. Les paramètres α , β , et γ étant fonction de la température [8], la position en ordonnée relative de ces deux minima d'énergie libre évolue en fonction de la température : à basse température (i.e. inférieure à la température de mouillage T_w), le premier minimum est le minimum absolu, alors qu'à haute température (i.e. supérieure à T_w), le second minimum est le minimum absolu. La figure (II.1) correspond à la température de mouillage T_w , c'est-à-dire au cas limite où les deux minima sont à la même hauteur. Cela revient à écrire que l'équation $V(l)=0$ a une solution à distance infinie et une solution double à distance finie, ce qui correspond à la condition $\beta^2 = 4\alpha\gamma$.

c) Observations expérimentales des transitions de mouillage et de prémouillage

La transition de mouillage du premier ordre, prévue théoriquement en 1977 par Cahn [1] et, indépendamment, par Ebner et Saam [9], est observée dès 1980 par Moldover et Cahn [10] dans le mélange liquide binaire cyclohexane/méthanol en contact avec l'air (qui joue le rôle du substrat). La transition de l'état de mouillage complet à l'état de mouillage partiel est provoquée, à température fixe ($T=22^\circ\text{C}$), par une augmentation de la quantité d'eau présente dans le méthanol, qui a pour effet d'augmenter la température critique T_C de démixtion du mélange (proche de 46°C lorsque la quantité d'eau est négligeable) et donc d'accroître l'écart entre T et T_C [10]. L'évolution du cosinus de l'angle de contact en fonction de la fraction molaire en eau est compatible avec $\alpha_s = 1$ dans l'équation (II.11) et présente une dérivée première discontinue à la transition. La transition de mouillage observée semble donc être, dans la limite de résolution des mesures d'angle de contact, du premier ordre [10].

La transition de mouillage est alors observée dans d'autres mélanges liquides binaires. Ainsi, Pohl et Goldburg la mettent en évidence dans un mélange de 2,6-lutidine et d'eau sur un substrat de Pyrex grâce à des expériences d'ascension capillaire [11]. A l'aide de mesures d'épaisseur de films de mouillage par ellipsométrie et de mesures d'angles de contact, Schmidt et Moldover [12] observent une discontinuité de l'épaisseur du film de mouillage et de la dérivée du cosinus de l'angle de contact par rapport à la température, lors de la transition de mouillage d'un mélange de perfluorométhylcyclohexane et d'isopropanol. Ils confirment ainsi le fait que la transition de mouillage est du premier ordre. D'autres transitions de mouillage du premier ordre sont observées : par Schmidt dans plusieurs mélanges binaires de perfluorométhylcyclohexane et d'alcools linéaires [13] ; par Durian et Franck dans les mélanges disulfide de carbone / nitrométhane et cyclohexane / anhydride acétique [14] ; par Chen et Yan dans un mélange liquide ternaire « eau + n-tétradécane + diéthylène glycol monohexylether », la troisième phase liquide jouant le rôle du substrat [15] ; etc.

La transition de mouillage est également observée sur des systèmes où le substrat est un solide et où le binaire est un équilibre liquide/vapeur. Ainsi, l'Hélium 4 superfluide, dont on a longtemps pensé qu'il mouillait complètement toutes les surfaces, s'avère ne mouiller

que partiellement un substrat solide de Césium pour les températures étudiées expérimentalement, c'est-à-dire entre 1,3 et 1,65 K [16]. Ce résultat expérimental de Nacher et Dupont-Roc confirme la prédiction théorique de Cheng *et al.* [17], effectuée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité [18,19]. L'existence d'une transition de mouillage de l'Hélium 4 superfluide sur le Césium, à une température de 1,95 K, est confirmée quantitativement par Rutledge et Taborek [20]. D'autres transitions de mouillage du premier ordre sont alors observées à basse température, comme la transition de mouillage du dihydrogène sur le Césium [21]. Notons que la transition de mouillage du premier ordre est même observée, en 1987, dans une simulation numérique de dynamique moléculaire d'un fluide de Lennard-Jones en contact avec un substrat solide [22].

Toutes ces transitions de mouillage observées expérimentalement ont lieu à la coexistence L/V, mais, dans son article de 1977 [1], Cahn a également prévu l'existence d'une transition de prémouillage. Il s'agit d'une transition de phase de surface du premier ordre hors coexistence diphasique du binaire L/V, prolongement de la transition de mouillage dans la région monophasique du diagramme de phases du binaire L/V (cf. § (I.2.4)). Cette transition de prémouillage entre un état de faible adsorption et un état de forte adsorption a d'abord longtemps résisté à toute observation expérimentale, à cause de la très grande proximité entre la ligne de prémouillage et la courbe de coexistence diphasique (cf. figure (I.2)) [13,23]. Elle est finalement observée en 1992 pour l'Hélium sur le Césium [20] et en 1993 dans le cas du mélange binaire cyclohexane/méthanol [24]. Depuis, la ligne de prémouillage a été observée dans d'autres systèmes : citons par exemple le cas avec interactions électrostatiques d'un binaire de métaux liquides K/KCl [25,26], le cas d'un binaire de cristaux liquides thermotropes [27], et celui d'un binaire liquide/gaz de mercure sur un substrat de saphir à hautes températures et hautes pressions [28].

Il est important de noter que toutes ces observations expérimentales concernent des systèmes où les interactions de van der Waals interviennent. En conséquence, nous ne sommes plus dans le cadre, défini par Cahn [1], d'interactions exclusivement à courte portée. Nous verrons cependant au paragraphe (II.2) que dans les cas étudiés ici, qualifiés d'« agonistes » [29], la transition de mouillage du premier ordre n'est pas modifiée par la présence d'interactions à longue portée.

d) Métastabilité des états de mouillage

Le phénomène d'hystérésis est une caractéristique essentielle des transitions de phase du premier ordre (cf. § (I.2.1)). Une hystérésis dans l'évolution de l'épaisseur du film de mouillage en fonction de la température est observée pour la première fois en 1992 par Bonn *et al.* dans le cas du mélange binaire de cyclohexane et de méthanol [30-32] et par Rutledge et Taborek dans le cas de l'Hélium 4 sur le Césium [20]. L'observation d'une hystérésis est l'une des deux seules démonstrations non ambiguës du fait que la transition de mouillage est du premier ordre. L'autre démonstration non équivoque est l'observation, évoquée au paragraphe précédent, de la transition de prémouillage, qui n'existe que si la transition de mouillage est du premier ordre [33]. Ces observations représentent un argument plus fort que l'observation d'une discontinuité de l'épaisseur du film de mouillage, ou de la dérivée du

cosinus de l'angle de contact par rapport à la température, en fonction de la température, car la notion même de discontinuité dépend de la résolution des mesures effectuées.

L'hystérésis de l'épaisseur du film de mouillage dans une transition de mouillage du premier ordre présente une particularité. En effet, l'état de mouillage complet est métastable sur un intervalle de température beaucoup plus grand que l'état de mouillage partiel. On appelle **état d'équilibre métastable** un état d'équilibre correspondant à un minimum local de l'énergie libre alors qu'un état d'équilibre stable correspond à un minimum absolu de l'énergie libre. Ainsi, lorsque l'énergie libre de surface du système (représentée sur la figure (II.1)) comporte deux minima en fonction de la distance entre les deux interfaces, le minimum absolu correspond à l'état de mouillage stable du système alors que l'autre minimum correspond à un état de mouillage métastable.

Pour comprendre la différence entre les domaines de température de métastabilité du film de mouillage microscopique (mouillage partiel) et du film de mouillage macroscopique (mouillage complet), on peut utiliser l'argumentation de Bonn *et al.* [32] et Bonn et Indekeu [34,35], qui repose sur la notion de **spinodale**. La figure (II.2) représente le diagramme de phases de mouillage dans le plan « $\Delta\mu / T$ », où $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ est la différence entre le potentiel chimique μ et le potentiel chimique μ_0 à la coexistence L/V, et où T représente la température, utilisé par ces auteurs. L'écart de potentiel chimique $\Delta\mu$ est nul lorsque les deux phases L et V coexistent en volume.

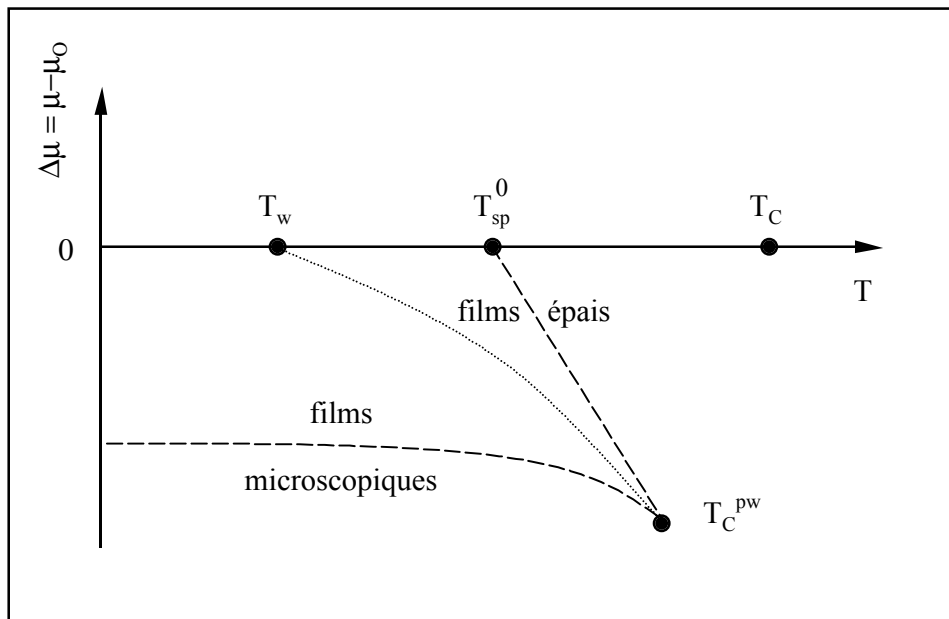


Figure (II.2) : diagramme de phases de mouillage « écart de potentiel chimique à la coexistence / température ».

La ligne horizontale du diagramme correspond à la coexistence diphasique en volume et s'étend jusqu'au point critique T_C du binaire L/V. La ligne pointillée centrale qui s'étend de la température de mouillage T_w au point critique de prémouillage T_C^{pw} est la ligne de prémouillage. Elle sépare la zone monophasique du diagramme en deux régions : la région de

gauche correspond aux états stables de films microscopiques (faible adsorption) et la région de droite aux états stables de films mésoscopiques ou « épais » (forte adsorption). Les deux autres lignes pointillées sont appelées spinodales et représentent les limites de métastabilité des états de film microscopique et de film épais. La spinodale de droite représente la limite de métastabilité du film microscopique, ce qui signifie qu'à droite de cette ligne, tout film microscopique est instable. De même, la spinodale de gauche correspond à la limite de métastabilité du film épais et, au-dessous de cette ligne, aucun film épais métastable ne peut exister.

Si l'on considère le cas de la coexistence diphasique, on voit qu'un film microscopique (mouillage partiel) métastable ne peut persister, lorsqu'on augmente la température, que jusqu'à la température T_{sp}^0 où la spinodale coupe la ligne de coexistence. Au contraire, lorsqu'on diminue la température, toujours à la coexistence, on ne rencontre jamais la spinodale relative au film épais, ce qui signifie qu'un film épais (mouillage complet) peut rester indéfiniment métastable lors d'une descente en température.

II.1.2 Transition de mouillage critique

Dès 1982, Pandit et Wortis [36] remarquent que la transition de mouillage en présence de forces à courte portée n'est pas nécessairement une transition du premier ordre. En effet, bien que le formalisme utilisé par Cahn soit tout à fait général, l'analyse graphique par portraits de phases (cf. chapitre VI) qu'il réalise n'envisage qu'un des deux types possibles de transitions de mouillage [1]. Dans le cadre du modèle d'Ising de plus proche voisin, Pandit et Wortis montrent que d'autres portraits de phases que celui décrit par Cahn sont envisageables [36] : pour certaines valeurs du potentiel attractif entre le substrat et le fluide adsorbé, la transition de mouillage se trouve être du second ordre [36,37]. On parle alors de **transition de mouillage critique**, ou continue. Les différentes conditions d'existence des deux types de transitions de mouillage en présence de forces à courte portée sont regroupées par Nakanishi et Fisher dans un diagramme de phases global [33].

La transition de mouillage critique est caractérisée par un passage continu de l'état de mouillage partiel à l'état de mouillage complet. Elle correspond à une divergence continue et complètement réversible, c'est-à-dire sans hystérésis, de l'épaisseur du film de mouillage en fonction de la température.

De même que la transition de mouillage du premier ordre (cf. § (II.1.1)), la transition de mouillage critique peut être caractérisée par la façon dont le coefficient d'étalement à l'équilibre S et l'angle de contact θ s'annulent à l'approche de la transition [7]. Lors d'une transition critique, ou du second ordre, la dérivée première par rapport à la température du coefficient d'étalement à l'équilibre S ne subit aucune discontinuité. L'exposant de chaleur spécifique de surface, défini par les équations (II.11) ou (II.12), vérifie donc nécessairement $\alpha_s < 1$ dans le cas d'une transition de mouillage critique [7]. Utilisant la théorie de Cahn, Nakanishi et Fisher trouvent effectivement $\alpha_s = 0$ pour cette transition critique [33].

Un potentiel interfacial modèle correspondant à une transition de mouillage critique est décrit par Brézin *et al.* [8,38] à partir de la forme déjà utilisée dans l'équation (II.13). L'idée est toujours celle d'un potentiel dont le terme ayant la plus courte portée est répulsif. Cette fois-ci, contrairement au cas du potentiel (II.13) correspondant à une transition de mouillage du premier ordre, le paramètre β est positif et correspond à un terme répulsif, ce qui permet de négliger le troisième terme du développement, et de ne conserver que les deux premiers [6,8] :

$$V(l) = \alpha e^{-l/\xi} + \beta e^{-2l/\xi} \quad \text{Eq. (II.14)}$$

La température T_w de transition de mouillage critique est la température pour laquelle le paramètre α s'annule, provoquant ainsi la divergence de l'épaisseur du film de mouillage. Le paramètre α est négatif pour les températures $T < T_w$ et positif pour les températures $T > T_w$. L'évolution du potentiel (II.14) avec la température est représentée sur la figure (II.3).

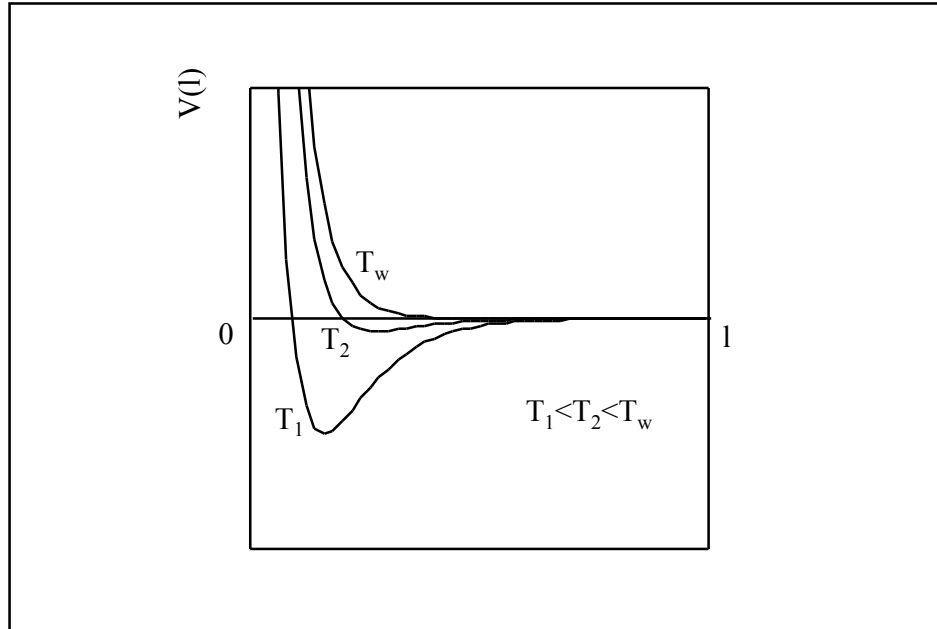


Figure (II.3) : évolution avec la température du potentiel interfacial à courte portée dans le cas d'une transition de mouillage critique se produisant à la température T_w .

Au fur et à mesure que la température $T < T_w$ augmente, la valeur absolue du coefficient $\alpha \approx \alpha_0 (T - T_w)$, où α_0 est une constante positive, diminue et le minimum du potentiel interfacial se déplace vers les grandes épaisseurs de film. En minimisant le potentiel (II.14) pour obtenir l'état d'équilibre, on s'aperçoit que la divergence de l'épaisseur l_{eq} du film de mouillage en fonction de la température est **logarithmique** [8] :

$$l_{eq} = -\xi \ln\left(-\frac{\alpha}{2\beta}\right) \approx -\xi \ln\left(\frac{\alpha_0 (T_w - T)}{2\beta}\right) \quad \text{Eq. (II.15)}$$

La description de la transition de mouillage critique par les équations (II.14) et (II.15) est une description en champ moyen, ce qui signifie que les fluctuations thermiques ne sont pas prises en compte. Cependant, rien ne permet de dire *a priori* si cette approximation est justifiée ou s'il faut considérer les fluctuations thermiques de l'interface L/V pour décrire la transition de mouillage critique [2,6,8,38]. Plus généralement, nous étudierons au chapitre VII l'effet des fluctuations sur les transitions de mouillage.

Expérimentalement, la difficulté d'observation d'une telle transition de mouillage critique en présence exclusive d'interactions à courte portée tient au fait que tout système réel est le siège d'interactions supplémentaires : les interactions à longue portée de van der Waals. Or, la présence d'interactions à longue portée modifie la nature de la transition de mouillage, qui devient du premier ordre [28,39-42]. La figure (II.4) représente l'allure du potentiel (II.13) auquel a été ajouté un terme répulsif à décroissance algébrique $-W/\xi^2$ (W est une constante négative) correspondant à un potentiel interfacial engendré par des interactions de van der Waals.

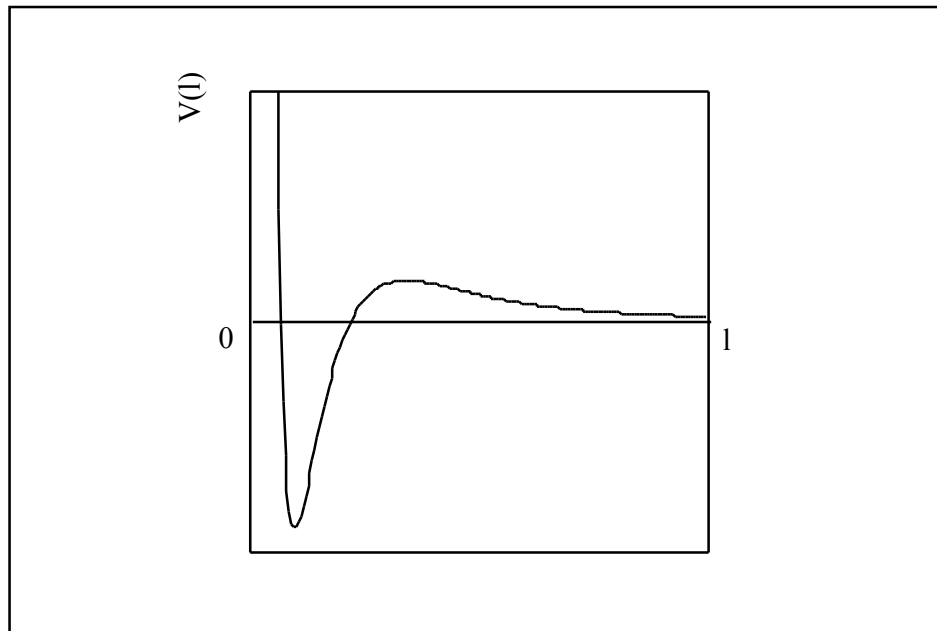


Figure (II.4) : potentiel interfacial à courte portée (II.13) avec un terme algébrique répulsif supplémentaire.

Le potentiel représenté sur la figure (II.4) comporte deux minima, et correspond bien à l'existence d'une transition de mouillage du premier ordre et non à celle d'une transition de mouillage critique. En fait, l'ajout de n'importe quel terme répulsif à plus longue portée que les deux termes du potentiel (II.14) empêche l'existence d'une transition de mouillage critique. Schick montre ainsi qu'un simple terme exponentiel répulsif de portée supérieure à ξ suffit à transformer la transition critique en transition du premier ordre [6].

Malgré ces obstacles apparents, une transition de mouillage critique en présence de forces à courte portée a été observée tout récemment par Ross *et al.* dans un mélange binaire

de méthanol et de nonane [2]. Dans ce système, la température de mouillage est suffisamment proche (environ 3°C au-dessous) de la température critique de démixtion pour que l'effet des interactions à longue portée puisse être considéré comme négligeable, les indices de réfraction des deux phases liquides étant très proches (cf. chapitre V) [2]. La mise en évidence de cette transition de mouillage critique repose sur deux observations. Tout d'abord, des mesures d'angle de contact en fonction de la température permettent de déterminer l'exposant de chaleur spécifique de surface, à l'aide de l'équation (II.12). Les auteurs trouvent $\alpha_s = -0,6 \pm 0,6$, ce qui est parfaitement cohérent avec la prédiction théorique $\alpha_s < 1$ évoquée précédemment [7]. La seconde observation expérimentale de Ross *et al.* est la mesure par ellipsométrie de l'épaisseur du film de mouillage en fonction de la température : l'évolution de l'épaisseur correspond à une divergence logarithmique, comme attendu théoriquement pour une transition de mouillage critique (Eq. (II.15)). Ces deux observations permettent à Ross *et al.* d'affirmer qu'ils ont observé la transition de mouillage critique en présence d'interactions à courte portée dans un mélange liquide binaire [2].

Cependant, les transitions de mouillage se produisent généralement à des températures bien plus éloignées de la température critique du binaire L/V et il est absolument impossible de négliger l'effet des interactions à longue portée (interactions de van der Waals). Nous allons donc, au prochain paragraphe, nous intéresser à l'influence des interactions de van der Waals sur les transitions de mouillage

II.2 Les transitions de mouillage en présence d'interactions à courte et à longue portée

Responsables de la cohésion des liquides, les interactions de van der Waals, que nous appellerons par la suite « interactions à longue portée » (cf. paragraphe (I.3.1)), sont présentes dans tous les systèmes susceptibles de présenter une transition de mouillage. La prise en compte de ces interactions et de leur influence sur les transitions de mouillage a suscité de nombreux travaux théoriques, qui sont bien résumés dans plusieurs articles de revue [6,43-45]. Nous avons vu au paragraphe (I.3.3) que les interactions à longue portée se traduisent par un potentiel effectif entre interfaces, qui peut être soit attractif soit répulsif. La **constante de Hamaker W**, définie par l'équation (I.20), résume l'effet des interactions de van der Waals : si elle est positive, l'effet des interactions à longue portée est une attraction entre les deux interfaces qui délimitent le film de mouillage ; si elle est négative, leur effet est une répulsion entre ces deux interfaces. Ainsi, il semble naturel de distinguer trois situations différentes : le cas où la constante de Hamaker est négative, celui où la constante de Hamaker est positive, et enfin celui où elle change de signe à une température inférieure à la température critique du binaire L/V.

Précisons que nous étudierons dans ce paragraphe l'influence des interactions à longue portée uniquement sur les transitions de mouillage qui seraient du premier ordre en l'absence de telles interactions. En effet, l'influence des interactions à longue portée sur la transition de mouillage critique en présence d'interactions à courte portée a déjà été évoquée au paragraphe (II.1.2).

II.2.1 Cas où la constante de Hamaker est négative : situation agoniste

Lorsque la constante de Hamaker est négative, les interactions de van der Waals se traduisent par une répulsion entre les deux interfaces : ces interactions favorisent donc le mouillage de la phase L, déjà favorisé aux dépens de celui de la phase V par les interactions à courte portée. Les interactions à courte et à longue portée agissent donc en faveur du mouillage de la même phase et l'on parle de situation **agoniste** [29].

Il s'agit de la situation la plus facile à appréhender, car les interactions à longue portée favorisent le mouillage de la même phase que les interactions à courte portée, et ne font donc que renforcer l'effet de ces dernières [29]. La transition de mouillage reste donc une transition du premier ordre et ne peut être distinguée d'une transition de mouillage du premier ordre en présence exclusive d'interactions à courte portée. L'immense majorité des transitions de mouillage observées expérimentalement et décrites au paragraphe (II.1.1.c) correspond à ce cas de figure. En particulier, de Gennes fait remarquer dès 1981 [46] que c'est le cas de la toute première transition de mouillage observée expérimentalement, en 1980, par Moldover et Cahn avec le binaire cyclohexane / méthanol [10].

Ainsi, de Gennes suggère que l'épaisseur l du film dans le cas du mouillage complet d'un mélange binaire de liquides est fixée par la compétition entre la gravité, qui tend à amincir le film, et les interactions de van der Waals, qui, étant répulsives, tendent à l'épaissir, ce qui se traduit par le potentiel interfacial $V(l)$ suivant [46] :

$$V(l) = -\frac{W}{12\pi l^2} + \Delta \rho g L l \quad \text{Eq. (II.16)}$$

où $\Delta \rho$ est la différence de densité entre les deux phases du mélange binaire considéré, g l'accélération de la pesanteur, et L la distance entre le film de mouillage et la phase volumique correspondante [46]. De Gennes considère donc que la contribution (II.13) au potentiel interfacial des interactions à courte portée est négligeable devant celle des interactions de van der Waals, ce qui revient à dire que l'épaisseur du film est très grande devant la longueur de corrélation ξ du binaire L/V . La minimisation du potentiel (II.16) par rapport à l permet d'exprimer l'épaisseur d'équilibre l_{eq} du film de mouillage [46] :

$$l_{eq} = \left(\frac{-W}{6\pi(\Delta\rho)gL} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. (II.17)}$$

Cette dépendance en $L^{-1/3}$ de l'épaisseur l du film de mouillage est confirmée expérimentalement l'année suivante par Kwon *et al.*, qui mesurent par ellipsométrie des épaisseurs de film de mouillage pour les systèmes cyclohexane/méthanol et méthylcyclohexane/perfluorométhylcyclohexane loin de leur point critique de démixtion [47]. Par contre, ces auteurs observent des déviations au comportement en $L^{-1/3}$ à proximité des points critiques de démixtion [47], ce qui n'est pas étonnant car, près du point critique, la longueur de corrélation ξ n'est plus nécessairement petite devant l'épaisseur du film, et la description du système par le potentiel (II.16) peut ne plus être légitime [47]. En 1973, Sabisky et Anderson [48] avaient déjà mesuré, par une technique d'interférométrie acoustique, l'épaisseur de films de mouillage d'Hélium 4 à 1,38 K et obtenu, en utilisant explicitement le potentiel (II.16), des résultats en excellent accord avec le calcul de la constante de Hamaker W par la théorie DLP [49] des forces de van der Waals (cf. chapitre V). Kayser *et al.* [50] vérifient, eux aussi que l'équation (II.17) est compatible avec le calcul de la constante de Hamaker W par la théorie DLP [49], dans le cas du mouillage complet de l'hexafluorure de soufre sur un substrat vertical de silice, lorsque la température n'est pas trop proche de la température critique [50].

II.2.2 Cas où la constante de Hamaker est positive : situation antagoniste

Dans le cas d'une constante de Hamaker positive, les interactions de van der Waals engendrent une attraction entre les deux interfaces : elles favorisent la présence de la phase V à la surface du substrat alors que les interactions à courte portée favorisent la présence de la phase L. Les interactions à courte et à longue portée ont donc des effets contraires et l'on parle de situation **antagoniste** [29].

Dans cette situation antagoniste, les interactions à courte portée tendent à favoriser le mouillage de la phase L et à provoquer une transition de mouillage du premier ordre, alors que les interactions à longue portée s'opposent au mouillage complet de la phase L et tendent à amincir le film de mouillage. La transition de mouillage du premier ordre due aux interactions à courte portée peut avoir lieu, mais les interactions à longue portée inhibent la formation d'un film de mouillage macroscopique [42,51]. L'état de mouillage obtenu après la transition ne correspond donc pas au mouillage complet : il s'agit d'un film de mouillage épais, ou encore mésoscopique, d'une centaine d'Angströms d'épaisseur, en coexistence avec des lentilles qui résistent à l'étalement. Ce nouvel état de mouillage, intermédiaire entre le mouillage partiel et le mouillage complet, a été envisagé théoriquement par Hirasaki [52], puis observé par Ragil *et al.* dans le cas du mouillage du pentane sur l'eau [53] et par Shahidzadeh *et al.* dans le cas du mouillage de l'hexane sur l'eau salée [54]. Nous avons donné à cet état le nom d'état de **mouillage complet frustré**, car seules les interactions à longue portée s'opposent à la formation d'un film macroscopique uniforme [55]. Malgré la confusion malencontreuse introduite par la référence [54], il ne faut en aucun cas confondre cet état de mouillage complet frustré avec le « mouillage pseudo-partiel » décrit théoriquement par Brochard-Wyart *et al.* [56]. Ce dernier correspond à la coexistence d'un film d'épaisseur moléculaire et d'une goutte résiduelle lors de l'étalement d'un liquide non volatil sur un substrat solide, dans le cas d'une constante de Hamaker positive et dans

certaines conditions relatives au coefficient d'étalement. Dans cet état de mouillage pseudo-partiel, l'épaisseur microscopique du film est déterminée par la compétition entre les interactions à courte portée, qui favorisent l'étalement de la goutte, et la constante de Hamaker, qui tend à amincir le film [56]. Par contre, dans le cas du mouillage complet frustré, le potentiel interfacial lié aux interactions à courte portée est négligeable, et l'épaisseur mésoscopique du film est déterminée par l'équilibre entre la constante de Hamaker, qui favorise la présence d'un film microscopique et le second terme B du développement (I.23) du potentiel interfacial de van der Waals, qui favorise la présence d'un film macroscopique [53-55].

Cette transition de mouillage du premier ordre entre un film microscopique (maintenu dans cet état à la fois par les interactions à courte portée et à longue portée) et un film mésoscopique (dont l'épaisseur est uniquement limitée par les interactions à longue portée) peut être décrite qualitativement dans le cadre de la théorie phénoménologique de Cahn, modifiée afin d'incorporer les interactions à longue portée [53,57], comme nous le verrons au chapitre VI.

Dans cette situation antagoniste, si les interactions attractives de van der Waals sont suffisamment fortes, il peut même y avoir inhibition de la transition de mouillage jusqu'au point critique du binaire L/V [51]. En effet, si les interactions à longue portée antagonistes sont assez fortes, par exemple dans le cas d'une très grande constante de Hamaker, pour que le film mésoscopique ait une épaisseur microscopique, de l'ordre de la longueur de corrélation du binaire L/V (c'est-à-dire de l'épaisseur de l'interface L/V), et si ces interactions se maintiennent jusqu'au point critique, alors l'épaisseur du film de mouillage suit l'évolution de la longueur de corrélation : elle diverge de façon continue au point critique du binaire [51]. Le mouillage partiel persiste alors jusqu'au point critique du binaire L/V, qui devient ainsi un point de mouillage continu [51], pour lequel on ne peut pas parler de transition de mouillage, dans la mesure où, au point critique, on ne peut plus définir d'état de mouillage, l'interface L/V n'existant plus. Ce cas de figure est donc un contre-exemple de l'argument de Cahn (cf. paragraphe (I.2.2)) selon lequel tout système binaire de fluides en contact avec un substrat inerte subit une transition de mouillage, du mouillage partiel au mouillage complet, à une température strictement inférieure à la température critique du binaire en question [1].

II.2.3 Cas où la constante de Hamaker change de signe

Nous allons désormais considérer le cas où la constante de Hamaker du système considéré change de signe à une température T_{w2} inférieure à la température critique T_c du binaire L/V. Aux températures inférieures à T_{w2} , la constante de Hamaker est positive et les interactions de van der Waals sont donc antagonistes. Aux températures supérieures à T_{w2} , la constante de Hamaker est négative et les interactions de van der Waals sont donc agonistes.

Soit T_w la température à laquelle se produirait la transition de mouillage du premier ordre du système en l'absence d'interactions à longue portée. Si $T_{w2} < T_w$, alors, à la température T_{w1} , proche de T_w , où les interactions à courte portée entraînent une transition du

premier ordre, les interactions à longue portée sont déjà agonistes et l'on se retrouve dans le cas de figure du paragraphe (II.2.1) : une transition de mouillage du premier ordre « classique » (i.e. de même nature que la transition du premier ordre en présence exclusive d'interactions à courte portée) a lieu à la température T_{w1} [57]. Le cas non trivial à considérer est donc celui où la température T_{w2} de changement de signe de la constante de Hamaker est supérieure à la température de mouillage T_w du système équivalent sans interactions à longue portée. La transition de mouillage peut alors être remplacée par la **séquence de deux transitions de mouillage** : une transition de mouillage du premier ordre entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet frustré se produit à la température T_{w1} , suivie par une transition de mouillage critique entre l'état de mouillage complet frustré et l'état de mouillage complet à la température T_{w2} de changement de signe de la constante de Hamaker [57]. Le fait de savoir si la température T_{w1} correspond ou pas à la température T_w de la transition du premier ordre sans interactions à longue portée sera l'un des objets de l'étude théorique du chapitre VI. La transition de mouillage critique qui se produit à la température T_{w2} est due au changement de comportement des interactions à longue portée : l'attraction effective entre les deux interfaces (situation antagoniste) se transforme en répulsion effective (situation agoniste). C'est pourquoi on parle de « transition de mouillage critique avec interactions à longue portée », par opposition à la « transition de mouillage critique avec interactions à courte portée » étudiée au paragraphe (II.1.2).

La transition de mouillage critique avec interactions à longue portée est observée pour la première fois en 1996 par Ragil *et al.* dans le cas du mouillage du pentane sur l'eau [53]. La séquence de deux transitions de mouillage est observée en 1998 par Shahidzadeh *et al.* avec un système très proche : l'hexane sur l'eau salée [54]. De nombreuses études théoriques [29,39-42], déjà évoquées au chapitre (II.1.2), avaient pourtant conduit leurs auteurs à conclure qu'aucune transition de mouillage critique ne pouvait avoir lieu en présence d'interactions à longue portée. En fait, aucun des auteurs de ces études n'avait envisagé le cas d'une constante de Hamaker pouvant changer de signe. En 1984, Lipowsky et Kroll sont les premiers à prendre cette éventualité en considération et à affirmer, dans le cadre d'une approximation de champ moyen, que la transition de mouillage critique avec interactions à longue portée survient lorsque la constante de Hamaker change de signe [58]. Ils indiquent aussi que la seule considération du signe de la constante de Hamaker ne suffit pas et qu'il est nécessaire de conserver les deux premiers termes du développement (I.23) en $1/l$ du potentiel d'interaction de van der Waals afin de décrire les différentes transitions de mouillage en présence d'interactions à longue portée [58,59] :

$$V(l) = -\frac{W}{12\pi l^2} + \frac{B}{12\pi l^3} + \dots \quad \text{Eq. (II.18)}$$

où W et B dépendent de la température [59,60]. Nous verrons au chapitre V que, contrairement à W , B reste du même signe sur tout le domaine de température pertinent.

Dietrich et Schick montrent, à partir de modèles de gaz sur réseau, que la condition d'annulation de la constante de Hamaker à une température T_{w2} comprise entre T_w (au-dessus de laquelle les interactions à courte portée seules favorisent l'état de mouillage complet) et T_C n'est pas suffisante pour prédire une transition de mouillage critique [61]. Par contre, si, en plus, le terme B est positif (terme de répulsion entre les deux interfaces) pour toute température T inférieure à T_C , alors une transition de mouillage critique a nécessairement lieu à la température T_{w2} [61,62]. Dans ce cas, au voisinage de la température T_{w2} , on peut écrire un développement de $W(T)$ et de $B(T)$ au premier ordre :

$$W(T) \approx W_0 (T_{w2} - T) \quad \text{Eq. (II.19)}$$

$$B(T) \approx B_0 \quad \text{Eq. (II.20)}$$

où W_0 et B_0 sont des constantes positives. La minimisation de l'énergie libre de surface (II.18) permet alors de déterminer l'épaisseur d'équilibre l_{eq} du film de mouillage [63] :

$$l_{eq} \approx \frac{3B}{2W} \approx \frac{3B_0}{2W_0(T_{w2} - T)} \quad \text{Eq. (II.21)}$$

La température T_{w2} de changement de signe de la constante de Hamaker est donc bien la température de transition de mouillage critique du système, c'est-à-dire la température à laquelle l'épaisseur d'équilibre du film de mouillage diverge continûment (lorsque T_{w2} est approchée par valeurs inférieures) selon la loi d'échelle [63] :

$$l_{eq} \propto (T_{w2} - T)^{-1} \quad \text{Eq. (II.22)}$$

Cet exposant -1 de la divergence de l'épaisseur du film de mouillage lors d'une transition de mouillage critique avec interactions à longue portée a été confirmé expérimentalement par Ragil *et al.* dans le cas de la transition de mouillage critique du pentane sur l'eau [53]. De plus, ces auteurs déduisent de cette divergence la valeur de la constante $B \approx 5,1 \cdot 10^{-30}$ J.m pour le pentane sur l'eau [53].

Le potentiel interfacial total du système peut être modélisé par la somme des trois termes d'interactions à courte portée (II.13) et des deux termes d'interactions à longue portée (II.18) :

$$V(l) = \alpha e^{-l/\xi} + \beta e^{-2l/\xi} + \gamma e^{-3l/\xi} - \frac{W}{12\pi l^2} + \frac{B}{12\pi l^3} + \dots \quad \text{Eq. (II.23)}$$

Ce potentiel est représenté sur la figure (II.5) pour une température inférieure à T_{w1} . Les trois premiers termes sont responsables de la transition de mouillage du premier ordre, qui a lieu à la température T_{w1} . La seule différence avec la transition de mouillage « classique » du premier ordre représentée sur la figure (II.1) réside dans le fait que le second minimum du potentiel ne correspond plus à une épaisseur de film infinie mais à une épaisseur finie, à cause des interactions à longue portée antagonistes.

Au fur et à mesure que la température $T < T_{w1}$ augmente, les positions relatives des deux minima évoluent, et s'inversent à la température T_{w1} . Pour les températures supérieures à T_{w1} , le second minimum est le minimum absolu. Lorsque la température augmente de T_{w1} à T_{w2} , la constante de Hamaker $W(T) \approx W_0 (T_{w2} - T)$ diminue et le minimum absolu du potentiel interfacial se déplace vers les grandes épaisseurs de film. Finalement, à la température T_{w2} , l'abscisse du minimum absolu tend vers l'infini, ce qui correspond à la divergence du film de mouillage lors de la transition de mouillage critique avec interactions à longue portée.

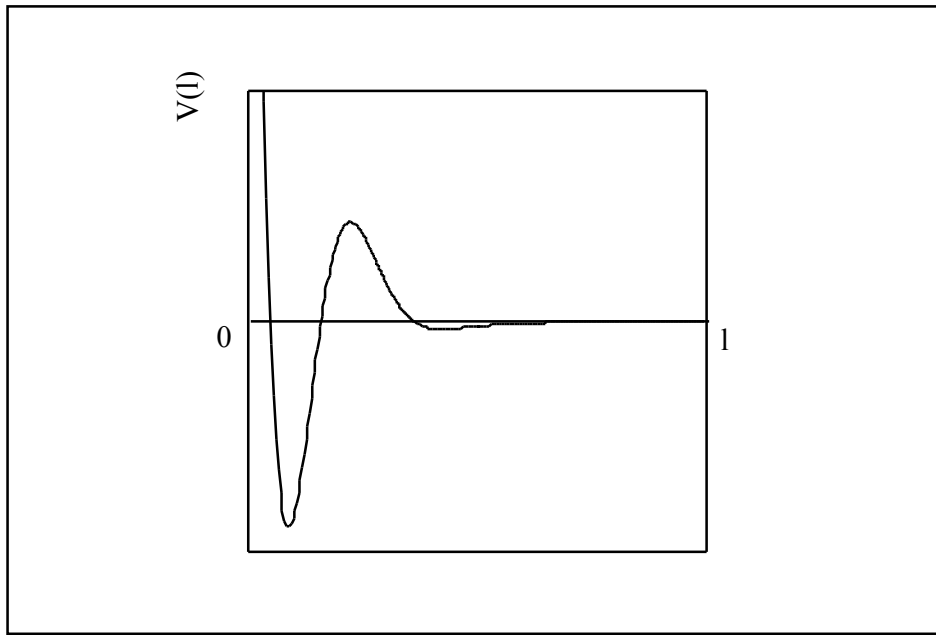


Figure (II.5) : potentiel interfacial total d'un système avec interactions à courte et à longue portée, dans le cas d'une séquence de deux transitions de mouillage, représenté à une température inférieure à la température T_{w1} de la première transition (en abscisses, l'épaisseur l est en échelle logarithmique).

L'allure de l'évolution de l'épaisseur d'équilibre l_{eq} du film de mouillage en fonction de la température lors de la séquence des deux transitions de mouillage est représentée sur la figure (II.6).

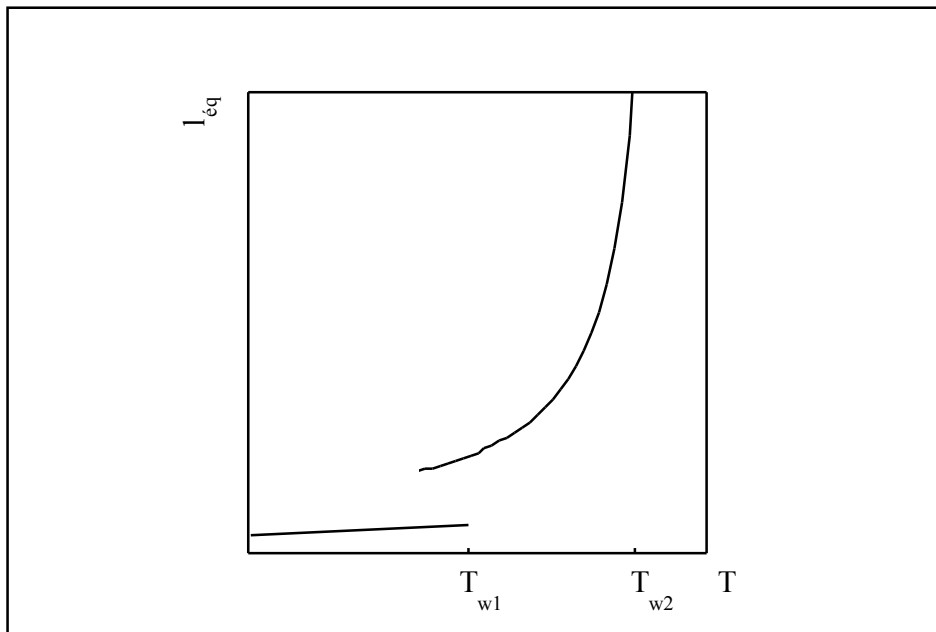


Figure (II.6) : allure de l'évolution de l'épaisseur d'équilibre du film de mouillage au cours de la séquence de deux transitions de mouillage.

Tous les types de transitions de mouillage envisageables en présence d'interactions à courte et à longue portée sont étudiés en détail par Ebner *et al.* dans le cadre de l'approximation de champ moyen [64,65]. Ces études phénoménologiques à partir de modèles d'Ising de gaz sur réseau permettent aux auteurs de déterminer les diagrammes de phases des différents systèmes et l'ensemble des exposants critiques impliqués dans les diverses transitions de mouillage [64-67]. Dans une approche moins phénoménologique et beaucoup plus microscopique, Dietrich et Napiorkowski étudient l'influence des interactions à longue portée sur les transitions de mouillage à partir des potentiels d'interaction microscopiques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité [60]. Ils étudient notamment, de façon analytique, le signe du terme $B(T)$ du potentiel interfacial de van der Waals (II.18), mais ne l'évaluent pour aucun système réel particulier [60]. De façon beaucoup plus orientée vers l'expérience, certains théoriciens tentent de proposer des systèmes réels susceptibles de remplir toutes les conditions requises pour donner lieu à une transition de mouillage critique. Ils proposent notamment certains mélanges de polymères [68] ou certains supraconducteurs [69,70]. Bien que certains théoriciens pensent vaine cette tentative d'observation expérimentale d'une transition de mouillage critique [71], Shenoy et Saam montrent en 1995 que le Xénon liquide sur un substrat solide de fluorure de sodium est un candidat idéal pour l'observation d'une transition de mouillage critique [63,72]. Finalement, un an plus tard, la transition de mouillage critique est observée par Ragil *et al.* dans le cas du mouillage d'un alcane sur l'eau [53].

Indekeu et ses collaborateurs finissent tout de même par réconcilier la théorie de Cahn [1] et les interactions à longue portée, qu'ils incorporent de façon perturbative dans la théorie [53,57]. Nous verrons au chapitre VI que cette dernière approche permet des prédictions quantitatives tout à fait remarquables des températures de mouillage des alcanes sur l'eau [55].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3667 (1977).
- [2] D. Ross, D. Bonn and J. Meunier, Nature 400, 737 (1999).
- [3] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).
- [4] D. Bonn, "*Wetting, prewetting and layering in binary liquid mixtures*", Academisch Proefschrift, Universiteit van Amsterdam, Nov. 1993.
- [5] J.S. Rowlinson and B. Widom, in: "*Molecular theory of Capillarity*", (Oxford University, New-York/London, 1982).
- [6] M. Schick, in : "*Liquids at interfaces*", Les Houches, Session XLVIII, 1988, ed. J. Charvolin, J.F. Joanny and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [7] J.O. Indekeu, Acta Physica Polonica B 26, 1065 (1995).
- [8] E. Brézin, B.I. Halperin and S. Leibler, J. Physique 44, 775 (1983).
- [9] C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. Lett. 38, 1486 (1977).
- [10] M.R. Moldover and J.W. Cahn, Science 207, 1073 (1980).
- [11] D.W. Pohl and W.I. Goldburg, Phys. Rev. Lett. 48, 1111 (1982).
- [12] J.W. Schmidt and M.R. Moldover, J. Chem. Phys. 79, 379 (1983).
- [13] J.W. Schmidt, J. Colloid Interface Sci. 122, 575 (1988).
- [14] D.J. Durian and C. Franck, Phys. Rev. Lett. 59, 555 (1987).
- [15] L.-J. Chen and W.-J. Yan, J. Chem. Phys. 98, 4830 (1993).
- [16] P.J. Nacher and J. Dupont-Roc, Phys. Rev. Lett. 67, 2966 (1991).
- [17] E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam and J. Treiner, Phys. Rev. Lett. 67, 1007 (1991).
- [18] J. Dupont-Roc, M. Himbert, N. Pavloff and J. Treiner, J. Low Temp. Phys. 81, 31 (1990).
- [19] E. Cheng, M.W. Cole, J. Dupont-Roc, W.F. Saam and J. Treiner, Rev. Mod. Phys. 65, 557 (1993).
- [20] J.E. Rutledge and P. Taborek, Phys. Rev. Lett. 69, 937 (1992).
- [21] D. Ross, P. Taborek and J.E. Rutledge, Phys. Rev. B 58, R4274 (1998).
- [22] J.H. Sikkenk, J.O. Indekeu, J.M.J. van Leeuwen and E.O. Vossnack, Phys. Rev. Lett. 59, 98 (1987).
- [23] J.W. Schmidt and M.R. Moldover, J. Chem. Phys. 84, 4563 (1986).
- [24] H. Kellay, D. Bonn and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 71, 2607 (1993).
- [25] H. Tostmann, D. Nattland and W. Freyland, J. Chem. Phys. 104, 8777 (1996).
- [26] S. Staroske, D. Nattland and W. Freyland, Phys. Rev. Lett. 84, 1736 (2000).
- [27] R. Lucht and Ch. Bahr, Phys. Rev. Lett. 80, 3783 (1998).
- [28] M. Yao and F. Hensel, J. Phys. : Condens. Matter 8, 9547 (1996).
- [29] P.G. de Gennes, C. R. Acad. Sc. Paris 297, II-9 (1983).
- [30] D. Bonn, H. Kellay and G.H. Wegdam, Phys. Rev. Lett. 69, 1975 (1992).
- [31] D. Bonn, H. Kellay and G.H. Wegdam, J. Chem. Phys. 99, 7115 (1993).
- [32] D. Bonn, H. Kellay and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 73, 3560 (1994).
- [33] H. Nakanishi and M. E. Fisher, Phys. Rev. Lett. 49, 1565 (1982).
- [34] D. Bonn and J.O. Indekeu, Phys. Rev. Lett. 74, 3844 (1995).
- [35] J. Indekeu and D. Bonn, J. Mol. Liq. 71, 163 (1997).
- [36] R. Pandit and M. Wortis, Phys. Rev. B 25, 3226 (1982).
- [37] R. Pandit, M. Schick and M. Wortis, Phys. Rev. B 26, 5112 (1982).
- [38] E. Brezin, B.I. Halperin and S. Leibler, Phys. Rev. Lett. 50, 1387 (1983).
- [39] M.P. Nightingale, W.F. Saam and M. Schick, Phys. Rev. Lett. 51, 1275 (1983).
- [40] M.P. Nightingale, W.F. Saam and M. Schick, Phys. Rev. B 30, 3830 (1984).
- [41] V. Privman, J. Chem. Phys. 81, 2463 (1984).

- [42] C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. B 35, 1822 (1987).
- [43] P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. 57, 827 (1985).
- [44] D.E. Sullivan and M.M. Telo da Gamma, in : "*Fluid Interfacial Phenomena*", ed. C.A. Croxton (Wiley, New York, 1986).
- [45] S. Dietrich, in : "*Phase transitions and critical Phenomena*", Vol.12, ed. C.Domb and J.L. Lebowitz (Academic, London, 1988).
- [46] P.G. de Gennes, J. Physique-Lettres (Paris) 42, L-377 (1981).
- [47] O'D. Kwon, D. Beaglehole, W.W. Webb, B. Widom, J.W. Schmidt, J.W. Cahn, M.R. Moldover and B. Stephenson, Phys. Rev. Lett. 48, 185 (1982).
- [48] E.S. Sabisky and C.H. Anderson, Phys. Rev. A 7, 790 (1973).
- [49] I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevskii, Adv. Phys. 10, 165 (1961).
- [50] R.F. Kayser, J.W. Schmidt and M.R. Moldover, Phys. Rev. Lett. 54, 707 (1985).
- [51] M.P. Nightingale and J.O. Indekeu, Phys. Rev. B. 32, 3364 (1985).
- [52] G. Hirasaki, Surfactant Science Series 36, 77 (1991).
- [53] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J.O. Indekeu and D. Bonn, Phys. Rev. Lett. 77, 1532 (1996).
- [54] N. Shahidzadeh, D. Bonn, K. Ragil, D. Broseta and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 80, 3992 (1998).
- [55] E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J.O. Indekeu, D. Bonn and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 85, 1282 (2000).
- [56] F. Brochard-Wyart, J.-M. di Meglio, D. Quéré and P.G. de Gennes, Langmuir 7, 335 (1991).
- [57] J.O. Indekeu, K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta and J. Meunier, J. Stat. Phys. 95, 1009 (1999).
- [58] R. Lipowsky and D.M. Kroll, Phys. Rev. Lett. 52, 2303 (1984).
- [59] D.M. Kroll and T.F. Meister, Phys. Rev. B 31, 392 (1985).
- [60] S. Dietrich and M. Napiorkowski, Phys. Rev. A 43, 1861 (1991).
- [61] S. Dietrich and M. Schick, Phys. Rev. B 31, 4718 (1985).
- [62] S. Dietrich and M. Schick, Phys. Rev. B 33, 4952 (1986).
- [63] V.B. Shenoy and W.F. Saam, Phys. Rev. Lett. 75, 4086 (1995).
- [64] C. Ebner, W.F. Saam and A.K. Sen, Phys. Rev. B 31, 6134 (1985).
- [65] C. Ebner, W.F. Saam and A.K. Sen, Phys. Rev. B 32, 1558 (1985).
- [66] C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. Lett. 58, 587 (1987).
- [67] C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. B 37, 5252 (1988).
- [68] C. Yeung, R.C. Desai and J. Noolandi, Macromolecules 27, 55 (1994).
- [69] J.O. Indekeu and J.M.J. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett. 75, 1618 (1995).
- [70] J.O. Indekeu and J.M.J. van Leeuwen, Physica C 251, 290 (1995).
- [71] W. Fenzl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 98, 389 (1994).
- [72] W.F. Saam and V.B. Shenoy, J. Low Temp. Phys. 101, 225 (1995).

III TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET COMPOSES CHIMIQUES UTILISES

Ce chapitre regroupe les descriptions des techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse ainsi que les principales caractéristiques physiques et chimiques des composés chimiques utilisés.

III.1 L'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface, utilisée pour caractériser une interface ou un film entre deux milieux. Cette technique repose sur l'analyse du changement d'état de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée, après réflexion sur, ou transmission à travers, l'interface ou le film en question [1]. L'utilisation croissante de traitements de surface dans de nombreux domaines (optique, technologie des semi-conducteurs, métallurgie) a contribué au développement des techniques optiques d'analyse de surface [2] : outre l'ellipsométrie, on peut citer l'interférométrie et la réflectométrie. L'ellipsométrie, dont le principe a été découvert il y a plus d'un siècle [3], a trouvé un essor récent grâce à l'utilisation des micro-ordinateurs et de la commande électronique des moteurs, ce qui a permis l'automatisation et l'optimisation des mesures [2]. Les principaux atouts de cette technique sont son caractère non destructif, qui autorise des mesures *in situ* [1,2], sa sensibilité, qui permet de mesurer des épaisseurs jusqu'à une fraction de couche moléculaire [1,2], ainsi que la possibilité de suivre la croissance d'une couche en temps réel [2]. Il faut distinguer l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde, que nous utiliserons, de l'ellipsométrie spectroscopique, qui effectue des mesures sur tout un spectre de longueurs d'onde et permet parfois d'interpréter des structures plus complexes : multicouches, rugosité d'interface, homogénéité, etc. [2,4]. L'ellipsométrie (à une seule longueur d'onde) en réflexion s'est révélée particulièrement efficace lors de l'étude des interfaces entre deux liquides [5] et des films de mouillage [5-7]. Nous avons donc choisi d'utiliser cette technique pour l'étude expérimentale des transitions de mouillage. Notons que l'ellipsométrie en transmission existe mais que nous ne nous intéresserons dans ce paragraphe qu'à l'ellipsométrie en réflexion.

III.1.1 Principe théorique

Considérons une onde électromagnétique plane polarisée arrivant sur l'interface, supposée plane, entre deux milieux (0) et (1) (cf. figure (III.1)). Une partie de l'onde est transmise, ou « réfractée », et une autre partie est réfléchie. Le plan de la figure (III.1) est appelé plan d'incidence. Le champ électrique $\mathbf{E}_i$ de l'onde incidente peut être écrit comme la somme de deux composantes orthogonales : la première, appelée **polarisation p**, d'amplitude complexe E_{ip} , est dans le plan d'incidence et la seconde, appelée **polarisation s**, d'amplitude complexe E_{is} , est orthogonale au plan d'incidence [1]. On peut décomposer de la même façon le champ électrique $\mathbf{E}_r$ et le champ transmis $\mathbf{E}_t$.

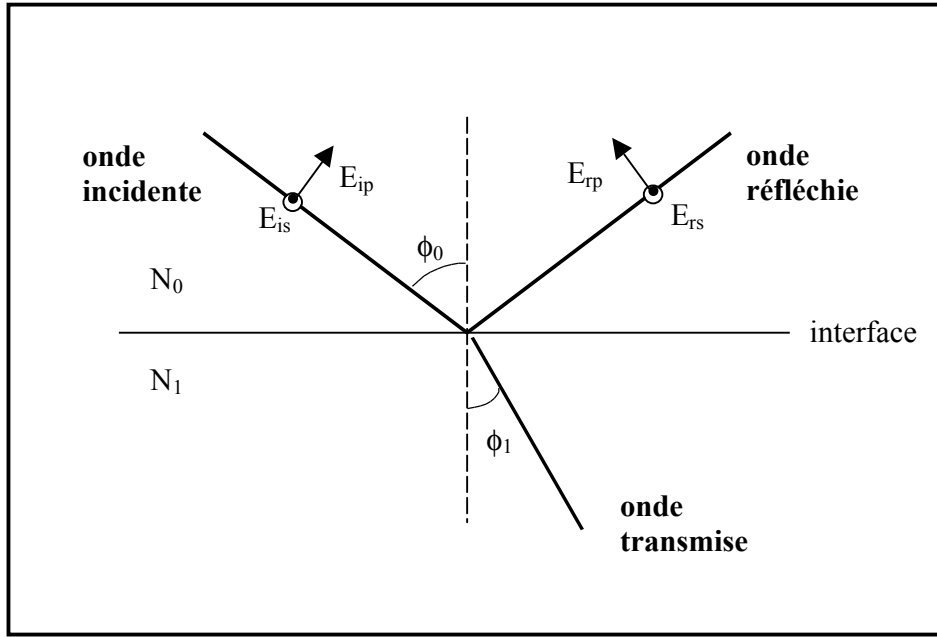


Figure (III.1) : réflexion sur une interface de Fresnel.

La modification du champ électrique après réflexion sur la surface se traduit par un coefficient de réflexion du champ électrique pour chaque polarisation. Nous n'étudierons ici que l'onde réfléchie, mais il est possible de définir également des coefficients de transmission [1]. Les coefficients de réflexion r_p et r_s sont des grandeurs complexes et correspondent respectivement aux polarisations p et s :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad \text{Eq. (III.1)}$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad \text{Eq. (III.2)}$$

où $|r_p|$ et $|r_s|$ sont les modules et δ_p et δ_s les phases de r_p et r_s (et j l'imaginaire pur unité).

On définit également la **réflectivité** pour la polarisation p, R_p , et la réflectivité pour la polarisation s, R_s , par les relations :

$$R_p = |r_p|^2 \quad \text{Eq. (III.3)}$$

$$R_s = |r_s|^2 \quad \text{Eq. (III.4)}$$

Par définition, l'indice de réfraction complexe N d'un milieu est :

$$N = n - jk \quad \text{Eq. (III.5)}$$

où n est l'indice de réfraction réel du milieu considéré, et k son coefficient d'extinction [1].

Si l'interface entre (0) et (1) est une **interface de Fresnel**, c'est-à-dire parfaitement plane et infiniment mince et si l'on note ϕ_0 l'angle (complexe) d'incidence, ϕ_1 l'angle (complexe) de réfraction, et N_0 et N_1 les indices de réfraction complexes des milieux (0) et (1), alors la loi de Descartes de la réfraction s'écrit [1,2] :

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 \quad \text{Eq. (III.6)}$$

Lorsque les milieux (0) et (1) sont transparents, c'est-à-dire lorsque les indices de réfraction N_0 et N_1 sont réels, alors les angles ϕ_0 et ϕ_1 sont également réels [1].

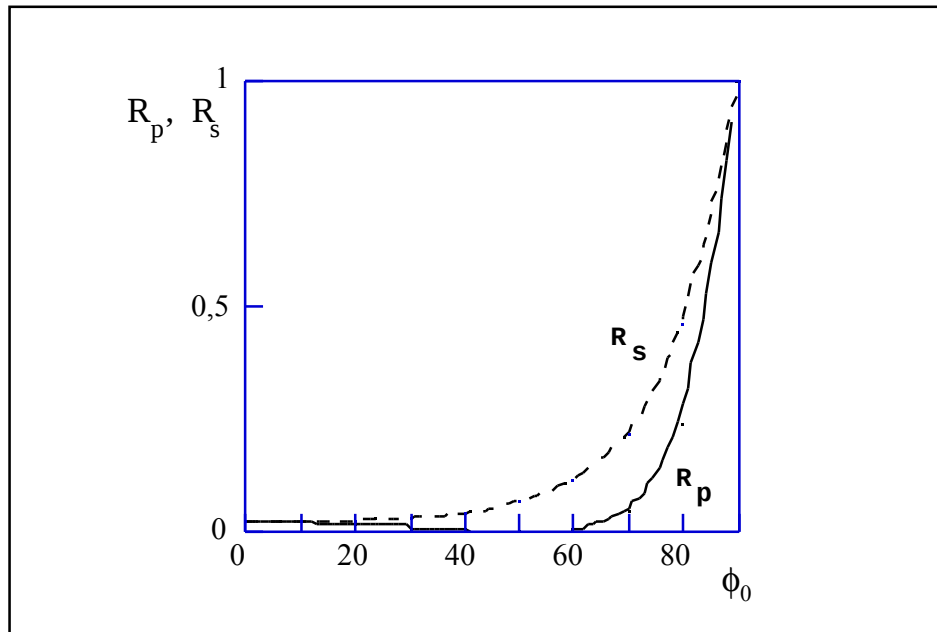


Figure (III.2) : réflectivités en polarisations s et p, déterminées en fonction de l'angle d'incidence ϕ_0 pour l'interface entre l'eau et sa vapeur, considérée comme une interface de Fresnel.

De plus, toujours dans l'hypothèse d'une interface de Fresnel, les coefficients de réflexion peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{H}$ à l'interface [1] :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad \text{Eq. (III.7)}$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad \text{Eq. (III.8)}$$

L'évolution des réflectivités R_p et R_s avec l'angle d'incidence ϕ_0 est représentée sur la figure (III.2) dans le cas où le faisceau incident se propage dans un milieu d'indice de réfraction égal à 1 et où l'indice du second milieu est celui de l'eau. Ce cas particulier est représentatif du cas général de la réflexion d'un faisceau lumineux sur l'interface entre deux milieux transparents pour la longueur d'onde du faisceau incident, c'est-à-dire deux milieux de coefficient d'extinction nul pour cette longueur d'onde. L'indice de réfraction complexe d'un milieu transparent est égal à son indice de réfraction réel (cf. Eq. (III.5)). La figure (III.2) montre que la réflectivité R_s en polarisation s est une fonction croissante de l'angle d'incidence ϕ_0 . Par contre, la réflectivité R_p en polarisation p passe par un minimum, de valeur nulle, pour un angle d'incidence particulier ϕ_B , appelé **angle de Brewster**, défini par [8] :

$$\tan \phi_B = \frac{n_1}{n_0} \quad \text{Eq. (III.9)}$$

Pour l'interface entre l'eau et sa vapeur à 20°C, pour un faisceau de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm, l'angle de Brewster vaut $\phi_B \approx 53,1^\circ$. A l'angle de Brewster, seule la composante de polarisation s de l'onde est réfléchiée, la composante de polarisation p étant totalement réfractée.

L'ellipsométrie en réflexion mesure le rapport complexe ρ entre les coefficients de réflexion r_p et r_s [1] :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{Eq. (III.10)}$$

On introduit souvent les angles ellipsométriques ψ et Δ , définis par [1] :

$$\rho = \tan \psi e^{j\Delta} \quad \text{Eq. (III.11)}$$

et les équations (III.1) et (III.2) permettent d'écrire :

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad \text{Eq. (III.12)}$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad \text{Eq. (III.13)}$$

Il s'agit d'étudier par ellipsométrie en réflexion des interfaces réelles, qui ne sont ni parfaitement planes ni infiniment minces [9], contrairement aux interfaces de Fresnel. En effet, il existe, à l'interface entre deux milieux (0) et (1), une région de transition où la densité évolue de façon continue, et où, en conséquence, l'indice de réfraction réel passe continûment de n_0 à n_1 . De plus, sous l'effet de l'agitation thermique, une interface fluide possède toujours une certaine rugosité.

Dans le cas d'une interface réel, la réflectivité R_p ne s'annule pas mais passe par un minimum à l'angle de Brewster [1,9]. L'ellipsométrie en réflexion à l'angle de Brewster mesure cette déviation à zéro du minimum de R_p , liée aux contributions de l'épaisseur et de la rugosité de l'interface. Pour une interface d'épaisseur l très faible devant la longueur d'onde λ de l'onde incidente, la partie réelle de r_p et la partie imaginaire de r_s sont, par définition, nulles à l'**angle principal** ϕ_p [1], et le paramètre ρ à cet angle principal est imaginaire pur [10] :

$$\rho = j\bar{\rho} \quad \text{Eq. (III.14)}$$

où l'**ellipticité** $\bar{\rho}$ est une grandeur réelle définie par la relation :

$$\bar{\rho} = \text{Im}[\rho] = \tan \psi \sin \Delta \quad \text{Eq. (III.15)}$$

Notons que l'angle principal ϕ_p et l'angle de Brewster ϕ_B sont généralement très proches (leur différence étant inférieure à 1° [1]), et même identiques dans le cas de milieux de coefficients d'extinction nuls [1]. On utilise aussi le paramètre ellipsométrique η à l'angle principal, qui a la dimension d'une longueur et est défini par [10] :

$$\eta = \frac{\lambda}{\pi} \frac{n_0^2 - n_1^2}{\sqrt{n_0^2 + n_1^2}} \bar{\rho} \quad \text{Eq. (III.16)}$$

III.1.2 Interprétation des mesures ellipsométriques

Le paramètre ellipsométrique η à l'angle principal d'une interface réelle est la somme de deux contributions : une contribution η^E liée à l'épaisseur de l'interface et une contribution η^R liée à la rugosité de l'interface [10,11] :

$$\eta = \eta^E + \eta^R \quad \text{Eq. (III.17)}$$

ou, en termes d'ellipticité à l'angle principal [11] :

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}^E + \bar{\rho}^R \quad \text{Eq. (III.18)}$$

La rugosité d'une interface entre deux phases fluides est due aux fluctuations thermiques de position de l'interface hors de son plan moyen (x,y). Ces fluctuations peuvent

être décrites par les déplacements $u(\mathbf{r})$, où $\mathbf{r} = (x,y)$ et $u = z$ est la troisième coordonnée cartésienne de l'espace [10]. Le déplacement $u(\mathbf{r})$ peut être décomposé en une somme de modes thermiques complexes de fluctuation de vecteurs d'onde $\mathbf{q}$, ou **ondes capillaires** :

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{Eq. (III.19)}$$

où $u_{-\mathbf{q}}$ est le complexe conjugué de $u_{\mathbf{q}}$, variable aléatoire gaussienne.

Pour une faible rugosité (ce qui correspond aux échelles de distance inférieures à λ) [11], la contribution η^R de la rugosité de l'interface est négative et vaut [12,13] :

$$\eta^R = -\frac{3}{2} \frac{(n_0^2 - n_1^2)^2}{n_0^2 + n_1^2} \sum_{\mathbf{q}} q \langle |u_{\mathbf{q}}|^2 \rangle \quad \text{Eq. (III.20)}$$

Intéressons-nous désormais à la contribution η^E de l'épaisseur de l'interface. Une interface réelle est en effet caractérisée par une évolution continue des propriétés optiques du milieu sur une épaisseur l . L'indice de réfraction réel $n(z)$ est, dans cette région d'épaisseur l , une fonction de la coordonnée z normale à l'interface. Drude a calculé un développement limité au premier ordre en l/λ de la contribution $\bar{\rho}^E$ de cette région à l'ellipticité à l'angle principal [9]. En termes de paramètre ellipsométrique, cette « approximation de Drude » donne :

$$\eta^E = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[n(z^2) - n_0^2][n(z^2) - n_1^2]}{n(z^2)} dz \quad \text{Eq. (III.21)}$$

Le signe de η^E dépend de la forme de la fonction $n(z)$, mais sa valeur absolue peut être interprétée comme une « épaisseur optique » de l'interface.

Le cas qui nous intéresse lors de l'étude du mouillage est celui où un film (de mouillage) d'épaisseur d , noté (2), est situé entre les milieux (0) et (1). L'indice de réfraction réel du milieu (2) est n_2 . La formule de Drude (III.21), étant un développement limité en l/λ , n'est applicable à cette nouvelle configuration que pour une épaisseur d petite devant λ (typiquement inférieure à $\lambda/10$). L'expression du paramètre ellipsométrique d'un tel système peut être considérablement simplifiée si d est grande devant les épaisseurs des interfaces séparant les milieux (0) et (2) d'une part, et (2) et (1) d'autre part. Cette hypothèse est totalement justifiée lorsque la température est très inférieure aux températures critiques des binaires (0)/(2) et (2)/(1) et lorsque l'épaisseur d est supérieure à une dizaine d'Ångströms. Dans le cadre de cette hypothèse, les deux interfaces peuvent être considérées comme des interfaces de Fresnel, et la couche intermédiaire comme une couche uniforme d'indice de réfraction n_2 . La composante liée à la rugosité des deux interfaces est alors négligeable, et l'intégration de l'équation (III.21) donne :

$$\eta = \frac{(n_2^2 - n_0^2)(n_2^2 - n_1^2)}{n_2^2} d \quad \text{Eq. (III.22)}$$

ou, en termes d'ellipticité :

$$\bar{\rho} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_0^2 + n_1^2}}{n_0^2 - n_1^2} \frac{(n_2^2 - n_0^2)(n_2^2 - n_1^2)}{n_2^2} d \quad \text{Eq. (III.23)}$$

L'équation (III.23), que nous appellerons par la suite « formule de Drude » car elle a été obtenue dans le cadre de l'approximation de Drude, n'a de validité que dans la limite où l'épaisseur d est petite devant la longueur d'onde λ utilisée. Cette équation nous apprend que, pour traduire une ellipticité mesurée en épaisseur de film de mouillage, il faut connaître précisément les indices de réfraction des trois milieux considérés à la longueur d'onde λ .

Dans le cas du mouillage des alcanes sur l'eau, le milieu (0) est la vapeur, le milieu (1) une solution aqueuse, et le milieu (2) un alcane, donc le facteur $(n_2 - n_1)$ est, d'au moins un ordre de grandeur, le plus petit de l'équation (III.23). Il s'agit donc, pour traduire l'ellipticité en épaisseur de film, de connaître avec précision la différence d'indice de réfraction entre le substrat (1) et le milieu (2) qui constitue le film. Nous verrons au paragraphe (III.2) comment mesurer précisément cette différence d'indice.

Il est cependant possible d'obtenir l'expression de l'ellipticité du film pour de grandes épaisseurs d , toujours dans l'hypothèse où les interfaces (0)/(2) et (2)/(1) sont des interfaces de Fresnel. Cette ellipticité peut être calculée en sommant l'ensemble des amplitudes complexes des ondes réfléchies par le système. La figure (III.3) représente ces transmissions et réflexions multiples et introduit les notations des angles utilisés par la suite.

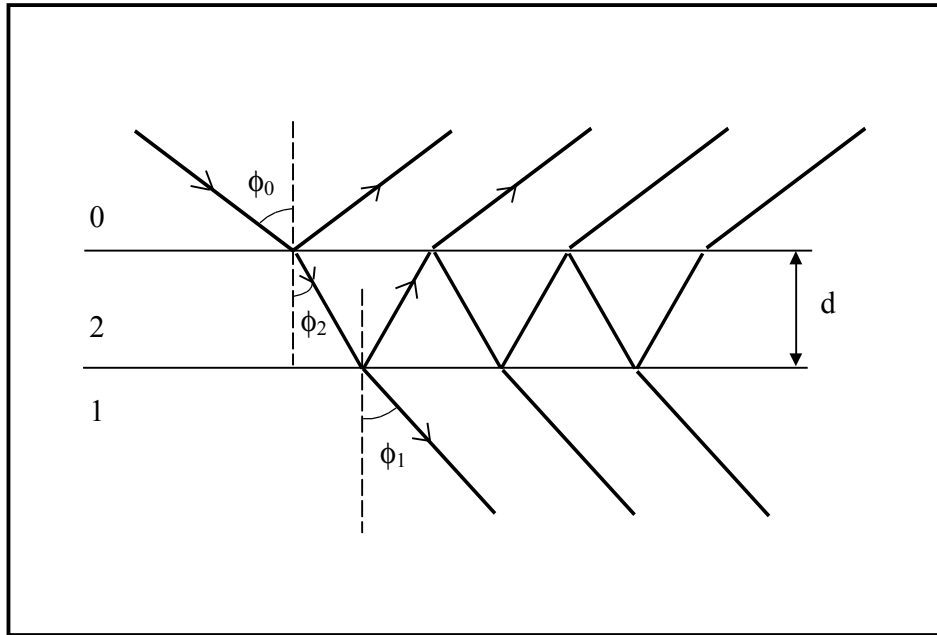


Figure (III.3) : réflexions et transmissions multiples d'un faisceau lumineux à travers un film (2) d'épaisseur d situé entre deux milieux (0) et (1).

On généralise les relations (III.7) et (III.8) au cas d'un milieu (i), l'angle d'incidence étant ϕ_i , et d'un milieu (j), l'angle de réfraction étant ϕ_j :

$$r_{ijp} = \frac{N_j \cos \phi_i - N_i \cos \phi_j}{N_j \cos \phi_i + N_i \cos \phi_j} \quad \text{Eq. (III.24)}$$

$$r_{ijs} = \frac{N_i \cos \phi_i - N_j \cos \phi_j}{N_i \cos \phi_i + N_j \cos \phi_j} \quad \text{Eq. (III.25)}$$

La sommation sur l'ensemble des ondes réfléchies aboutit aux expressions des coefficients de réflexion r_p et r_s par l'ensemble du dispositif [1] :

$$r_p = \frac{r_{02p} + r_{12p} e^{-j2\beta}}{1 + r_{02p} r_{12p} e^{-j2\beta}} \quad \text{Eq. (III.26)}$$

$$r_s = \frac{r_{02s} + r_{12s} e^{-j2\beta}}{1 + r_{02s} r_{12s} e^{-j2\beta}} \quad \text{Eq. (III.27)}$$

où β est le déphasage introduit par la traversées du film [1] :

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} N_2 \cos \phi_2 \quad \text{Eq. (III.28)}$$

Les équations (III.10) et (III.15) permettent alors de calculer l'ellipticité correspondant à un angle d'incidence ϕ_0 . Une fois obtenu l'angle principal ϕ_p , on peut calculer l'ellipticité $\bar{\rho}$ à cet angle, et la comparer avec l'approximation de Drude (III.23).

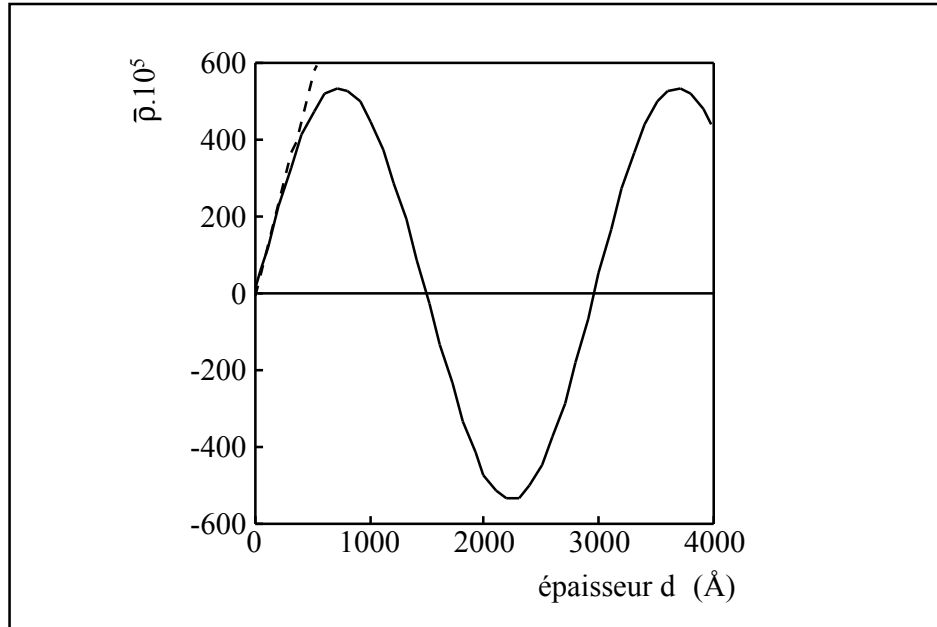


Figure (III.4) : comparaison entre le calcul complet (courbe en trait plein) de l'évolution de l'ellipticité avec l'épaisseur du film de mouillage et l'approximation de Drude (droite en trait pointillé), dans le cas d'un film de mouillage de pentane sur l'eau à 52°C et d'une longueur d'onde $\lambda \approx 632,8$ nm.

La figure (III.4) représente cette comparaison dans le cas d'un film de mouillage de pentane à l'interface entre l'eau et sa vapeur, à 52°C, et pour un faisceau lumineux de longueur d'onde $\lambda \approx 632,8$ nm. On voit sur cette figure (III.4) que l'approximation de Drude n'est justifiée que pour les épaisseurs inférieures à environ 600 Å, soit, en pratique, $\lambda/10$.

III.1.3 Ellipsomètre à modulation de phase

L'ellipsomètre utilisé au cours de cette thèse est un ellipsomètre à modulation de phase [14,15]. La partie commune à tous les types d'ellipsomètre consiste en une source de lumière monochromatique (laser Hélium-Néon, $\lambda = 632,8$ nm), un polariseur (polarisation de la lumière à 45° du plan d'incidence), un analyseur, et un détecteur (photomultiplicateur). Dans notre cas, un modulateur de phase est ajouté après le polariseur, comme indiqué sur la figure (III.5) [5-7,15].

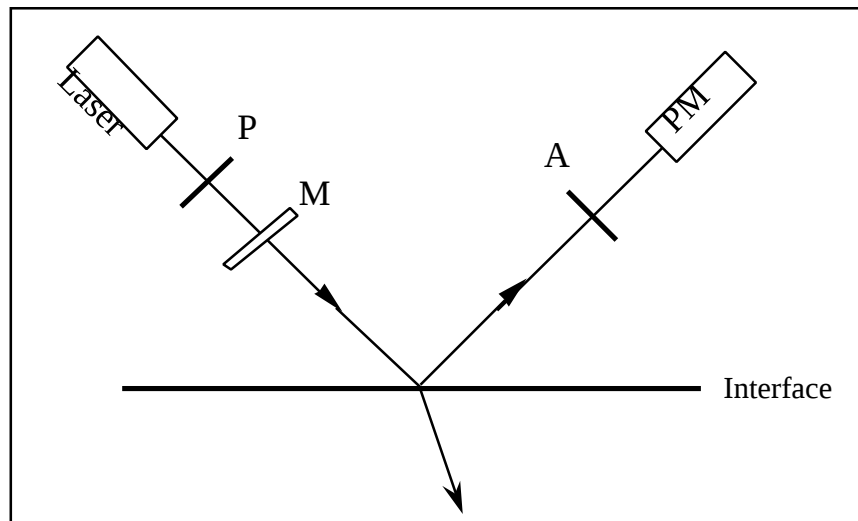


Figure (III.5) : Représentation schématique de la partie optique de l'ellipsomètre utilisé. P représente un polariseur, M un modulateur de phase, A un analyseur et PM un photomultiplicateur.

Un ellipsomètre à modulation de phase permet l'automatisation de la détection et une réduction du temps de mesure. La modulation de la polarisation est effectuée à l'aide d'une modulation des propriétés optiques d'un barreau de silice. Initialement isotrope du point de vue optique, ce barreau de silice devient uniaxe par compression. La différence de marche δ entre les deux axes neutres du barreau est modulée à haute fréquence par compression du barreau dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière, à la fréquence ω de résonance du barreau (typiquement de l'ordre de 10^4 Hz) [15]. Cette modulation $\delta = \delta_0 \sin(\omega t)$ permet une analyse harmonique du signal.

Le formalisme utilisé pour traduire les modifications du champ électrique consécutives au passage dans chacune des composantes optiques de l'ellipsomètre [1,2] est celui des matrices de Jones [16]. A sa sortie de l'analyseur, le faisceau possède une intensité [15] :

$$I(t) = I_0 + I_s \sin \delta + I_c \cos \delta \quad \text{Eq. (III.29)}$$

où I_0 , I_s , et I_c font intervenir l'angle M de l'axe neutre du modulateur avec le plan d'incidence, l'angle A de l'analyseur avec ce même plan d'incidence, et l'angle P de polarisation du faisceau incident [15].

Les fonctions $\sin \delta$ et $\cos \delta$ de l'équation (III.29) peuvent être développées en série en utilisant les fonctions de Bessel J_m de première espèce et d'ordre m [17]. Lors de l'exploitation du signal, seuls les harmoniques $m = 0, 1, 2$ sont utilisés car ceux d'ordres supérieurs n'apportent aucune information supplémentaire [2]. Les angles ellipsométriques ψ et Δ , définis par l'équation (III.11), peuvent être extraits des rapports R_ω et $R_{2\omega}$ des intensités des deux premiers harmoniques à l'intensité de la composante continue du signal qui atteint le détecteur [15] :

$$R_\omega = \frac{2J_1(\delta_0)I_s}{I_0 + J_0(\delta_0)I_c} \quad \text{Eq. (III.30)}$$

$$R_{2\omega} = \frac{2J_2(\delta_0)I_c}{I_0 + J_0(\delta_0)I_c} \quad \text{Eq. (III.31)}$$

Dans un souci de simplification, δ_0 est souvent choisi de telle sorte que $J_0(\delta_0)$ soit nul, ce qui correspond à $\delta_0 = 2,405$; $J_1(\delta_0)$ et $J_2(\delta_0)$ sont alors proches de 0,5 [17]. Les angles M , P , et A du montage sont souvent choisis comme suit [15] : $P = -45^\circ$, $M = 0$, et $A = \pm 45^\circ$, ce qui permet d'écrire :

$$R_\omega = \pm 2J_1(\delta_0) \sin(\Delta) \sin(\psi) \quad \text{Eq. (III.32)}$$

$$R_{2\omega} = \pm 2J_2(\delta_0) \sin(2\psi) \cos(\Delta) \quad \text{Eq. (III.33)}$$

La mesure de R_ω et $R_{2\omega}$ à l'aide de deux détections synchrones reliées au photomultiplicateur permet donc d'accéder aux parties réelle et imaginaire de ρ (Eq. (III.11)). A l'angle principal, la partie réelle de ρ est nulle (Eq. (III.14)). Expérimentalement, l'angle principal est donc réglé lorsque le rapport $R_{2\omega}$ du second harmonique à la composante continue du signal est le plus petit possible. Enfin, toujours à l'angle principal, si l'épaisseur d du film (ou de l'interface) observé est petite devant λ , alors ψ est petit devant 1 et l'on a : $\sin(2\psi) \approx 2\psi \approx 2\tan(\psi)$. Le rapport R_ω du premier harmonique à la composante continue du signal est donc égal au double de l'ellipticité $\bar{\rho}$ à l'angle principal :

$$R_\omega = 2\bar{\rho} \quad \text{Eq. (III.34)}$$

La figure (III.6) représente le montage ellipsométrique utilisé [6]. Il s'agit d'un cadre métallique circulaire de plus d'un mètre de diamètre, situé dans une salle climatisée à environ 20°C, et au centre duquel sont fixés deux bras, qui peuvent être déplacés indépendamment. Les composantes optiques sont alignées sur ces bras et toutes nos mesures sont effectuées à

l'angle principal, obtenu, comme expliqué précédemment, par annulation du rapport $R_{2\omega}$. La tension d'alimentation du photomultiplicateur est adaptée à chaque expérience, de telle sorte que la composante continue du courant de sortie ait toujours approximativement la même valeur. Cette composante continue est détectée par un convertisseur analog/digital connecté à l'ordinateur qui pilote la mesure. Les deux premiers harmoniques du courant de sortie sont détectés par deux détecteurs synchrones, elles aussi connectées à l'ordinateur. Les mesures sont effectuées pour deux angles A de l'analyseur égaux à -45° et 45° . Les rapports R_ω obtenus pour ces deux angles sont de signes opposés. Leur soustraction permet donc d'annuler toute contribution liée aux erreurs de réglages qui ne change pas de signe avec le changement d'angle A .

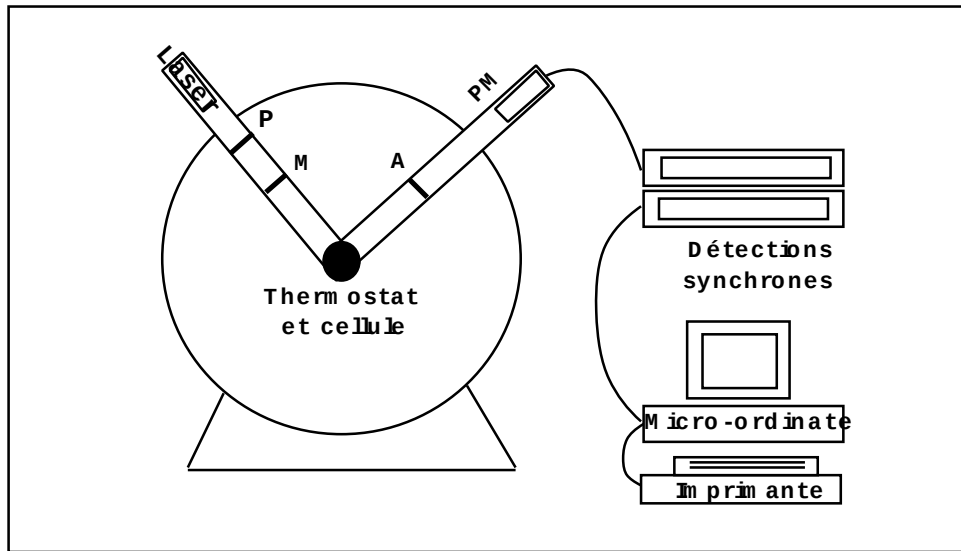


Figure (III.6) : vue d'ensemble du dispositif de mesure ellipsométrique utilisé.

Nous allons voir au paragraphe suivant les différents types de cellules de mesure utilisés en fonction des conditions expérimentales.

III.1.4 Cellules ellipsométriques utilisées

a) Cellules de mesure à température ambiante

Les mesures ellipsométriques sont effectuées dans une salle climatisée à environ 20°C . Aucun thermostat n'est donc nécessaire pour faire des mesures à température ambiante.

Lorsque l'on mesure l'épaisseur d'un film de mouillage correspondant à un état de mouillage partiel ou de mouillage complet frustré, la présence de lentilles à la surface du substrat perturbe la mesure si ces lentilles passent devant le faisceau lumineux. Lorsque le substrat est une solution aqueuse et le liquide mouillant un alcane, on peut s'affranchir de ce problème en utilisant les propriétés de surface d'un polymère fluoré industriel : le téflon, ou polytétrafluoroéthylène. En effet, l'angle de contact de l'eau sur le téflon est égal à environ 110° . Ainsi, le ménisque que l'eau forme au contact d'une paroi verticale en téflon est incurvé vers le bas, ce qui constitue un réservoir pour tout liquide organique ayant un angle de contact sur le téflon inférieur à celui de l'eau. Si l'on utilise un récipient en téflon pour nos mesures ellipsométriques, les éventuelles lentilles d'alcane seront donc drainées dans le réservoir formé par le ménisque de l'eau, et ne pourront pas perturber les mesures. Il convient néanmoins de choisir avec précaution la quantité d'alcane à déposer sur la surface de l'eau car le volume du réservoir mentionné est limité. La figure (III.8) représente une cellule ellipsométrique en téflon, munie de deux fenêtres d'observation en verre très minces.

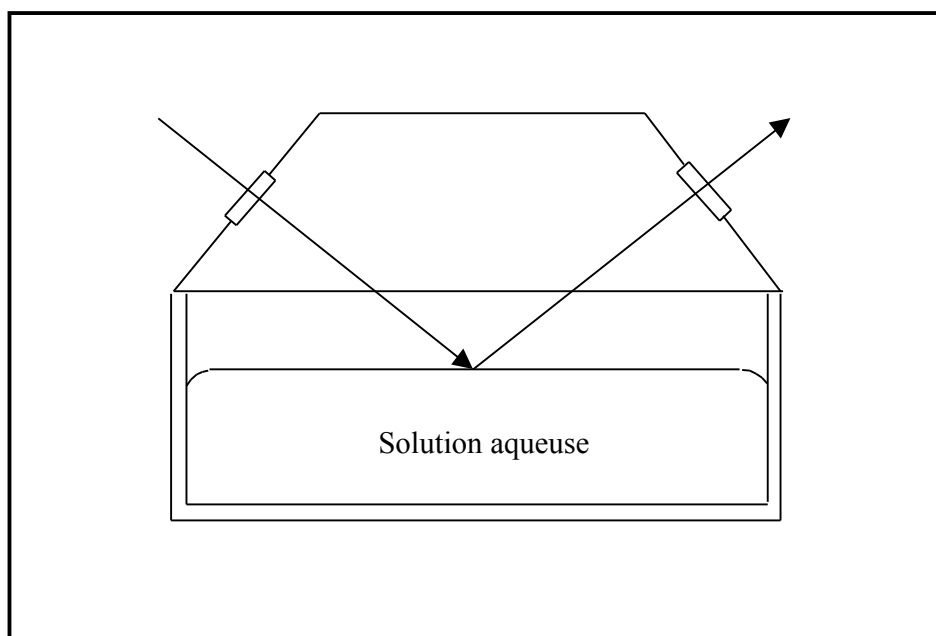


Figure (III.7) : coupe dans le plan d'incidence de la cellule ellipsométrique en téflon pour mesures à température ambiante.

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de vapeur d'alcane à la surface de l'eau, on peut aussi utiliser une cellule légèrement différente, représentée sur la figure (III.8). Un réservoir d'alcane liquide est alors présent tout autour du récipient contenant la solution aqueuse.

Dans le cas des deux cellules précédemment décrites, il faut que l'inclinaison du couvercle soit telle que les fenêtres d'observation soient perpendiculaires au faisceau lumineux lorsque l'on se place à l'angle principal. Notons encore que ces deux cellules ne sont pas parfaitement étanches et qu'une quantité de l'ordre de 0,1 ml d'un liquide volatil s'échappe d'une telle cellule en un temps de l'ordre de la journée.

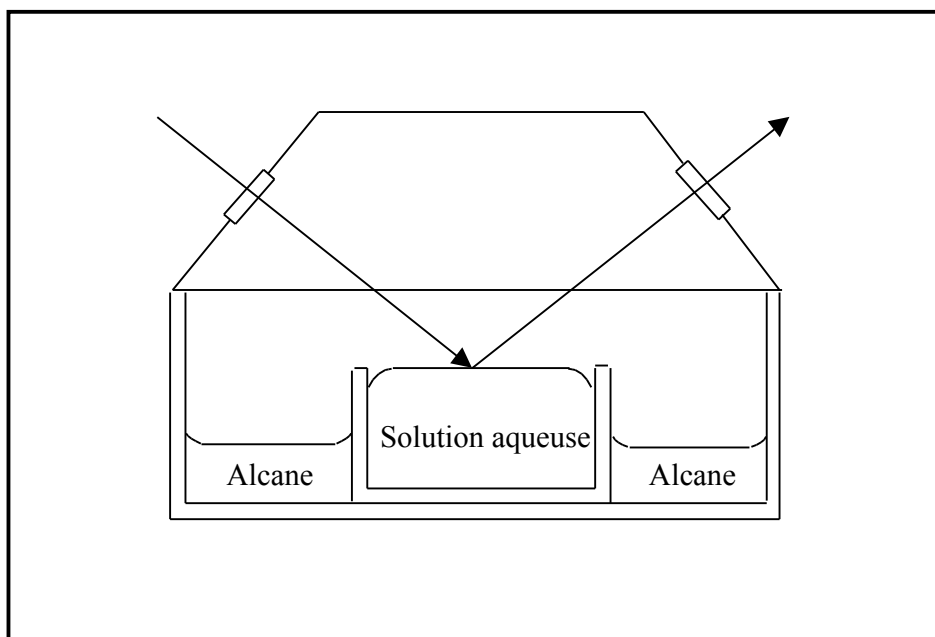


Figure (III.8) : coupe dans le plan d'incidence de la cellule ellipsométrique en téflon avec réservoir, pour mesures d'adsorption de vapeur.

b) Cellule thermostatée pour mesures à température variable

Pour faire des mesures ellipsométriques à température variable, il est indispensable d'immerger la cellule d'ellipsométrie dans un thermostat (en laiton) muni de fenêtres d'observation et relié à un bain d'eau, dont la température peut être maintenue constante avec une précision supérieure à 100 mK dans une gamme de température allant d'environ 5°C à 80°C.

La cellule utilisée (représentée sur la figure (III.9)) est une cellule en verre (de moins d'un millimètre d'épaisseur) cylindrique d'environ 2 cm de diamètre et 7 cm de longueur, préalablement chauffée à 550°C pendant plusieurs jours afin d'éliminer une éventuelle biréfringence due à des contraintes internes dans le verre et toute impureté d'origine organique susceptible de contaminer les fluides étudiés. La procédure de préparation d'une cellule consiste d'abord à placer au fond de la cellule un disque de téflon d'environ 1 mm d'épaisseur, pour les raisons évoquées au paragraphe précédent, puis à la remplir à moitié avec le fluide considéré comme substrat. Le volume de fluide mouillant à étudier est alors introduit (typiquement quelques dizaines de microlitres), puis la cellule est scellée à la flamme. La cellule est finalement fixée dans le thermostat, lui-même fixé à l'ellipsomètre, de telle sorte que le faisceau laser incident passe par un rayon de la cellule cylindrique et se réfléchisse sur la surface liquide à une distance de plus de 3 cm du disque en téflon.

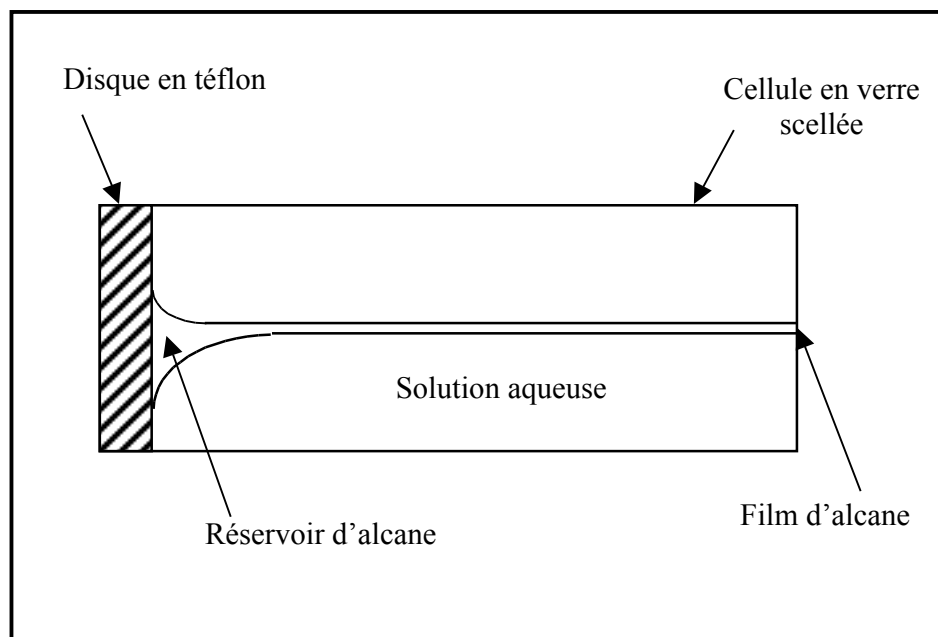


Figure (III.9) : coupe longitudinale d'une cellule ellipsométrique cylindrique en verre pour mesures à température variable.

c) Cellule thermostatée pour mesures sous pression variable

La cellule précédemment décrite ne permet pas de faire des mesures sous pression, pour deux raisons évidentes : il s'agit d'une cellule fermée non reliée à l'extérieur et le verre qui la constitue est d'épaisseur trop faible (environ 1 mm) pour résister à une pression de quelques bars. Une cellule différente, représentée sur la figure (III.10), est donc nécessaire pour faire des mesures ellipsométrique d'épaisseurs de films de mouillage à pression variable. Il s'agit d'une cellule similaire à celle utilisée par Schmidt et Moldover [18] pour effectuer des mesures d'ellipsométrie sur des interfaces entre un liquide et sa vapeur entre 1 et 60 bars.

Le cylindre utilisé dans notre cellule est en pyrex d'environ 4 mm d'épaisseur, beaucoup plus épais que dans le cas de la cellule précédente (Fig. (III.9)), ce qui lui permet de résister à des pressions d'au moins 15 bars. Pour des raisons de sécurité, nous n'avons pas testé la résistance du cylindre à des pressions supérieures à 15 bars. Le diamètre extérieur du cylindre est d'environ 2,5 cm et sa longueur d'environ 5 cm. Comme précédemment, le cylindre est préalablement chauffé à 550°C pendant plusieurs jours. L'intérieur du cylindre est relié à une bouteille de gaz située dans la salle climatisée à 20°C, par l'intermédiaire d'un système de tubes et de vannes en acier inoxydable. L'étanchéité de la cellule est assurée par des joints toriques en caoutchouc fluoré (viton). Afin d'éviter que des monomères non polymérisés des joints se dissolvent dans les fluides étudiés lors des mesures d'ellipsométrie, et afin de tester leur résistance aux fluides en question, les joints ont trempé plusieurs semaines dans l'eau puis dans l'hexane.

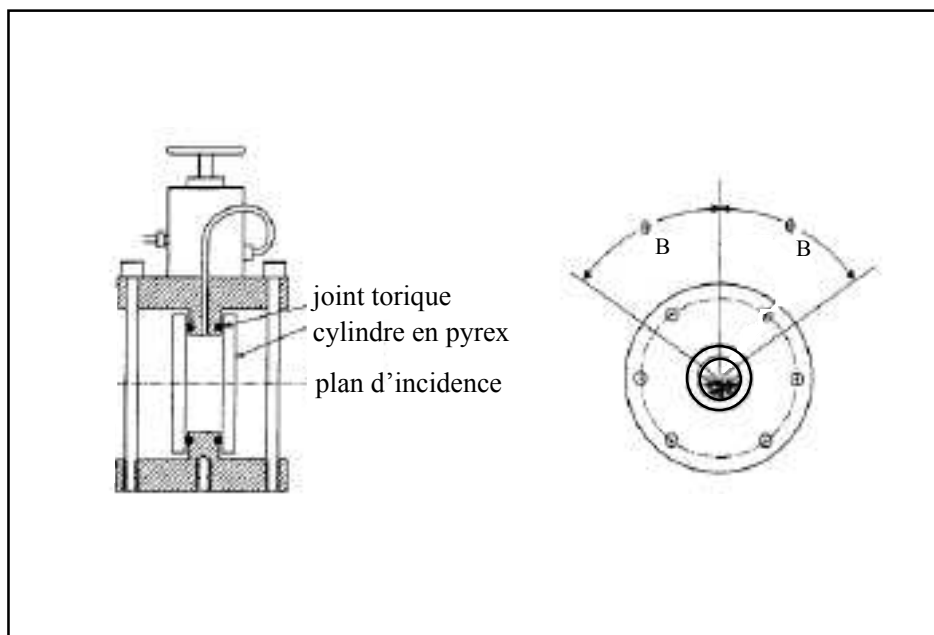


Figure (III.10) : coupe longitudinale et coupe transversale de la cellule d'ellipsométrie utilisée pour les mesures à pression variable.

L'avantage de cette cellule à joints toriques est que cette configuration permet de réduire les contraintes axiales subies par le cylindre, susceptibles d'engendrer une biréfringence indésirable dans le pyrex, et surtout l'asymétrie de ces contraintes. Nous avons effectivement vérifié l'absence de biréfringence induite par la pression jusqu'à environ 10 bars. Nous avons, à cet effet, vérifié que l'ellipticité d'une surface libre d'hexane en présence d'azote était indépendante de la pression d'azote entre 1 et 10 bars. La même vérification a été effectuée avec une surface libre d'eau et une pression partielle de propane variant entre 0 et 8 bars.

III.2 La réfractométrie différentielle

Nous avons vu, au paragraphe (III.1.2), que la traduction d'une mesure d'ellipticité en une épaisseur de film de mouillage requiert la connaissance précise de la différence d'indice de réfraction entre le substrat et la phase mouillante. C'est cette différence que la réfractométrie différentielle permet de mesurer.

III.2.1 Principe général

La réfractométrie différentielle est une technique optique particulièrement simple, qui permet de mesurer la différence d'indice de réfraction entre deux phases. Cette technique consiste à mesurer la différence de déviation entre deux parties d'un même faisceau lumineux horizontal après la traversée d'une cellule prismatique qui contient les deux phases superposées. Le montage expérimental correspondant est représenté sur la figure (III.11) [7].

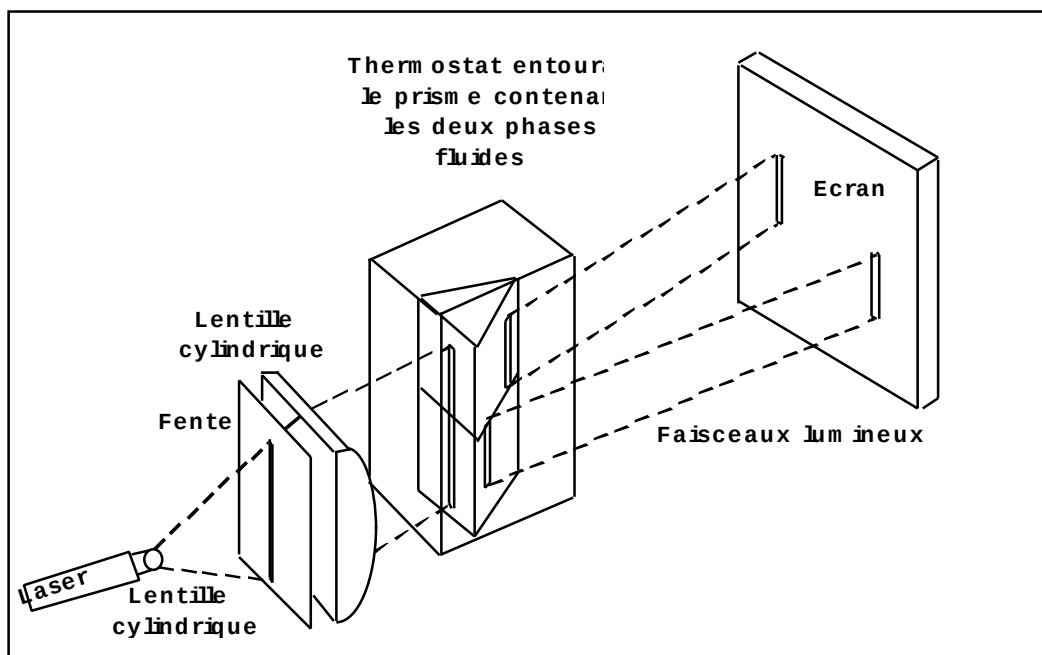


Figure (III.11) : dispositif de réfractométrie différentielle utilisé.

Le dispositif expérimental contient une source de lumière monochromatique, de même longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ que celle utilisée lors des expériences d'ellipsométrie (laser Hélium-Néon). Le faisceau lumineux émis par cette source traverse successivement deux

lentilles cylindriques d'axe horizontal formant un couple afocal, qui permet d'étendre le faisceau dans la direction verticale. Le faisceau, étendu dans la direction verticale, traverse alors une cuve en quartz de qualité optique (fabriquée par Helma), ayant une section triangulaire équilatérale. Cette cuve en forme de prisme contient, superposées l'une au-dessus de l'autre, les deux phases, en équilibre thermodynamique, dont on cherche à mesurer la différence d'indice de réfraction. La cuve est plongée dans un thermostat en laiton muni de deux fenêtres d'observation perpendiculaire à la direction du faisceau incident et rempli par l'une des deux phases contenues dans la cuve. Le faisceau est dévié différemment dans chaque phase, en fonction de l'indice de réfraction de la phase. Il se décompose donc verticalement en deux faisceaux transmis distincts. Un écran, placé à une distance $E \approx 243$ cm du prisme, permet de visualiser et donc de mesurer la déviation relative des deux faisceaux. Avant que le thermostat ne soit fermé, la cuve prismatique est placée au minimum de déviation.

Il s'agit, lors de l'étude du mouillage des alcanes sur l'eau, de mesurer l'évolution de la différence d'indice de réfraction entre une solution aqueuse et un alcane volatil en fonction de la température ou de la concentration en un soluté déterminé de la solution aqueuse. Une augmentation de la température provoquerait une augmentation de la pression de vapeur saturante de l'alcane volatil dans la cellule prismatique (en verre très mince et fragile), susceptible d'être ainsi détruite. Le thermostat est donc rempli avec l'alcane en question, ce qui permet d'obtenir la même pression de part et d'autre des parois de la cellule. Dans ces conditions, le faisceau qui traverse la partie de la cellule occupée par l'alcane n'est pas dévié, l'indice de réfraction étant le même à l'intérieur et à l'extérieur du prisme. Les trajectoires empruntées par les deux faisceaux sont représentées sur la figure (III.12).

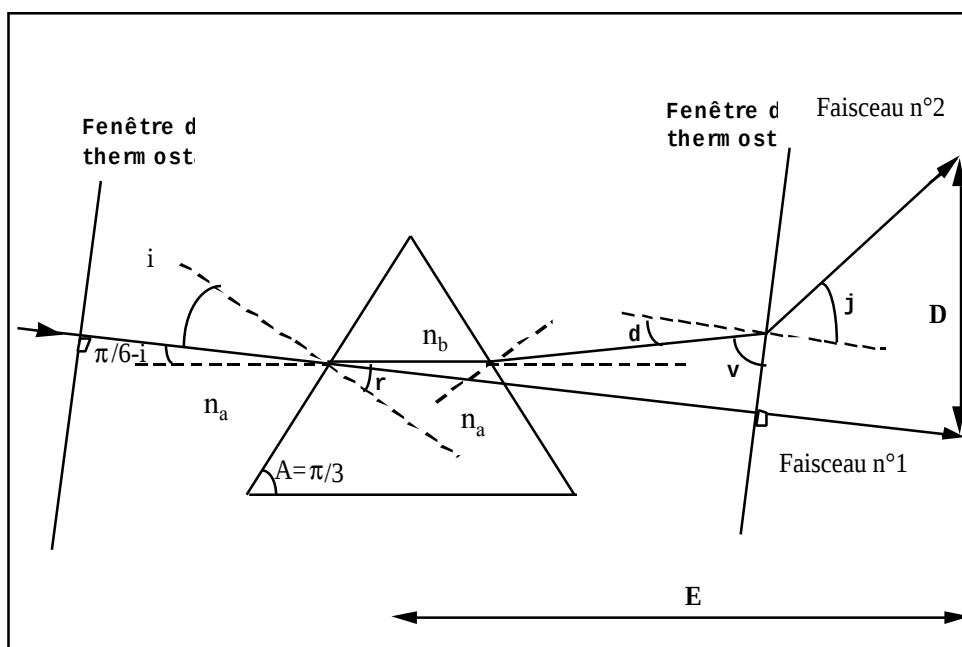


Figure (III.12) : trajectoires des deux faisceaux lumineux lors d'une mesure de réfractométrie différentielle.

Le faisceau n°1 n'est pas dévié car il ne traverse, à l'intérieur du thermostat, que des phases d'alcane, de même indice de réfraction, noté n_a . Le faisceau n°2, qui traverse la seconde phase, d'indice de réfraction n_b , contenue dans le prisme (d'angle $A = \pi/3$), présente un minimum de déviation lorsqu'il est parallèle à la base du prisme, à l'intérieur de celui-ci. L'angle d'incidence i du faisceau lumineux est alors très proche de $\pi/6$, et la déviation entre les deux faisceaux s'obtient à l'aide des relations de Descartes à l'entrée du prisme et à la sortie du prisme et du thermostat, les notations étant celles de la figure (III.12). A l'entrée du prisme, on a :

$$n_a \sin(i) = n_b \sin(r) \quad \text{Eq. (III.35)}$$

avec $r = \pi/6$, d'où :

$$\sin(i) = \frac{n_b}{2n_a} \quad \text{Eq. (III.36)}$$

L'angle d'incidence i étant proche de $\pi/6$, on peut utiliser un développement limité de $\sin(i)$ au premier ordre au voisinage de $\pi/6$:

$$\sin(i) \approx \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} (\pi/6 - i) \quad \text{Eq. (III.37)}$$

En comparant les équations (III.36) et (III.37), on obtient :

$$\pi/6 - i \approx -\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{n_b - n_a}{n_a} \quad \text{Eq. (III.38)}$$

A la sortie du thermostat, on a (l'indice de l'air étant très proche de 1) :

$$n_a \sin(d) = \sin(j) \quad \text{Eq. (III.39)}$$

avec $d = \pi/2 - v$, et $v = \pi/2 - 2(\pi/6 - i)$, d'où :

$$d = 2(\pi/6 - i) \quad \text{Eq. (III.40)}$$

L'angle d est donc petit devant 1, et la combinaison des équations (III.38), (III.39), et (III.40) donne :

$$j \approx \frac{2}{\sqrt{3}} (n_a - n_b) \quad \text{Eq. (III.41)}$$

La déviation D sur l'écran étant égale à $E \sin(j) \approx Ej$, la différence d'indice de réfraction entre les deux phases contenues dans le prisme vaut finalement :

$$n_a - n_b \approx \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{D}{E} \quad \text{Eq. (III.42)}$$

Lors de nos mesures de différences d'indice, l'ordre de grandeur de D est la dizaine de centimètres et l'erreur possible de mesure porte sur environ deux millimètres, ce qui donne, pour la précision de la mesure de différence d'indice de réfraction, environ 2 %.

III.2.2 Dispositif expérimental pour mesures sous pression variable

Pour utiliser la réfractométrie différentielle sous pression variable, les fenêtres du thermostat ont été remplacées par des lames de verre plus épaisses, et donc plus résistantes et le thermostat a été relié, par l'intermédiaire d'un système étanche de tubes et de vannes en acier inoxydable, à une bouteille de gaz (en l'occurrence du propane). Contrairement au cas des mesures précédentes, la cellule prismatique reste ouverte pendant l'ensemble des mesures, afin que le gaz introduit dans le thermostat se dissolve aussi bien dans le liquide se trouvant à l'extérieur qu'à l'intérieur de la cellule prismatique.

Concrètement, dans le cas qui nous intéresse, et que nous étudierons au chapitre suivant, la cellule prismatique contient deux phases superposées : l'eau et l'hexane, et est entourée d'hexane, présent dans le thermostat. Lorsque le propane gazeux est introduit dans le thermostat, il peut se dissoudre aussi bien dans l'eau que dans l'hexane présent à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule.

III.3 Quelques méthodes de mesure de la tension de surface

III.3.1 La méthode du poids de la goutte

Cette méthode de mesure de tension de surface est très ancienne, Tate étant le premier à la mentionner, dès 1864 [19]. Il s'agit d'une méthode particulièrement simple à mettre en œuvre et tout aussi bien adaptée à la mesure de tensions superficielles (liquide/vapeur) qu'à celle de tensions interfaciales (liquide/liquide). Elle consiste à former lentement une goutte de liquide à l'extrémité d'un tube vertical jusqu'à ce qu'elle se détache et à mesurer le poids d'une telle goutte. La figure (III.13) représente le montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte juste avant qu'elle ne se détache du tube. La goutte est formée à l'aide d'une seringue et d'un « pousse-seringue », qui permet d'imposer au piston une vitesse constante et faible (inférieure à 0,1 mm par minute). La formation d'une goutte dure typiquement quelques minutes.

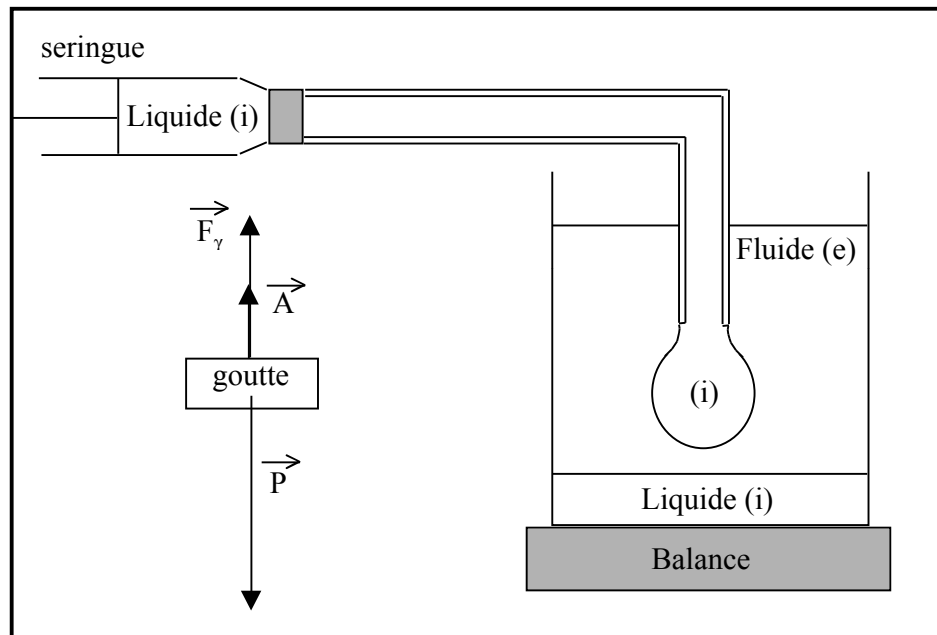


Figure (III.13) : montage expérimental de mesure de tension de surface par la méthode du poids de la goutte, et bilan des forces qui s'exercent sur la goutte.

Les trois forces qui s'exercent sur la goutte de volume V de liquide (i), immergée dans le fluide (e) sont son poids $\vec{P}$, la poussée d'Archimède $\vec{A}$, et la force $\vec{F}_\gamma$ de rappel au niveau de la ligne triple de contact entre le tube et les deux fluides, due à la tension de surface γ_{ie} entre les fluides (i) et (e). m est la masse de la goutte, calculée à partir d'une mesure sur au moins dix gouttes, afin d'augmenter la précision, et les masses volumiques des fluides (i) et (e) sont respectivement ρ_i et ρ_e . Si r_{ext} est le rayon externe du tube et si le liquide (i) mouille complètement l'extérieur du tube, ce que nous vérifions systématiquement lors de chaque

mesure, alors l'équilibre des forces au moment où la goutte se détache s'écrit, en première approximation :

$$2\pi r_{\text{ext}} \gamma_{ie} + mg \frac{\rho_e}{\rho_i} = mg \quad \text{Eq. (III.43)}$$

où g est l'accélération de la pesanteur.

La tension de surface entre les phases (i) et (e) suit immédiatement :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\Delta\rho}{2\pi r_{\text{ext}}\rho_i} \quad \text{Eq. (III.44)}$$

où $\Delta\rho = \rho_i - \rho_e$ est la différence de masse volumique entre les deux fluides concernés.

L'équation (III.44) est en fait une approximation très grossière car une instabilité mécanique se développe au niveau de la zone de rupture du liquide (i) et une partie non négligeable du volume (jusqu'à 40 %) de la goutte reste attachée au tube lors de la rupture [20]. Un facteur de correction empirique f , dépendant uniquement du rapport $r_{\text{ext}}/V^{1/3}$, est tabulé dans la littérature [20], et permet d'écrire :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg\Delta\rho}{2\pi r_{\text{ext}}\rho_i f} \quad \text{Eq. (III.45)}$$

La précision des mesures de tension de surface obtenues avec cette méthode et ce facteur de correction est de l'ordre de 0,1 % [20].

III.3.2 La méthode de l'anneau de du Noüy

Cette méthode de mesure de tension de surface est encore une « méthode par détachement », et est donc très proche de la méthode précédente [20]. David Segal l'a utilisée, à l'Université de Hull, pour mesurer la tension superficielle de solutions aqueuses de glucose en présence de vapeur saturante d'octane. Les résultats correspondants seront présentés au paragraphe (IV.3.2) et nous permettrons d'interpréter nos résultats de mesures ellipsométriques sur ce même système.

Généralement attribuée à du Noüy [21], cette méthode consiste à mesurer la force F nécessaire pour détacher un anneau en platine de la surface d'un liquide. Si R est le diamètre intérieur de l'anneau et si le rayon r de la section de l'anneau est très petit devant R , alors, en première approximation, la force F (mesurée à l'aide d'un dynamomètre) est en équilibre avec le poids P de l'anneau (déterminé lorsque l'anneau est sec) et la force de rappel due à la tension superficielle γ du liquide étudié [20] :

$$F = P + 4\pi R\gamma \quad \text{Eq. (III.46)}$$

Là encore, un facteur correctif empirique f^* est nécessaire pour tenir compte de l'instabilité qui se développe au moment du détachement. Cette fois-ci, le facteur f^* dépend de deux paramètres sans dimension du système : $R^3\rho g / (F-P)$ et R/r , où ρ est la masse volumique du liquide. Avec les valeurs de f^* tabulées [20], on peut écrire :

$$\gamma = \frac{f^* (F - P)}{4\pi R} \quad \text{Eq. (III.47)}$$

Cette méthode peut également s'appliquer à la mesure de tensions interfaciales (liquide/liquide), mais requiert alors un grand nombre de précautions expérimentales supplémentaires [20].

III.3.3 La méthode de la goutte tournante

La méthode de la goutte tournante est exclusivement utilisée pour mesurer des tensions interfaciales, et est particulièrement bien adaptée à la mesure de faibles tensions interfaciales : sa sensibilité permet de déterminer des valeurs de tension comprises entre 10 et 10^{-5} mN.m⁻¹ [10,20]. Nous avons utilisé cette méthode lors d'un séjour dans le groupe de recherche de Bernard Binks, à l'Université de Hull. Les résultats obtenus seront présentés au chapitre VII. La figure (III.14) est une représentation schématique d'une expérience de mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante.

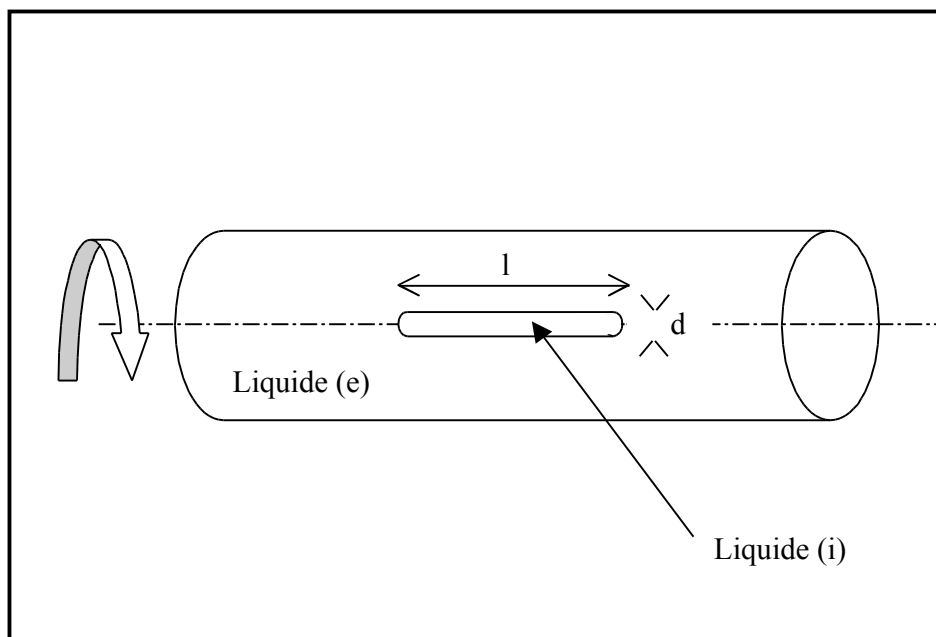


Figure (III.14) : principe de la méthode de la goutte tournante pour la mesure de tension interfaciale.

La méthode consiste à faire tourner autour de son axe un tube capillaire cylindrique rempli de la phase (e) la plus dense (de masse volumique ρ_e), et à y introduire, à l'aide d'une seringue, une goutte de la phase (i) la moins dense (de masse volumique ρ_i). Au fur et à mesure que la fréquence ν de rotation du capillaire augmente, la goutte introduite se déplace vers l'axe de rotation et s'allonge sous l'effet des forces centrifuges. A haute fréquence de rotation (entre 2000 et 6000 tours par minute), la gravité devient négligeable, et le profil de la goutte, déterminé par l'équilibre entre la tension interfaciale et les forces centrifuges, prend une forme de cylindre allongé, d'extrémités grossièrement hémisphériques [10].

Lorsque la longueur l et le diamètre d de la goutte cylindrique sont tels que $l > 4d$, alors, en très bonne approximation (avec une incertitude inférieure à 1 % [10]), la tension interfaciale γ_{ie} entre les phases (i) et (e) est donnée par l'équation de Vonnegut [22] :

$$\gamma_{ie} = \frac{\nu^2 d^3 (\rho_e - \rho_i)}{32} \quad \text{Eq. (III.48)}$$

Le diamètre d de la goutte cylindrique, observée sous éclairage stroboscopique, est mesuré avec un microscope muni d'un vernier. Le capillaire est plongé dans un bain thermostaté avec une huile d'indice de réfraction n_o . L'indice de réfraction de la phase (e) étant n_e , le diamètre effectif d_{eff} mesuré au microscope est en fait $(n_e/n_o)d$, et l'équation (III.48) devient :

$$\gamma_{ie} = \frac{\nu^2 d_{\text{eff}}^3}{32} \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 (\rho_e - \rho_i) \quad \text{Eq. (III.49)}$$

III.4 Nature et caractéristiques des composés chimiques utilisés

III.4.1 L'eau et les solutions aqueuses

L'eau que nous utilisons provient d'un système de purification Milli-p et Milli-Q. Sa pureté est contrôlée par une mesure de résistivité, qui est toujours de l'ordre de $18.10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, ce qui traduit la très faible quantité d'ions. Nous contrôlons également la pureté de l'eau en mesurant par ellipsométrie l'ellipticité de l'interface entre l'eau et l'air, qui est toujours de l'ordre de 30.10^{-5} .

Au chapitre V, lors des calculs de constantes de Hamaker, nous aurons besoin de la valeur de la constante diélectrique statique de l'eau $\epsilon_{\text{eau}}(0)$ à diverses températures. Dans la littérature [23], on trouve, pour une température t exprimée en $^{\circ}\text{C}$ et comprise entre 0°C et 100°C :

$$\epsilon_{\text{eau}}(0) = 78,54[1 - 4,579.10^{-3}(t - 25) + 1,19.10^{-5}(t - 25)^2 - 2,8.10^{-8}(t - 25)^3] \quad \text{Eq. (III.50)}$$

a) Solutions aqueuses de chlorure de sodium

Le chlorure de sodium (NaCl) est appelé « sel » dans le langage courant, et nous emploierons souvent cette dénomination. Le sel que nous utilisons est de la marque Normatom : le fabricant (Prolabo) garantit une pureté supérieure à 99,5 %. Afin d'éliminer tout contaminant d'origine organique, le sel est chauffé 24 heures à 500°C avant utilisation.

La limite de solubilité du sel dans l'eau dépend de la température. A 0°C , on peut atteindre une concentration de 35,7 g de sel pour 100 ml de solution (soit environ $6,1 \text{ mol.l}^{-1}$), et, à 100°C , cette concentration maximale s'élève à 39,1 g pour 100 ml de solution (soit environ $6,7 \text{ mol.l}^{-1}$) [23].

La masse molaire du sel est de $58,44 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa densité vaut 2,165 [23]. La densité de l'eau salée est tabulée en fonction de la concentration en sel [23].

La valeur de la constante diélectrique statique de l'eau salée $\epsilon_{\text{eau salée}}(0)$ est donnée dans la littérature [24] en fonction de la température t , exprimée en $^{\circ}\text{C}$ et comprise entre 0°C et 100°C , et de la salinité S exprimée en masse de NaCl solide en grammes dissous dans un kilogramme de solution aqueuse, et comprise entre 4 g et 35 g :

$$\epsilon_{\text{eau salée}}(0) = \epsilon_{\text{eau}}(0) a(t, S) \quad \text{Eq. (III.51)}$$

avec $a(t, S) = 1,0 + 1,613.10^{-5}(t + 273)S - 3,656.10^{-3}S + 3,210.10^{-5}S^2 - 4,232.10^{-7}S^3$

b) Solutions aqueuses de glucose

Le glucose est une molécule organique cyclique chirale, de la famille des glucides (ou « sucres »), de formule brute $C_6H_{12}O_6$, qui existe sous la forme de deux énantiomères. La variété que nous utilisons est l'énantiomère appelé D-glucose, ou dextrose. Sa pureté est garantie par le fournisseur (Fluka) supérieure à 99,5 %. Nous emploierons parfois le terme d'« eau sucrée » pour désigner une solution aqueuse de D-glucose.

La limite de solubilité du D-glucose dans l'eau à 20°C est d'environ 76,7 g pour 100 ml de solution, ce qui correspond à une concentration d'environ 4,25 mol.l⁻¹ [23].

La masse molaire du glucose est de 180,16 g.mol⁻¹ et sa densité vaut 1,562 [23]. La densité de l'eau « sucrée » est tabulée en fonction de la concentration en glucose [23].

c) Un tensioactif soluble dans l'eau : l'AOT

Un **tensioactif**, ou surfactant, est une molécule dont une partie présente une forte affinité pour l'eau (et autres solvants polaires) et dont l'autre partie présente une forte affinité pour les solvants organiques apolaires. On parle respectivement de partie **hydrophile** et de partie **hydrophobe** de la molécule en question, qui est qualifiée de molécule **amphiphile**. La partie hydrophile est aussi appelée « tête polaire » et possède un fort moment dipolaire ; elle peut être neutre ou chargée. La partie hydrophobe est généralement composée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées saturées.

A cause de cette structure, une molécule tensioactive possède une forte affinité pour les interfaces eau/air et les interfaces eau/huile, où l'on entend par « huile » tout solvant organique apolaire. L'adsorption d'une molécule tensioactive sur une telle interface provoque une diminution de la tension de surface de cette interface. Dans le cas d'un tensioactif soluble dans l'eau, la tension de surface eau/air diminue lorsque la concentration de tensioactif dans l'eau augmente. Puis, au-delà d'une certaine concentration en tensioactif dans l'eau, appelée **concentration micellaire critique** (désignée par l'abréviation cmc), la tension superficielle reste constante : l'interface est alors saturée en molécules tensioactives et les molécules en solution forment des agrégats appelés micelles [25].

Le tensioactif que nous utiliserons pour diminuer la tension interfaciale eau/alcane, au cours du chapitre VII, est le sodium bis-2-éthylhexylsulfosuccinate [26,27], encore appelé **AOT** (abréviation du nom commercial « Aérosol OT »), et dont la formule développée est représentée sur la figure (III.15). La partie hydrophobe de l'AOT comprend deux chaînes hydrocarbonées saturées identiques. La tête hydrophile de l'AOT est un groupe sulfosuccinate chargé négativement. On parle donc, pour cette molécule, de tensioactif anionique. La concentration micellaire critique de l'AOT est d'environ 3.10⁻³ mol.l⁻¹ dans l'eau pure et varie légèrement avec la salinité de l'eau [26]. Le fabricant (Sigma) chez qui nous nous sommes procuré l'AOT garantit une pureté supérieure à 99,5 %.

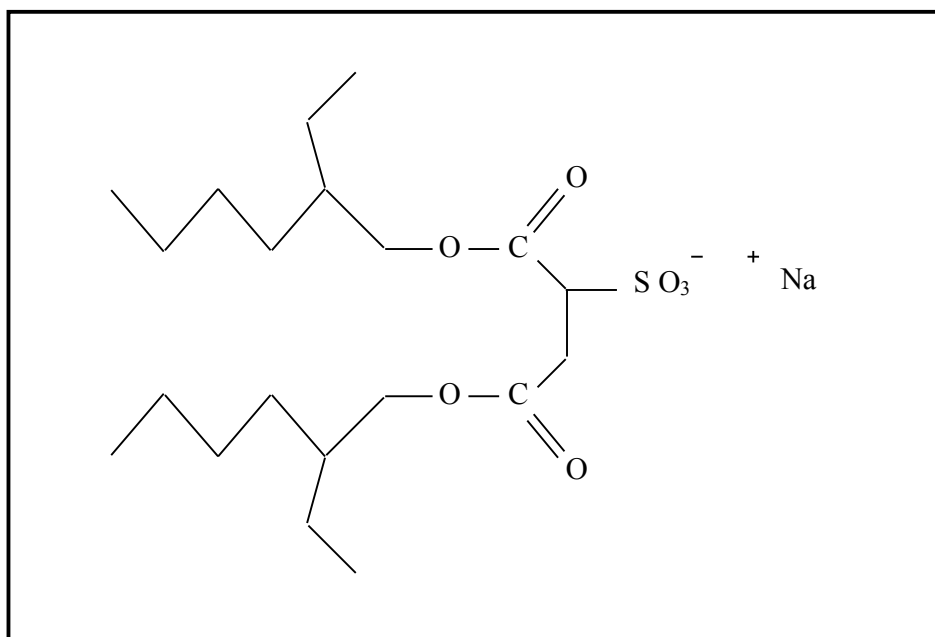


Figure (III.15) : formule développée de l'AOT ; un segment de droite non relié à un atome précis représente une liaison simple entre deux atomes de carbone tétravalents.

La tension interfaciale entre un alcane linéaire et l'eau est considérablement abaissée par la présence d'AOT à l'interface [26]. Par exemple, la tension interfaciale eau/octane passe d'environ 52 mN.m^{-1} sans AOT à environ 2 mN.m^{-1} pour une concentration d'AOT dans l'eau supérieure à la cmc de l'AOT [26]. Nous verrons au chapitre VII que cette tension interfaciale en présence d'AOT peut même devenir « ultra basse » si l'eau contient du chlorure de sodium en faible concentration. Ainsi, avec une concentration en NaCl de $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ et une concentration en AOT supérieure à la cmc, la tension eau/octane est de l'ordre de $10^{-3} \text{ mN.m}^{-1}$ [5].

III.4.2 Les alcanes linéaires

a) Nature chimique des alcanes

Un alcane linéaire, ou *n*-alcane, est une chaîne hydrocarbonée saturée sans cycle ni ramification. La totalité des alcanes non cycliques étudiés au cours de cette thèse sont des *n*-alcanes, mais, par abus de langage, nous emploierons, par la suite, le terme d'alcanes. La formule brute générale des alcanes est $\text{C}_{n_C}\text{H}_{2n_C+2}$. Nous appellerons **longueur de chaîne** d'un alcane, son nombre n_C d'atomes de carbone.

Les alcanes étudiés expérimentalement sont le propane ($n_C=3$), le pentane ($n_C=5$), l'hexane ($n_C=6$), l'heptane ($n_C=7$), l'octane ($n_C=8$), le décane ($n_C=10$), et l'undécane ($n_C=11$).

Le propane, gazeux à température et pression ambiantes, d'une pureté supérieure à 99,95 %, a été obtenu chez Air Products. Le pentane, l'hexane, et l'heptane ne sont nécessaires qu'en faibles quantités, pour les expériences du chapitre IV. De petites quantités (5 ml par flacon) de grande pureté, supérieure à 99,7 %, ont été obtenues chez Merck. Par contre, de grandes quantités d'hexane sont nécessaires pour les expériences de drainage par gravité du chapitre VIII. Ces grandes quantités d'hexane, de même que l'octane, le décane et l'undécane, ont été obtenues chez Sigma et ont une pureté supérieure à 99 %.

b) Purification des alcanes

Dans le cas des alcanes que nous possédons en grandes quantités (Sigma), nous avons mesuré la tension interfaciale entre l'alcane et l'eau à l'aide de la méthode du poids de la goutte (cf. paragraphe (III.3.1)) afin de vérifier que les impuretés (moins de 1%) ne sont pas tensioactives. Pour chacun des alcanes considérés, nous avons retrouvé la valeur disponible dans la littérature [28], et nous n'avons remarqué aucune influence de la vitesse de formation de la goutte sur la valeur de tension interfaciale mesurée. Or une telle influence de la vitesse de formation de la goutte signifierait une implication dans la mesure de tension de la diffusion d'impuretés tensioactives jusqu'à l'interface. Il semble donc que les impuretés présentes dans les alcanes ne soient pas tensioactives. A titre de précaution, nous avons tout de même utilisé un procédé standard de purification, destiné à ôter toute molécule polaire présente dans les alcanes [26,28]. Il s'agit de laisser s'écouler l'alcane à travers une colonne remplie d'Alumine neutre activée (Sigma) [26,28]. Les tensions interfaciales mesurées après purification sont identiques aux valeurs mesurées précédemment.

c) Principales caractéristiques physiques des alcanes utilisés

Les principales caractéristiques physiques utiles des alcanes que nous utiliserons, expérimentalement ou théoriquement, sont regroupées dans le tableau (III.1).

Les masses molaires M , températures d'ébullition $T_{éb}$ à pression atmosphérique, températures critiques T_C , pressions critiques P_C , masses volumiques ρ , et indices de réfraction à 20°C $n^{20^\circ C}$ (pour la longueur d'onde $\lambda=589$ nm de la raie D du sodium), regroupés dans le tableau (III.1) ont été obtenues dans les références [23] et [29].

Alcane (n_C)	M (g.mol ⁻¹)	T_{éb} (°C)	T_C (°C)	P_C (bar)	ρ (g.cm ⁻³)	n^{20°C} (λ ≈ 589nm)
Propane (3)	44,09	-42,1	96,8	42,5	0,5853 (à -45°C)	1,2898
Butane (4)	58,12	-0,5	152,0	38,0	0,5788 (à 20°C)	1,3326
Pentane (5)	72,15	36,1	196,4	33,7	0,6262 (à 20°C)	1,3575
Hexane (6)	86,18	69,0	234,2	30,1	0,6603 (à 20°C)	1,3748
Heptane (7)	100,2	98,4	267	27,4	0,6838 (à 20°C)	1,3865
Octane (8)	114,2	126	296	25,1	0,7025 (à 20°C)	1,3967
Nonane (9)	128,3	151	321	22,8	0,7176 (à 20°C)	1,4054
Décane (10)	142,3	175	344	21,1	0,7301 (à 20°C)	1,4119
Undécane (11)	156,3	197	366	19,7	0,7402 (à 20°C)	1,4170

Tableau (III.1) : caractéristiques physiques des alcanes compris entre le propane et l'undécane.

III.4.3 Les différences d'indice de réfraction déterminées expérimentalement

Nous avons vu au paragraphe (III.1.2) que la traduction de l'ellipticité en termes d'épaisseur de film de mouillage nécessitait la connaissance précise de la différence d'indice de réfraction entre le substrat (ici, une solution aqueuse) et la phase mouillante (ici, un alcane). Nous avons donc mesuré cette faible différence d'indice en fonction du paramètre de contrôle approprié (celui utilisé lors de l'expérience d'ellipsométrie correspondante), à l'aide de la méthode décrite au paragraphe (III.2).

a) Différence d'indice entre les alcanes purs et l'eau pure

La différence d'indice de réfraction entre le pentane et l'eau a déjà été mesurée par Karine Ragil [7]. En ce qui concerne la différence d'indice entre l'heptane et l'eau, nos résultats sont représentés sur la figure (III.16).

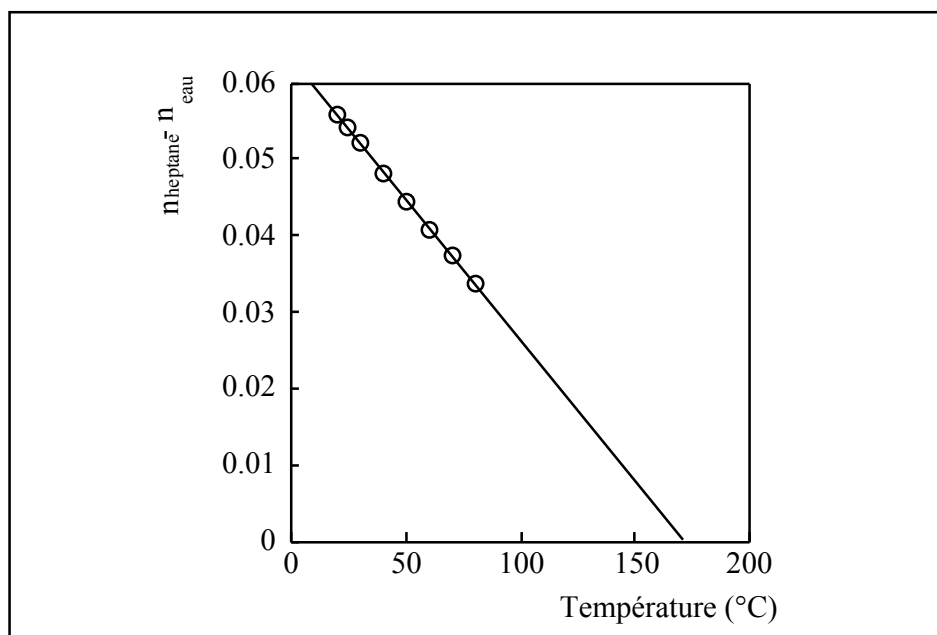


Figure (III.16) : évolution avec la température de la différence d'indice de réfraction entre l'heptane et l'eau pure.

Une régression linéaire sur ces mesures donne l'expression suivante pour la différence d'indice de réfraction (à la longueur d'onde $\lambda=632,8$ nm) entre l'heptane et l'eau pure à la température t , exprimée en $^{\circ}\text{C}$:

$$n_{\text{heptane}} - n_{\text{eau}} \approx 0,0632 - 3,71 \cdot 10^{-4} t \quad \text{Eq. (III.52)}$$

L'équation, obtenue par Karine Ragil [7], également par régression linéaire, concernant la différence d'indice de réfraction (à la longueur d'onde $\lambda=632,8$ nm) entre le pentane et l'eau est :

$$n_{\text{pentane}} - n_{\text{eau}} \approx 0,0341 - 4,76 \cdot 10^{-4} t \quad \text{Eq. (III.53)}$$

b) Différence d'indice entre les alcanes purs et les solutions aqueuses

Nous avons mesuré la différence d'indice de réfraction à 20°C (à la longueur d'onde $\lambda=632,8$ nm) entre l'heptane et l'eau salée en fonction de la salinité de l'eau. Ces mesures sont représentées sur la figure (III.17).

Une régression linéaire de ces mesures permet d'exprimer la différence d'indice de réfraction entre l'heptane et l'eau salée pour une salinité $[\text{NaCl}]$ exprimée en mol.l^{-1} :

$$n_{\text{heptane}} - n_{\text{eau salée}} \approx 0,0552 - 9,18 \cdot 10^{-3} [\text{NaCl}]$$

Eq. (III.54)

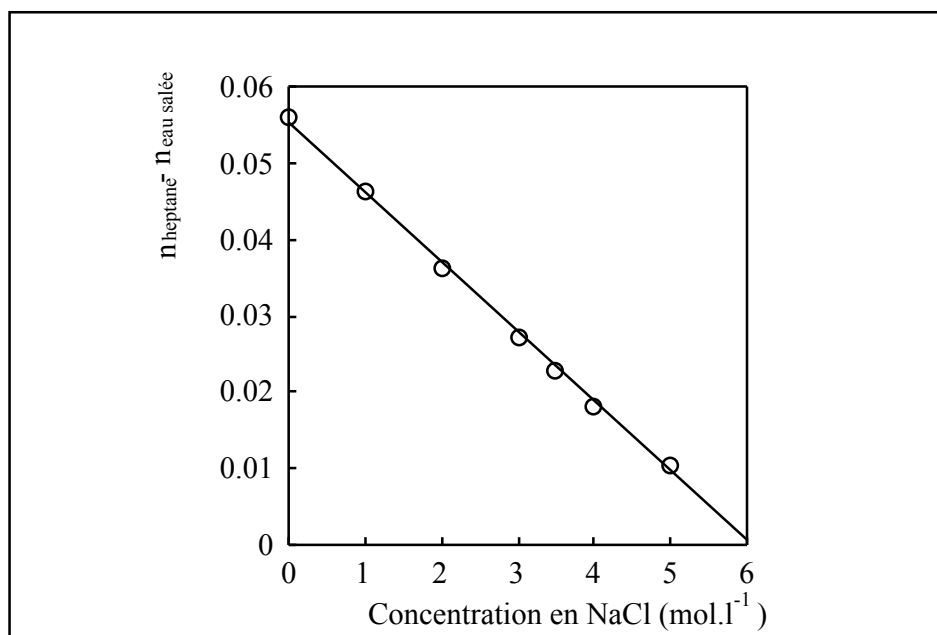


Figure (III.17) : évolution de la différence d'indice de réfraction à 20°C entre l'heptane et une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) en fonction de la concentration en NaCl.

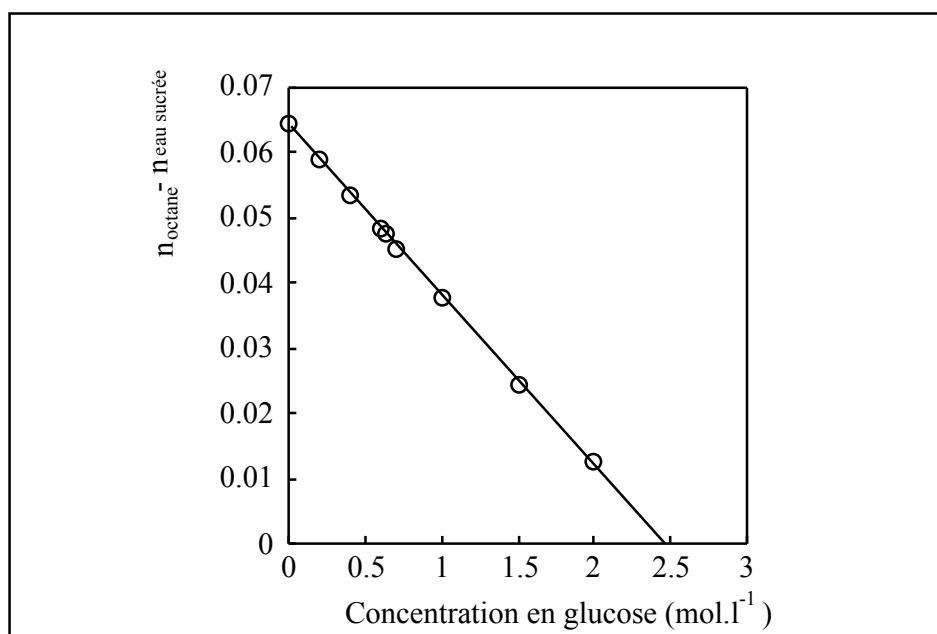


Figure (III.18) : évolution de la différence d'indice de réfraction à 20°C entre l'octane et une solution aqueuse de glucose en fonction de la concentration en glucose.

Nous avons également mesuré la différence d'indice de réfraction à 20°C (à $\lambda=632,8$ nm) entre l'octane et une solution aqueuse de D-glucose en fonction de la concentration en glucose. Ces mesures sont représentées sur la figure (III.18).

Une régression linéaire de ces mesures permet d'exprimer la différence d'indice de réfraction à 20°C entre l'octane et une solution aqueuse de glucose en fonction de la concentration [glucose] en glucose, exprimée en mol.l^{-1} :

$$n_{\text{octane}} - n_{\text{eau sucrée}} \approx 0,0638 - 0,0259[\text{glucose}] \quad \text{Eq. (III.55)}$$

c) Différence d'indice entre le mélange d'alcane étudié et l'eau pure

A l'aide du montage décrit au paragraphe (III.2.2), nous avons mesuré la différence d'indice de réfraction à 20°C (à $\lambda=632,8$ nm) entre un mélange de propane et d'hexane (de composition variable ; cf. paragraphe (IV.2)) et l'eau en fonction de la pression partielle P_a en alcanes. Une régression linéaire sur ces mesures, représentées sur la figure (III.19), permet d'obtenir une expression de la différence d'indice à 20°C entre un mélange de propane et d'hexane et l'eau en fonction de la pression partielle P_a d'alcane :

$$n_{\text{propane/hexane}} - n_{\text{eau}} \approx 0,0489 - 9,04 \cdot 10^{-3} P_a \quad \text{Eq. (III.56)}$$

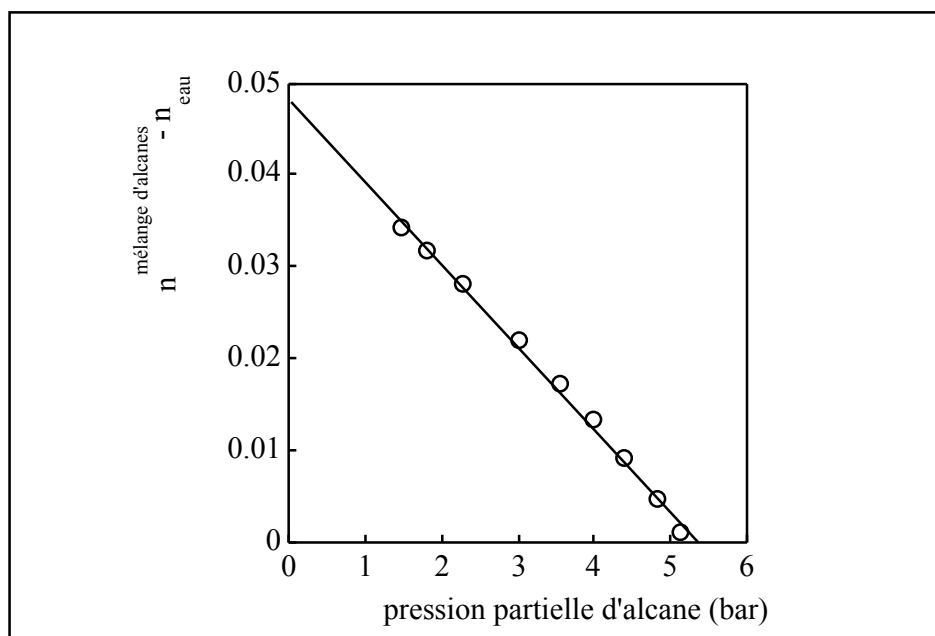


Figure (III.19) : évolution de la différence d'indice entre un mélange de propane et d'hexane et l'eau en fonction de la pression partielle d'alcane.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, in : *"Ellipsometry and polarized light"* (North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [2] F. Bernoux, J-P. Piel, J-H. Lecat et J-L. Stehlé, in : *"Ellipsométrie"*, R 6 490, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle.
- [3] P. Drude, *Annalen der Physik* 32, 584 (1887) ; 36, 532 (1889) ; 39, 481 (1890).
- [4] B. Lecourt, *"Ellipsométrie spectroscopique conventionnelle et généralisée de films moléculaires ultraminces"*, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I, Sept. 1998.
- [5] H. Kellay, *"Relations entre les propriétés d'un film d'AOT et la structure des phases dans le système Saumure-AOT-alcanes"*, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud Centre d'Orsay, Jan. 1993.
- [6] D. Bonn, *"Wetting, prewetting and layering in binary liquid mixtures"*, Academisch Proefschrift, Universiteit van Amsterdam, Nov. 1993.
- [7] K. Ragil, *"Mouillage critique des alcanes sur l'eau"*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, Oct. 1996.
- [8] D. Brewster, *Phil. Trans.* 69, 133 (1830).
- [9] P. Drude, in : *"The theory of optics"* (Dover, New York, 1959, Traduction de l'édition originale de 1902).
- [10] J. Meunier, in : *"Liquids at interfaces"*, Les Houches, Session XLVIII, 1988, ed. J. Charvolin, J.F. Joanny and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1990), p. 327.
- [11] J. Meunier, *Surfactant Science Series*, 41, 333 (1992).
- [12] D. Beaglehole, *Physica B* 100, 163 (1980).
- [13] B.J.A. Zielinska, D. Bedeaux and J. Vliegler, *Physica A* 107, 91 (1981).
- [14] S.N. Jaspersion and S.E. Scharterly, *Rev. Sci. Inst.* 40, 761 (1969).
- [15] J. Meunier, in : *"Colloides et Interfaces"*, Ecole d'été, Aussois, France, 1983, éd. A.M. Cazabat et M. Veyssie (les éditions de physique, Les Ulis, 1984), p. 181.
- [16] D. C. Jones, S. Amstell, *J. Chem. Soc.* 1316 (1930).
- [17] M. Abramowitz and I.A. Stegun, in : *"Handbook of Mathematical Functions"* (Dover, New-York, 1965).
- [18] J.W. Schmidt and M.R. Moldover, *J. Chem. Phys.* 99, 582 (1993).
- [19] T. Tate, *Phil. Mag.* 27, 176 (1864).
- [20] A.W. Adamson, in : *"Physical Chemistry of Surfaces"* (John Wiley and Sons, New York, 5th edition, 1990).
- [21] P. Lecomte du Noüy, *J. Gen. Physiol.* 1, 521 (1919).
- [22] B. Vonnegut, *Rev. Sci. Inst.* 13, 6 (1942).
- [23] R.C. Weast (Ed.), in : *"CRC Handbook of Chemistry and Physics"*, 66th edition (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985-86).
- [24] R.A. Robinson and R.H. Stokes, in : *"Electrolyte Solutions"*, (Butterworths Scientific Publications, London, 1959).
- [25] J.N. Israelachvili, in : *"Intermolecular and Surface Forces"*, (Academic Press, London, second edition, 1991).
- [26] B.P. Binks, *"Ultralow interfacial tensions and microemulsion formation in oil-water-surfactant systems"*, Doctor of Philosophy thesis, University of Hull, Aug. 1986.
- [27] O. Ghosh and C.A. Miller, *J. Phys. Chem.* 91, 4528 (1987).
- [28] A. Goebel and K. Lunkenheimer, *Langmuir* 13, 369 (1997).
- [29] R.C. Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, in : *"The properties of Gases and Liquids"*, (Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1977).

IV ETUDE EXPERIMENTALE DU MOUILLAGE DES ALCANES SUR L'EAU

S'il est vrai que la motivation originelle de l'étude du mouillage des alcanes sur l'eau réside dans les applications industrielles de récupération du pétrole (cf. chapitre VIII), ce système expérimental s'est avéré très fécond en termes de mise en évidence de phénomènes fondamentaux [1]. C'est en effet dans le cas du mouillage d'un alcane, le pentane, sur l'eau qu'a été observée la première transition de mouillage critique en 1996 [2,3]. Les avantages de ce système expérimental sur d'autres systèmes présentant des transitions de mouillage sont multiples. En premier lieu, le fait d'utiliser un substrat liquide, l'eau, permet de s'affranchir des problèmes de rugosité et de désordre inhérents à toute surface solide [4]. D'autre part, les alcanes linéaires ont tous la même structure chimique et ne diffèrent que par leur nombre de carbones ; de ce fait, ils sont parfaitement miscibles les uns avec les autres, et l'on peut, en modifiant la composition d'un mélange d'alcanes, passer de façon quasi-continue d'un alcane à un autre alcane. Cette propriété sera exploitée en détail au paragraphe (IV.2). Enfin, les alcanes linéaires étant les constituants majoritaires du pétrole, l'industrie pétrolière a étudié leurs propriétés de manière approfondie et l'on dispose d'une fort bonne connaissance de leurs équations d'état et autres propriétés volumiques, ce qui permet de quantifier les diverses interactions intermoléculaires qui régissent le comportement de mouillage des alcanes sur l'eau. Ce système est donc, outre ses avantages expérimentaux, particulièrement adapté à l'étude théorique de l'influence des interactions intermoléculaires sur les transitions de mouillage, comme nous le verrons aux chapitres V et VI.

IV.1 Transitions de mouillage des alcanes purs sur l'eau

IV.1.1 Etat de l'art

Avant l'étude de la transition de mouillage du pentane sur l'eau par Ragil *et al.* en 1996 [1-3], les études expérimentales et théoriques du comportement de mouillage des alcanes sur l'eau n'abordent que très rarement [5] la notion de transition de mouillage. Par contre, le comportement de mouillage des divers alcanes linéaires à température ambiante est largement étudié [6-12] et, dès 1980, la situation paraît tout à fait claire pour presque tous les alcanes, à la seule exception du pentane, qui semble atypique. Les conclusions sont alors les suivantes : à température ambiante, les alcanes de longueur de chaîne n_C inférieure ou égale à

quatre mouillent l'eau complètement (forment un film macroscopique à la surface de l'eau) alors que ceux de longueur de chaîne supérieure ou égale à six ne mouillent l'eau que partiellement (forment des lentilles à la surface de l'eau) [13]. Le pentane ($n_c=5$) a un comportement très particulier car il donne lieu à une observation *a priori* paradoxale : des lentilles coexistent, à la surface de l'eau, avec un film relativement épais, visible par l'intermédiaire de franges d'interférence [13]. Ce type de comportement est inattendu, car la présence de lentilles empêche d'évoquer une situation de mouillage complet alors que la présence d'un film de mouillage ne peut correspondre à une situation de mouillage partiel.

L'étude quantitative par ellipsométrie de l'épaisseur du film de pentane sur l'eau en fonction de la température par Ragil *et al.* permet de clarifier la situation du pentane : à 25°C, le pentane est dans l'état de mouillage complet frustré (défini au paragraphe (II.2.1.b)) sur l'eau [1,2,14]. A cette température, les interactions à courte portée favorisent le mouillage complet du pentane sur l'eau, mais les interactions à longue portée s'y opposent, d'où l'existence de cet état de mouillage intermédiaire. Cette étude expérimentale du pentane sur l'eau donne surtout lieu à la toute première observation d'une transition de mouillage critique : la transition de mouillage critique du pentane sur l'eau entre l'état de mouillage complet frustré et l'état de mouillage complet est observée à 53°C [2]. L'étude théorique de Ragil *et al.* [1,2] et Indekeu *et al.* [15] permet d'identifier les conditions nécessaires à l'observation de cette transition de mouillage critique entre l'état de mouillage complet frustré et l'état de mouillage complet et prédit l'existence d'une autre transition, à plus basse température, entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet frustré. Cette dernière transition est une transition de mouillage du premier ordre [15]. Le scénario générique de mouillage des alcanes sur l'eau qui se dégage de cette étude théorique est donc la séquence, lorsque la température augmente, de deux transitions de mouillage : une transition du premier ordre suivie d'une transition critique. La transition de mouillage critique du pentane sur l'eau observée par Ragil *et al.* [2] doit donc être précédée, à plus basse température par une transition de mouillage du premier ordre. Cette transition du premier ordre n'est pas observée par Ragil *et al.* lorsque le système évolue jusqu'aux températures accessibles les plus basses compatibles avec l'existence de l'eau liquide [1,2]. Ces auteurs diminuent en effet la température de 30°C à environ 0°C, mais le système reste dans l'état de mouillage complet frustré [1]. Leur conclusion est que cette transition du premier ordre se produit pour le pentane sur l'eau à une température inférieure à la température de solidification de l'eau (0°C). Nous démontrerons expérimentalement que cette conclusion est erronée, au cours du prochain paragraphe (IV.1.2).

Des considérations théoriques liées au changement de signe de la constante de Hamaker (cf. paragraphe (II.2.3)) permettent de localiser de façon assez précise, autour de 96°C, la température de la transition de mouillage critique de l'hexane ($n_c=6$) sur l'eau [1,16]. Cette température étant très proche de la température d'ébullition de l'eau, qui est le fluide permettant de thermostatier le dispositif expérimental (cf. chapitre III), Shahidzadeh *et al.* ont utilisé de l'eau salée pour mettre en évidence la séquence de deux transitions dans le cas du mouillage de l'hexane [16]. L'intérêt de la dissolution de sel, i.e. de chlorure de sodium (NaCl), dans l'eau, est lié à l'augmentation de l'indice de réfraction de l'eau avec la concentration en sel (cf. chapitre III). De ce fait, la constante de Hamaker change de signe à plus basse température, ce qui permet d'observer la transition de mouillage critique de l'hexane sur l'eau salée dans la fenêtre de température du dispositif expérimental (c'est-à-dire entre 0°C et 80°C environ) [16]. La figure (IV.1) représente l'épaisseur du film de mouillage d'hexane sur une solution aqueuse de 1,5 mol.l⁻¹ de NaCl, mesurée par Shahidzadeh *et al.* [16]. On voit sur cette figure la séquence de deux transitions prévue théoriquement par Ragil

et al. [2] et Indekeu *et al.* [15]. La première transition de mouillage a lieu à la température $T_{w1} \approx 42^\circ\text{C}$, et est caractérisée par un saut d'épaisseur du film de mouillage, qui passe d'une épaisseur microscopique à une épaisseur mésoscopique (une centaine d'Angströms) lors de la transition, et par une hystérésis dans l'épaisseur du film autour de la transition. Il s'agit donc d'une transition de mouillage du premier ordre. La seconde transition de mouillage est caractérisée par une évolution continue de l'épaisseur du film de mouillage, qui diverge à la température $T_{w2} \approx 68^\circ\text{C}$. L'évolution du film de mouillage est complètement réversible lorsque la température diminue. Il s'agit donc d'une transition de mouillage critique, ou encore du second ordre [16].

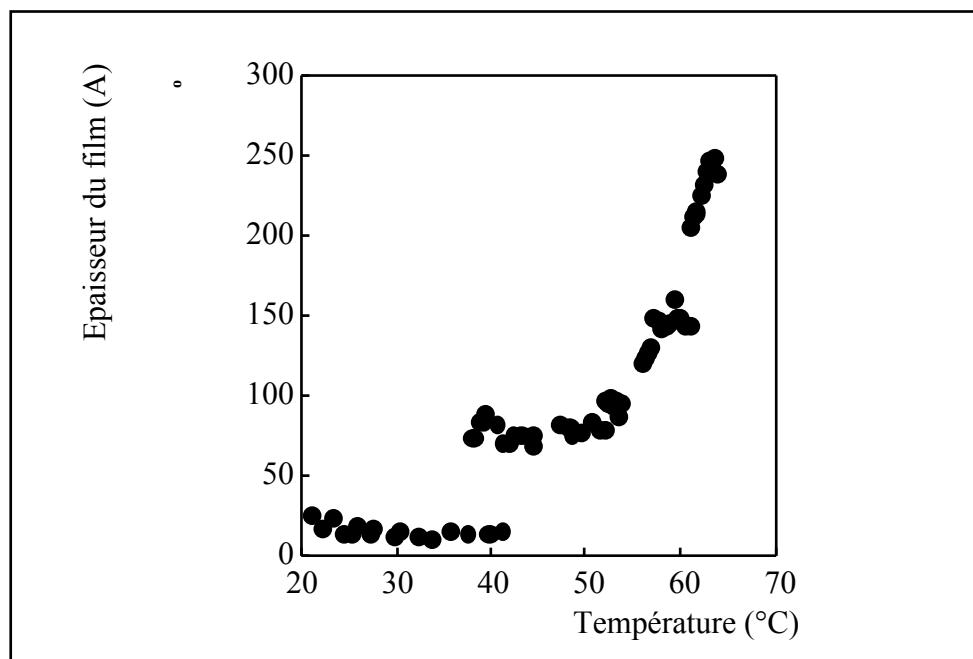


Figure (IV.1) : mesure de l'évolution avec la température de l'épaisseur du film de mouillage d'hexane sur l'eau à une salinité de $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ [16].

Shahidzadeh *et al.* ont également observé cette séquence de deux transitions pour une salinité de $2,5 \text{ mol.l}^{-1}$ ainsi que la transition de mouillage du premier ordre pour une salinité de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ [16]. L'ensemble de leurs résultats sont regroupés sur un **diagramme de phases**, que nous avons reproduit sur la figure (IV.2). Sur ce diagramme, la droite en trait continu représente la prédiction théorique pour les transitions de mouillage critique [16] et est appelée **ligne théorique de transition de mouillage critique**. On peut remarquer que cette prédiction théorique est, compte tenu de l'erreur expérimentale (représentée sur le diagramme par une barre verticale), en bon accord avec l'observation expérimentale. Par contre, la droite en trait pointillé ne représente pas un calcul théorique, celui-ci nécessitant des informations sur l'adsorption de la vapeur d'hexane sur l'eau salée dont nous ne disposons pas (cf. chapitre VI), mais est tout simplement la droite qui passe par les trois points expérimentaux. On parle de **ligne expérimentale de transition de mouillage du premier ordre**. Nous verrons à l'aide des chapitres V et VI qu'il est possible de comprendre théoriquement cette diminution de la température de transition du premier ordre lorsque la salinité augmente, à partir de la modification des interactions de van der Waals due à la présence de sel dans l'eau (cf. paragraphe (VI.3.3)).

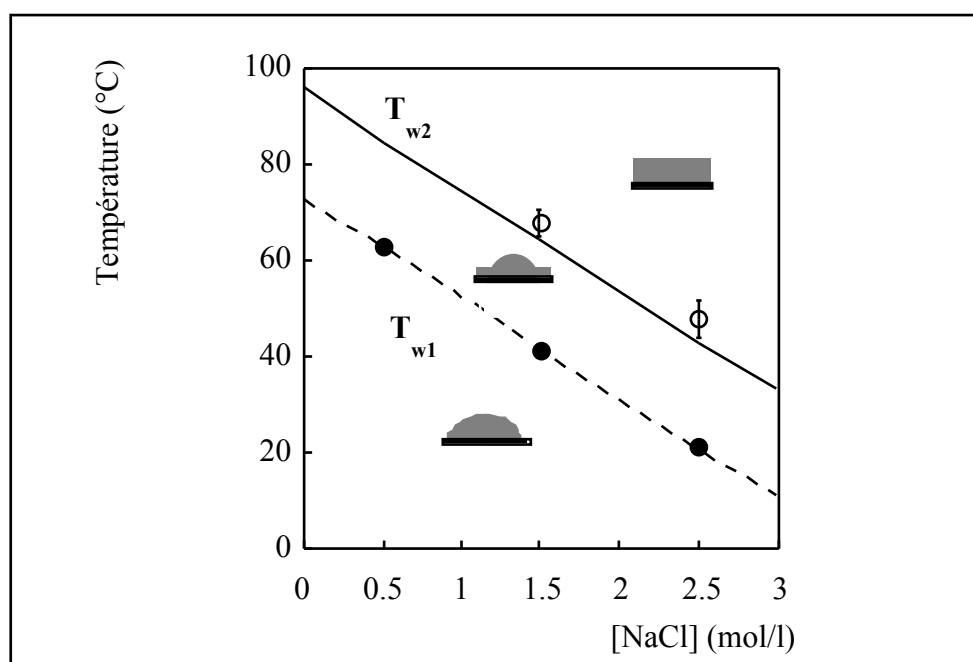


Figure (IV.2) : diagramme de phases de mouillage de l'hexane sur l'eau salée en fonction de la température et de la salinité [16]. Les cercles représentent les transitions de mouillage critique et les disques noirs les transitions de mouillage du premier ordre, observées expérimentalement

La région en bas à gauche du diagramme de phases (IV.2) correspond à un état de mouillage partiel de l'hexane sur l'eau salée, la région située entre les deux lignes de transition correspond à un état de mouillage complet frustré, et la région en haut à droite du diagramme à un état de mouillage complet. Les petits schémas de gouttes (sur un substrat) qui figurent sur ce diagramme symbolisent ces trois états de mouillage possibles.

La caractéristique la plus remarquable de ce diagramme de phases est le fait que les lignes de transition du premier et du second ordre soient approximativement parallèles. Il n'y a donc pas dans ce diagramme de **point critique terminal** [17], c'est-à-dire de point où la ligne de transitions du premier ordre rencontre la ligne de transitions critiques. Au-delà d'un point critique terminal, la ligne de transitions critiques s'interrompt et seule persiste une transition du premier ordre entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet [17]. En effet, au-delà du point critique terminal, lors de la transition du premier ordre, les interactions à longue portée sont déjà agonistes (cf. (II.2.1)) et l'état de mouillage complet frustré ne peut plus exister. Lorsqu'on se rapproche d'un tel point à partir de la région du diagramme où $T_{w1} < T_{w2}$, l'amplitude du saut d'épaisseur à la température T_{w1} entre le film microscopique et le film mésoscopique augmente, et diverge au point critique terminal [18,19]. Le fait que les sauts d'épaisseur observés par Shahidzadeh *et al.* lors de la transition de mouillage du premier ordre à trois salinités différentes aient tous la même amplitude (environ 100Å) [16] est donc cohérent avec l'absence de point critique terminal dans la fenêtre expérimentale étudiée.

En extrapolant ces résultats expérimentaux à salinité nulle, on obtient les températures de transition de mouillage du premier ordre $T_{w1} \approx 73^\circ\text{C}$ et du second ordre $T_{w2} \approx 96^\circ\text{C}$ de l'hexane sur l'eau [16]. Cette extrapolation est tout à fait fiable car elle est effectuée sur un

intervalle de concentrations en sel (de 0,5 mol.l⁻¹ à 0 mol.l⁻¹) faible par rapport à l'intervalle étudié expérimentalement (de 0,5 à 2,5 mol.l⁻¹).

IV.1.2 Observation expérimentale de la transition de mouillage du premier ordre pour le pentane

Nous avons vu, au paragraphe précédent, que Ragil *et al.* n'ont observé aucune transition de mouillage du premier ordre entre un film microscopique et un film mésoscopique de pentane sur l'eau entre 0°C et 53°C [1,2]. Leur calcul théorique, effectué dans le cadre de la théorie de Cahn (cf. chapitre VI), prévoit que cette transition a lieu à une température inférieure à 0°C, de l'ordre de -30°C [20], ce qui semble parfaitement expliquer pourquoi ils n'observent pas cette transition du premier ordre. Néanmoins, la théorie de Cahn sous-estime d'environ 50°C la température de transition de mouillage du premier ordre de l'hexane sur l'eau [16], donc rien n'autorise à faire confiance à sa prédiction concernant le mouillage du pentane sur l'eau. Nous avons donc entrepris de déterminer expérimentalement la température de transition de mouillage du premier ordre du pentane sur l'eau, mais, contrairement à Ragil *et al.* [1,2], sans partir des « hautes » températures. Ainsi, le système a été préparé à basse température (environ 5°C) et un film microscopique d'une dizaine d'Angströms a été mesuré, contrairement aux observations de Ragil *et al.* [1,2]. En augmentant la température, une transition de mouillage du premier ordre, représentée sur la figure (IV.3), entre ce film microscopique et un film mésoscopique d'environ 100 Å, est observée par ellipsométrie.

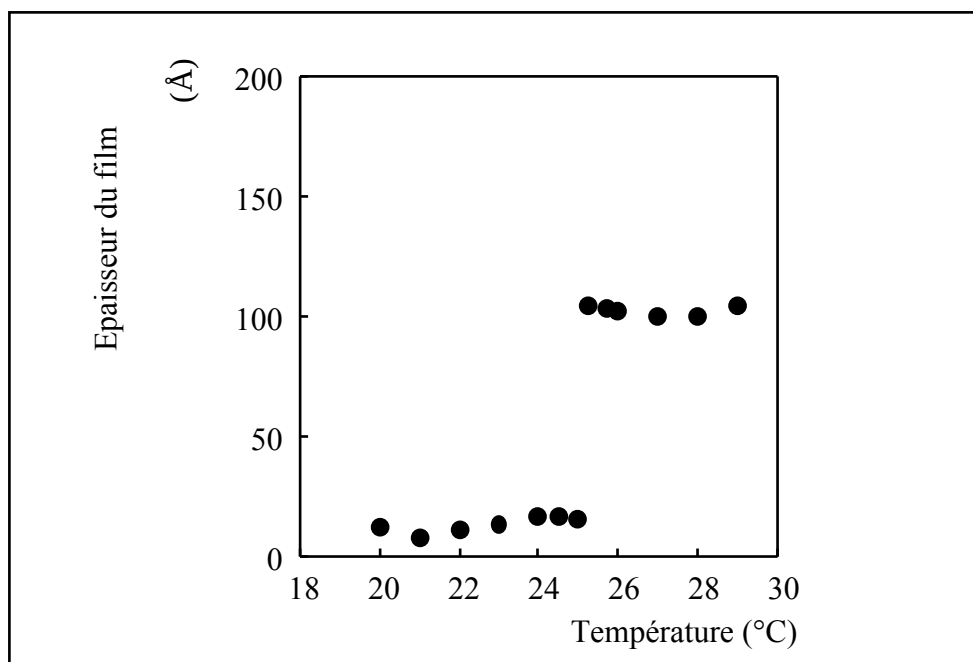


Figure (IV.3) : évolution de l'épaisseur du film de mouillage de pentane sur l'eau avec la température.

La transition de mouillage du premier ordre du pentane sur l'eau, entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet frustré, qui précède la transition de mouillage critique observée par Ragil *et al.* [1,2], a donc lieu à une température T_{wl} proche de 25°C. En fait, l'état microscopique observé aux températures légèrement inférieures à 25°C, même s'il est stationnaire pendant plus de 24 heures, n'est pas nécessairement un état stable : il peut s'agir d'un état métastable. La valeur de 25°C est donc la borne supérieure de l'intervalle d'incertitude autour de la température de transition de mouillage du premier ordre du pentane sur l'eau. La même séquence de deux transitions de mouillage que dans le cas de l'hexane sur l'eau salée [16] est ainsi observée pour le pentane sur l'eau [14].

Cette observation expérimentale est à l'origine d'une interrogation : pourquoi Ragil *et al.* n'ont-ils pas observé cette transition du premier ordre du pentane, avec le même dispositif expérimental [1,2] ? L'explication réside dans la grande métastabilité du film mésoscopique, abordée au paragraphe (II.1.1.d). En effet, l'état de mouillage complet (frustré) est métastable jusqu'à très basse température [21-23]. De ce fait, lorsque Ragil *et al.* diminuent la température de 30°C à 0°C [1], le système reste piégé dans un minimum secondaire de l'énergie libre de surface, correspondant à l'état d'équilibre métastable de mouillage complet frustré. C'est pourquoi ils n'observent pas la transition de mouillage du premier ordre du pentane sur l'eau. Pour observer cette transition, il nous a fallu partir des basses températures, où le système est dans son état d'équilibre stable : l'état de mouillage partiel.

Les températures de transition de mouillage du premier ordre et du second ordre d'un alcane pur sur l'eau dépendent donc de la longueur de chaîne de l'alcane considéré, c'est-à-dire de son nombre n_C d'atomes de carbone. Il paraît donc naturel d'essayer de déterminer expérimentalement le diagramme de phases de mouillage des alcanes purs sur l'eau en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone. Cela permettrait notamment de savoir si ce diagramme de phases global de mouillage des alcanes sur l'eau, contrairement à celui du mouillage de l'hexane sur l'eau salée (figure (IV.2)) présente un point critique terminal, c'est-à-dire un nombre d'atomes de carbone pour lequel les températures de transition de mouillage du premier et du second ordre coïncident. Nous pourrions dès maintenant, connaissant le comportement du pentane ($n_C=5$) et de l'hexane ($n_C=6$), esquisser un tel diagramme de phases (cf. figure (IV.6)), mais il semble préférable d'étudier préalablement le cas du mouillage d'un autre alcane sur l'eau, afin d'élargir notre fenêtre d'étude expérimentale. Un calcul de constante de Hamaker (cf. chapitre V) pour le butane ($n_C=4$) sur l'eau montre que cette constante s'annule vers 5°C. Les transitions de mouillage du butane sur l'eau ont donc lieu à des températures inférieures ou très proches de la température de solidification de l'eau. L'étude du butane sur l'eau ne présente donc aucun intérêt expérimental. Quant à l'heptane ($n_C=7$), sa constante de Hamaker s'annule vers 150°C (cf. chapitre V), température non accessible avec notre dispositif expérimental, mais il est possible de l'étudier en utilisant la même astuce que Shahidzadeh *et al.* dans le cas de l'hexane [16]. En effet, nous avons vu, au paragraphe (IV.1.1), que l'ajout dans l'eau de chlorure de sodium permet de diminuer les températures de transitions de mouillage, ce qui peut éventuellement les ramener dans notre fenêtre expérimentale de température (entre 0°C et 80°C).

IV.1.3 Etude expérimentale des transitions de mouillage de l'heptane sur l'eau salée

Plutôt que d'étudier le mouillage de l'heptane ($n_c=7$) sur l'eau salée en fonction de la température à plusieurs salinités [16], ce qui représente environ six mois de manipulations par salinité, nous avons préféré travailler à température ambiante (20°C) et étudier le comportement de l'heptane en fonction de la salinité de l'eau. Des calculs de constante de Hamaker détaillés au chapitre V, à partir de mesures de différences d'indice de réfraction entre l'heptane et l'eau salée (cf. paragraphe (III.4.3.b)), indiquent que la transition de mouillage critique de l'heptane sur l'eau salée à 20°C intervient pour une salinité $[\text{NaCl}] \approx 5,2 \text{ mol.l}^{-1}$. Nous avons vérifié par ellipsométrie l'existence d'un film macroscopique (d'environ 600 Angströms d'épaisseur) pour cette salinité.

Il reste néanmoins à déterminer expérimentalement la salinité correspondant à la transition de mouillage du premier ordre de l'heptane sur l'eau salée à 20°C. La figure (IV.4) représente l'évolution de l'épaisseur du film de mouillage d'heptane sur l'eau salée, déterminée par ellipsométrie, à température ambiante, en fonction de la concentration en NaCl.

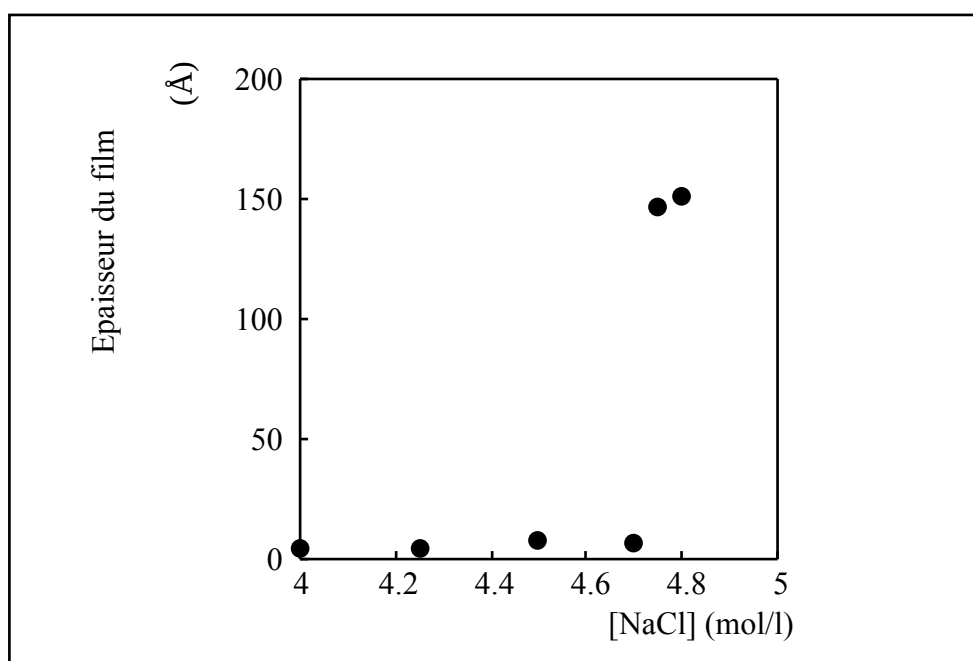


Figure (IV.4) : évolution de l'épaisseur du film d'heptane sur l'eau salée en fonction de la salinité (à 20°C).

Le passage d'un film microscopique à un film mésoscopique a lieu pour une concentration $[\text{NaCl}] \approx 4,75 \text{ mol.l}^{-1}$. Il s'agit désormais d'extrapoler, comme au paragraphe (IV.1.1), ces résultats expérimentaux à salinité nulle pour obtenir une estimation des températures de transition de mouillage de l'heptane sur l'eau pure. Pour ce faire, on considère que les droites de transition de mouillage du premier et du second ordre dans le diagramme de phases « température - salinité » de mouillage de l'heptane, représenté sur la figure (IV.5), sont, comme dans le cas de l'hexane [16], parallèles.

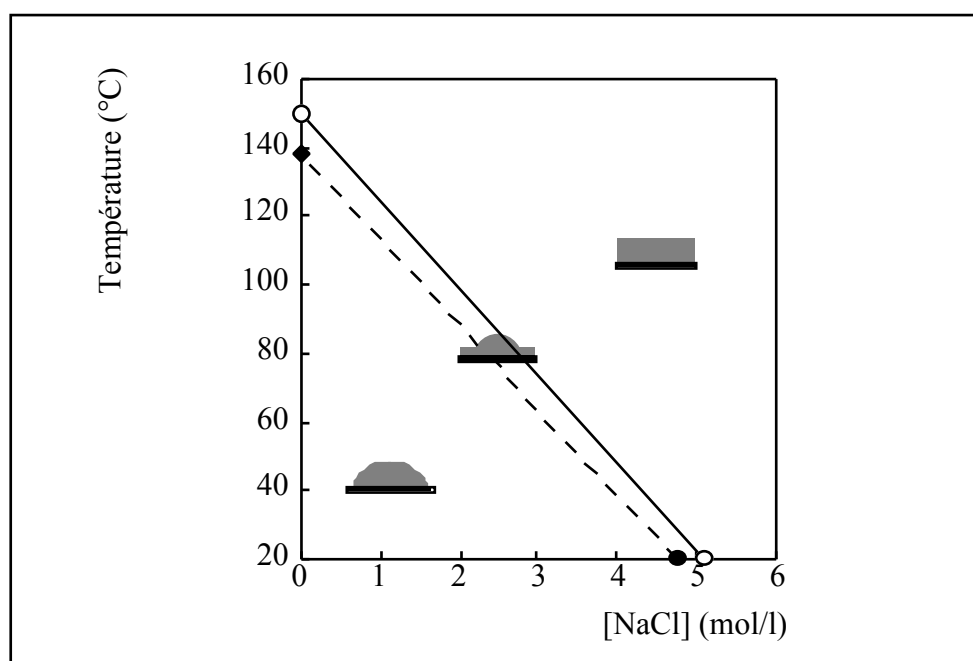


Figure (IV.5) : diagramme de phases de mouillage de l'heptane sur l'eau salée. Les cercles correspondent aux températures théoriques de transition de mouillage critique, le disque noir est le point expérimental correspondant à la transition de mouillage du premier ordre de la figure (IV.4), et le losange correspond à une extrapolation à salinité nulle.

La droite de transition de mouillage critique de la figure (IV.5) est une droite théorique reliant les deux points (calculés au chapitre V) d'annulation de la constante de Hamaker : 150°C pour l'heptane sur l'eau pure et 20°C pour l'heptane sur l'eau salée à 5,2 mol.l⁻¹ de NaCl. L'extrapolation, en considérant que la droite de transition de mouillage du premier ordre est parallèle à la droite théorique de transition de mouillage critique, donne alors $T_{w1} \approx 138^\circ\text{C}$ comme température de transition du premier ordre de l'heptane sur l'eau. Cette extrapolation étant effectuée sur un très grand intervalle de concentrations en sel, précisément de 0 à 4,75 mol.l⁻¹, la précision sur cette température T_{w1} est faible. On peut estimer que la borne supérieure de l'intervalle d'incertitude autour de la transition de mouillage du premier ordre est de 150°C. Si l'on considère que cet intervalle d'incertitude est centré sur 138°C, cela donne une valeur de $138 \pm 12^\circ\text{C}$ pour la transition de mouillage du premier ordre de l'heptane sur l'eau pure.

Malheureusement, cette méthode ne permet pas de déterminer la température de transition de mouillage de l'octane sur l'eau. En effet, la concentration en sel nécessaire pour observer le changement de signe de la constante de Hamaker de l'octane sur l'eau salée à 20°C (supérieure à 6,5 mol.l⁻¹) est supérieure à la limite de solubilité du sel dans l'eau à la même température (cf. paragraphe (III.4.1.a)).

IV.1.4 Diagramme de phases expérimental de mouillage des alcanes purs sur l'eau

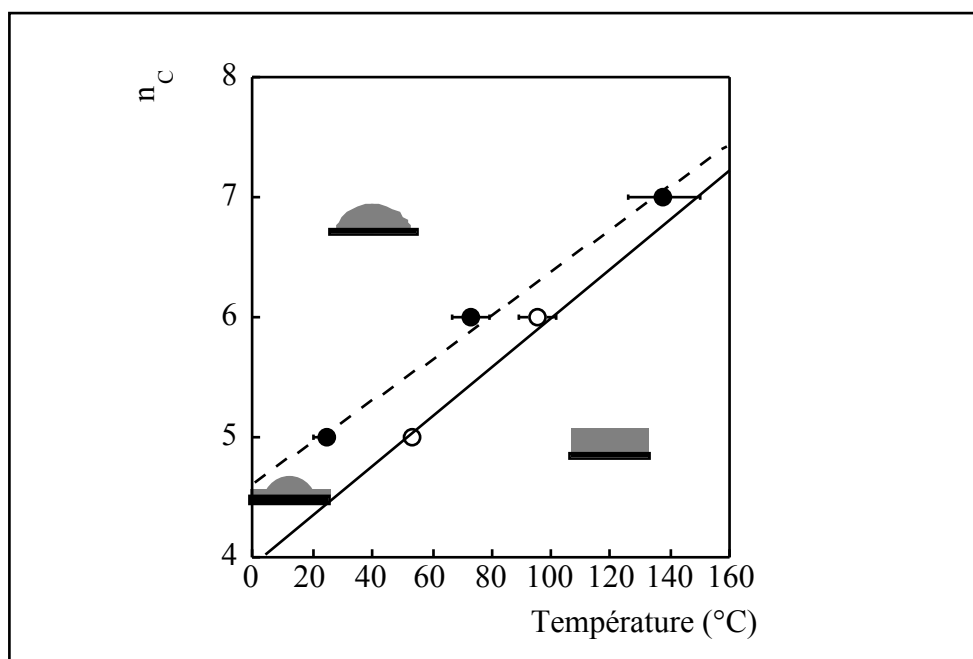


Figure (IV.6) : diagramme de phases expérimental de mouillage des alcanes purs sur l'eau. Les disques pleins représentent les transitions de mouillage du premier ordre et les cercles vides les transitions de mouillage critiques.

L'ensemble des informations contenues dans toutes les expériences effectuées sur les transitions de mouillage des alcanes purs sur l'eau [2,14,16], et précédemment décrites, est rassemblé sur un seul diagramme de phases de mouillage, représenté sur la figure (IV.6).

Ce diagramme de phases représente l'état de mouillage d'un alcane pur sur l'eau en fonction du nombre d'atomes de carbone n_C de cet alcane et de la température. La grande barre d'erreur sur la transition de mouillage du premier ordre (disque plein) de l'heptane ($n_C=7$) est due à l'extrapolation sur un très grand intervalle de salinité (cf. paragraphe (IV.1.3)). Notons également que la barre d'erreur sur la transition de mouillage du premier ordre du pentane est dissymétrique (cf. paragraphe (IV.1.2)). La droite en trait pointillé est une interpolation linéaire des points expérimentaux et représente la ligne expérimentale de transitions de mouillage du premier ordre. La barre d'erreur sur la transition de mouillage critique du pentane n'apparaît pas car elle est approximativement de la taille du diamètre du cercle représenté. La droite en trait plein représente la ligne théorique de transitions de mouillage critique (calculée à partir des températures d'annulation des constantes de Hamaker ; cf. chapitre V).

Les deux lignes de transitions de mouillage divisent le diagramme de phases (IV.6) en trois régions correspondant chacune à un état de mouillage différent de l'alcane sur l'eau à l'équilibre. Dans la partie du diagramme correspondant aux basses températures et aux grandes longueurs de chaîne d'alcane, l'état de mouillage partiel de l'alcane sur l'eau est l'état d'équilibre. Au contraire, dans la partie du diagramme correspondant aux hautes températures

et aux petites longueur de chaîne carbonée, l'alcane mouille complètement l'eau. Enfin, la région intermédiaire, entre les deux lignes de transition, correspond à l'état d'équilibre de mouillage complet frustré de l'alcane sur l'eau.

Dans l'état de mouillage complet frustré, seules les interactions de van der Waals s'opposent à l'existence d'un film infini. Il est donc possible d'exprimer la différence de coefficient d'étalement à l'équilibre ΔS entre l'état de mouillage complet ($S=0$) et l'état de mouillage complet frustré (S_{frus}) comme la différence de potentiel interfacial $V(l)$ de van der Waals (Eq. (I.23)) entre un film mésoscopique d'épaisseur l_{eq} (cf. Eq. (II.21)) et un film d'épaisseur infinie :

$$\Delta S = -S_{\text{frus}} = V(\infty) - V(l_{\text{eq}}) \quad \text{Eq. (IV.1)}$$

En combinant les équations (I.23) et (II.21), on trouve finalement :

$$S_{\text{frus}} = -\frac{W}{36\pi l_{\text{eq}}^2} \quad \text{Eq. (IV.2)}$$

L'ordre de grandeur typique de la constante de Hamaker dans le cas du mouillage complet frustré des alcanes sur l'eau étant $W \approx 10^{-21}$ J (cf. chapitre V) et l'épaisseur typique mesurée du film mésoscopique étant $l_{\text{eq}} \approx 100$ Å, l'ordre de grandeur du coefficient d'étalement à l'équilibre de l'état de mouillage complet frustré est : $S_{\text{frus}} \sim -10^{-4}$ mN.m⁻¹, ce qui est inférieur de plusieurs ordres de grandeur aux tensions de surface mises en jeu dans l'étude du mouillage (~ 10 mN.m⁻¹). Ceci permet de conclure que coefficient d'étalement à l'équilibre, qui est nul dans le cas du mouillage complet, est très légèrement négatif ($\approx -10^{-4}$ mN.m⁻¹) dans l'état de mouillage complet frustré. L'étude expérimentale du coefficient d'étalement à l'équilibre ne permet donc pas de distinguer les états de mouillage complet et complet frustré. En ce qui concerne l'angle de contact de la lentille qui résiste à l'étalement et coexiste avec le film mésoscopique, toujours dans le cas du mouillage complet frustré, on peut évaluer son ordre de grandeur à l'aide de l'équation (I.6) qui relie le coefficient d'étalement à l'équilibre au cosinus de l'angle de contact. Sachant que la tension superficielle d'un alcane est de l'ordre de 20 mN.m⁻¹, on trouve un angle de contact extrêmement faible, d'environ 0,2 degré, dans l'état de mouillage complet frustré, ce qui est particulièrement difficile à déterminer expérimentalement.

Par ailleurs, on remarque sur le diagramme de phases qu'une fois encore, comme dans le cas du diagramme de phases de mouillage de l'hexane sur l'eau salée (figure (IV.2)), les lignes de transition de mouillage ne se coupent pas dans le domaine de température étudié. Cela signifie que ce diagramme de phases ne comporte pas de point critique terminal dans la fenêtre d'étude expérimentale. Cette observation est tout à fait cohérente avec le fait que le saut d'épaisseur observé lors de la transition du premier ordre a le même ordre de grandeur pour les trois alcanes étudiés (entre 80Å et 140Å). En effet, lorsqu'on s'approche d'un point critique terminal, on s'attend à observer une divergence de ce saut d'épaisseur [18,19].

Il faut insister sur une restriction importante à la généralité de ce diagramme de phases de mouillage des alcanes sur l'eau : il ne concerne, pour l'instant, que le mouillage des alcanes purs sur l'eau, c'est-à-dire les nombres entiers d'atomes de carbone n_c . Nous allons désormais nous intéresser aux propriétés de mouillage d'un mélange d'alcanes sur l'eau afin d'étudier les possibilités de généralisation aux mélanges d'alcanes du comportement de mouillage des alcanes purs sur l'eau.

IV.2 Transitions de mouillage d'un mélange d'alcanes sur l'eau induites par la pression

Les études précédentes du comportement de mouillage des alcanes sur l'eau étaient restreintes au cas des alcanes purs. Nous avons donc également étudié le cas du mouillage d'un mélange de propane et d'hexane sur l'eau. D'après la **règle des phases** de Gibbs [24], le nombre de variables thermodynamiques intensives indépendantes dans un système constitué de n composés chimiques différents et de ϕ phases est : $2 + n - \phi$. Ainsi l'équilibre liquide/gaz, dont nous observons le comportement de mouillage sur l'eau, passe d'une variable thermodynamique intensive indépendante lors de l'étude d'un alcane pur à deux variables thermodynamiques intensives indépendantes lors de l'étude d'un mélange de propane et d'hexane. Du coup, la température, qui était la seule variable thermodynamique indépendante lors de l'étude des alcanes purs sur l'eau, ne l'est plus. On peut donc travailler à température constante ($T = 20^\circ\text{C}$) et utiliser la pression comme paramètre de contrôle lors de l'étude du mouillage d'un mélange de deux alcanes sur l'eau.

IV.2.1 Motivations pour l'étude des transitions de mouillage d'un mélange d'alcanes

a) Concept de Nombre de Carbones Equivalent

Dans le cadre de l'étude de la tension de surface de plusieurs pétroles bruts, Cayias *et al.* définissent le concept de **nombre de carbones équivalent** [25], que l'on notera N.C.E. Le N.C.E. d'un mélange d'alcanes est sa longueur de chaîne effective, c'est-à-dire la moyenne des nombres d'atomes de carbone de ses divers constituants pondérée par leur fraction molaire dans le mélange :

$$\text{NCE} = \sum_i n_{C_i} x_i \quad \text{Eq. (IV.3)}$$

où n_{C_i} et x_i sont respectivement les longueurs de chaîne et les fractions molaires des constituants, indicés par i , du mélange d'alcanes.

La question fondamentale que soulève l'introduction d'un tel concept est la suivante : les propriétés thermodynamiques d'un mélange d'alcanes de nombre de carbones équivalent (N.C.E.) donné sont-elles les mêmes que celles d'un alcane pur de longueur de chaîne égale ? Bien sûr, un tel alcane pur n'existe réellement que lorsque le N.C.E. est un entier naturel, mais, dans le cas contraire, on peut toujours définir les propriétés d'un alcane de longueur de chaîne non-entière par interpolation des propriétés de deux alcanes consécutifs.

Ce concept de nombre de carbones équivalent est déjà largement utilisé par les ingénieurs de l'industrie pétrolière pour prédire les propriétés thermodynamiques de volume des mélanges d'hydrocarbures [26].

Dans le cas qui nous intéresse ici, celui de l'étude des propriétés de mouillage sur l'eau, il s'agit de savoir si le comportement de mouillage d'un mélange d'alcane est le même que celui d'un alcane pur de même N.C.E. Par exemple, un mélange équimolaire de butane ($n_C=4$) et d'octane ($n_C=8$) a-t-il les mêmes propriétés de mouillage sur l'eau que l'hexane pur ($n_C=6$) ? La réponse à cette question n'est pas triviale car une éventuelle sélectivité de l'adsorption des alcanes à la surface de l'eau pourrait invalider l'utilisation du concept de nombre de carbones équivalent pour les propriétés de mouillage et autres propriétés de surface.

La motivation principale de l'étude des transitions de mouillage d'un mélange d'alcane sur l'eau est donc la possibilité de valider ou d'invalider l'application à l'étude du mouillage du concept de nombre de carbones équivalent d'un mélange d'alcane.

b) Intérêt de la pression comme paramètre de contrôle

L'autre motivation essentielle pour étudier les propriétés de mouillage d'un mélange d'alcane sur l'eau réside dans la possibilité, évoquée précédemment, d'utiliser la pression comme paramètre de contrôle lors de cette étude. Hormis le fait qu'il est intéressant d'étudier l'influence d'une autre variable que la température, il se trouve que la pression est justement la variable thermodynamique pertinente lors de l'exploitation d'un gisement pétrolier.

En effet, l'ingénieur de gisement ne peut pas jouer sur la température ni sur la pression du gisement pétrolier, mais, au niveau du puits de production de pétrole, la pression est variable et constitue le paramètre de contrôle lors de la récupération du pétrole [26].

IV.2.2 Etude expérimentale du mouillage d'un mélange de propane et d'hexane sur l'eau

Il s'agit en fait de l'étude du mouillage sur l'eau d'un mélange de propane et d'hexane de composition variable. La pression, paramètre de contrôle expérimental, est le moyen de faire varier la composition du mélange. Ce mélange de deux alcanes de longueurs de chaîne assez proches a été choisi car son étude ne nécessite pas de pressions supérieures à 10 bar.

L'expérience de mesure d'épaisseur du film de mouillage du mélange binaire d'alcane sur l'eau est effectuée dans la cellule d'ellipsométrie sous pression variable décrite au paragraphe (III.1.4.c). Une goutte d'hexane d'environ 10 μl est déposée à la surface de l'eau avant la fermeture de la cellule d'ellipsométrie, qui est reliée via un système de vannes à pointeau et de tubes à une bouteille de propane, gazeux à température et pression ambiantes. La température de la cellule est maintenue constante à 20°C par l'intermédiaire d'un

thermostat (cf. paragraphe (III.1.4.c)). L'ensemble du dispositif expérimental, et notamment la bouteille de propane, est situé dans une pièce climatisée à 20°C.

L'injection de propane de la bouteille dans la cellule permet d'augmenter par paliers la pression partielle d'alcanes, et donc la pression totale à l'intérieur de la cellule. La pression totale à l'intérieur de la cellule est mesurée à l'aide d'un capteur de pression à membrane (L'Essor Français Electronique). Ce capteur permet de mesurer des pressions de 0 à 10 bar à 0,02 bar près. La pression totale est la somme de la pression partielle d'alcanes, de la pression partielle d'eau (négligeable car de l'ordre de 0,02 bar à 20°C [27]), et de la pression d'air initialement présent dans la cellule et dans les tubes reliant la cellule à la bouteille de propane. Le volume de la cellule étant d'environ 8,5 cm³ et le volume d'air présent dans les tubes et poussé dans la cellule lors de la première injection de propane étant d'environ 2,6 cm³, on estime la pression d'air dans la cellule à environ 1,3 bar. Ainsi, lorsqu'on augmente la pression, la pression partielle d'alcanes P_a est liée à la pression totale P , lue sur le détecteur, par la relation :

$$P_a = P - 1,3 \quad (\text{en bar}) \quad \text{Eq. (IV.4)}$$

Lorsque la pression augmente, le propane et l'hexane se mélangent et la fraction molaire de propane x_{propane} dans la phase liquide augmente. Ainsi, le nombre de carbones équivalent du mélange diminue de 6 vers 3. Il s'agit donc en fait de l'étude d'un mélange d'alcanes de composition variable : une variation de la pression du système est équivalente à une variation de la composition du mélange d'alcanes étudié.

Dans un second temps, la pression partielle d'alcane est abaissée par paliers à l'aide d'une vanne de fuite située entre la cellule et le milieu extérieur. A chaque ouverture de la vanne de fuite, un volume de gaz constitué d'alcanes et d'air s'échappe. Un rapide calcul permet d'estimer la pression partielle P_a d'alcanes lors de la diminution de pression à l'aide de la pression totale P , en considérant que les fractions volumiques d'air et d'alcanes sont conservées.

La figure (IV.7) représente l'ellipticité du film de mouillage d'alcanes à la surface de l'eau en fonction de la pression partielle d'alcanes. Nous appelons **ellipticité du film** la contribution à l'ellipticité totale de l'épaisseur du film. Il s'agit de l'ellipticité mesurée à laquelle sont retranchées les contributions de l'interface eau/alcane (environ -30.10^{-5}) et de l'interface alcane/vapeur (environ 100.10^{-5}). La même base de 70.10^{-5} est retranchée du signal du film microscopique. A l'aide de la formule de Drude (III.23) et des mesures de différence d'indice de réfraction entre la phase organique et la phase aqueuse (cf. figure (III.19)), l'ellipticité est convertie en épaisseur du film d'alcanes. La figure (IV.8) représente l'évolution de l'épaisseur du film d'alcanes en fonction de la pression partielle d'alcanes (la seconde échelle en abscisses sera explicitée au paragraphe suivant).

Cette expérience met en évidence la succession de deux transitions de mouillage induites par la pression [28], tout à fait similaire à la succession de deux transitions induites par la température observée dans le cas du mouillage de l'hexane sur l'eau salée [16]. Le comportement de mouillage sur l'eau d'un mélange d'alcanes de composition variable en fonction de la pression est donc le même que celui d'un alcane pur en fonction de la température.

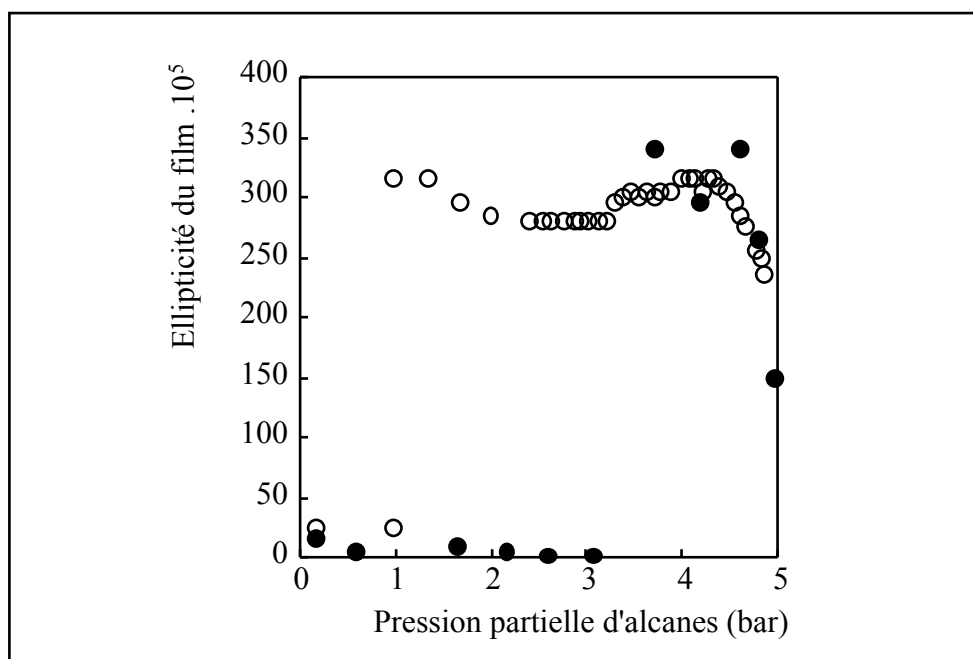


Figure (IV.7) : évolution de l'ellipticité du film d'alcanes en fonction de la pression partielle d'alcanes lors d'une montée (cercles pleins) et d'une descente (cercles vides) en pression.

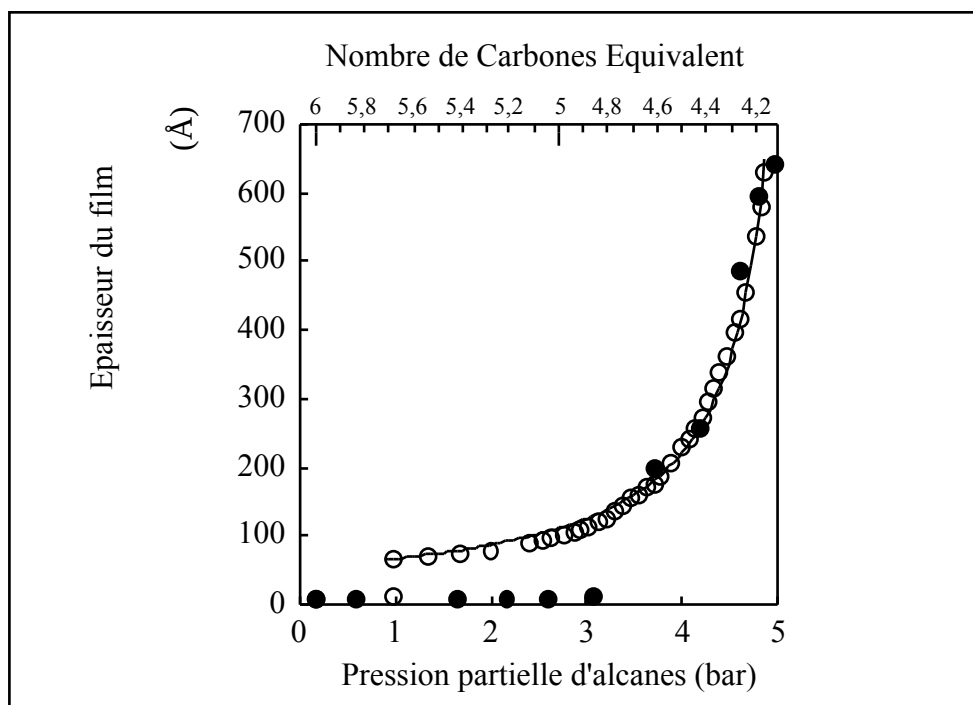


Figure (IV.8) : évolution de l'épaisseur du film d'alcanes en fonction de la pression partielle d'alcanes lors d'une montée (cercles pleins) et d'une descente (cercles vides) en pression ; la courbe en trait plein est une régression, suivant la méthode des moindres carrés, des points expérimentaux correspondants à un film mésoscopique selon l'équation (IV.5).

La première transition de mouillage observée sur la figure (IV.8), de l'état de mouillage partiel à l'état de mouillage complet frustré, est une transition de mouillage du premier ordre car elle s'accompagne d'une discontinuité de l'épaisseur du film et présente une très large hystérésis. Chaque épaisseur de cette figure correspond à un état stationnaire pendant plus de trois jours. Lors de la descente en pression, le système reste dans l'état métastable de mouillage complet frustré jusqu'à une pression partielle d'alcanes de 1 bar. Nous avons effectivement vu au paragraphe (II.1.1.d) que la durée de vie d'un film épais métastable est extrêmement élevée. Sur la figure (IV.8), le cercle vide correspondant à un film microscopique, à la pression de 1 bar, a d'ailleurs été obtenu après perturbation mécanique du système. La transition de mouillage du premier ordre a lieu pour une pression partielle d'alcanes comprise entre 3,1 bar et 3,7 bar, soit une pression $P_{aw1} \approx 3,4 \pm 0,3$ bar.

La seconde transition, entre l'état de mouillage complet frustré et l'état de mouillage complet se manifeste par une divergence continue de l'épaisseur l du film lors de l'augmentation de la pression. Il s'agit donc bien d'une transition de mouillage critique. La divergence de l'épaisseur du film est parfaitement réversible lors de la diminution de pression. Nous verrons au chapitre V que la constante de Hamaker du système varie linéairement avec la pression. Si on note P_{aw2} la pression partielle d'alcanes pour laquelle la constante de Hamaker du système change de signe, alors P_{aw2} est aussi la pression de transition de mouillage critique du mélange d'alcanes (cf. paragraphe (II.2.3)), et l'on peut écrire, pour toute pression partielle P_a inférieure à P_{aw2} (cf. éq. (II.21)) :

$$l = \alpha(P_{aw2} - P_a)^{-1} \quad \text{Eq. (IV.5)}$$

où α est une constante. La courbe en trait continu sur la figure (IV.8) est une régression suivant les moindres carrés, selon l'équation (IV.5), des points expérimentaux correspondant à la croissance et à la décroissance continues du film de mouillage mésoscopique. Cette régression permet de déterminer la constante $\alpha \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$, et surtout la pression partielle d'alcanes de transition de mouillage critique : $P_{aw2} \approx 5,1 \pm 0,2$ bar.

IV.2.3 Extension du diagramme de phases de mouillage des alcanes purs aux mélanges d'alcanes

La variation de pression peut être interprétée en termes de variation de composition du mélange d'alcanes dans la mesure où la température et la pression sont les deux seules variables intensives indépendantes. La relation entre la pression et la composition du mélange binaire d'alcanes est donnée par l'équation d'état de Peng-Robinson [29]. Il s'agit d'une variante de l'équation d'état de van der Waals [30] qui décrit particulièrement bien les propriétés thermodynamiques des alcanes et des mélanges d'alcanes à la coexistence liquide/gaz. Nous étudierons plus précisément cette équation dans l'*Annexe* du chapitre V.

Connaissant, grâce à l'équation d'état de Peng-Robinson, les fractions molaires x_{propane} de propane et x_{hexane} d'hexane du mélange à chaque pression partielle d'alcanes P_a , il est aisé

de déterminer le Nombre de Carbones Equivalent du mélange, $N.C.E. = 3 x_{\text{propane}} + 6 x_{\text{hexane}}$. On trouve une dépendance strictement affine entre N.C.E. et P_a pour les mélanges de pression partielle d'alcane comprise entre 0,16 bar, pression de vapeur saturante de l'hexane à 20°C [27] qui règne dans la cellule avant l'injection de propane, et 6 bar. Une régression linéaire donne (P_a en bar) :

$$NCE = 6,06 - 0,39P_a \quad \text{Eq. (IV.6)}$$

Il est donc possible de convertir les pressions d'alcane des transitions de mouillage en Nombres de Carbones Equivalents de transitions de mouillage à 20°C. L'équation (IV.6) donne $N.C.E._{w1} \approx 4,7 \pm 0,15$ pour la transition de mouillage du premier ordre à 20°C et $N.C.E._{w2} \approx 4,1 \pm 0,10$ pour la transition de mouillage critique à 20°C. Ainsi, il est possible de réunir les expériences sur les alcanes purs et cette expérience sur un mélange d'alcane sur un même diagramme de phases de mouillage en fonction de la température et du nombre de carbones équivalent, représenté sur la figure (IV.9).

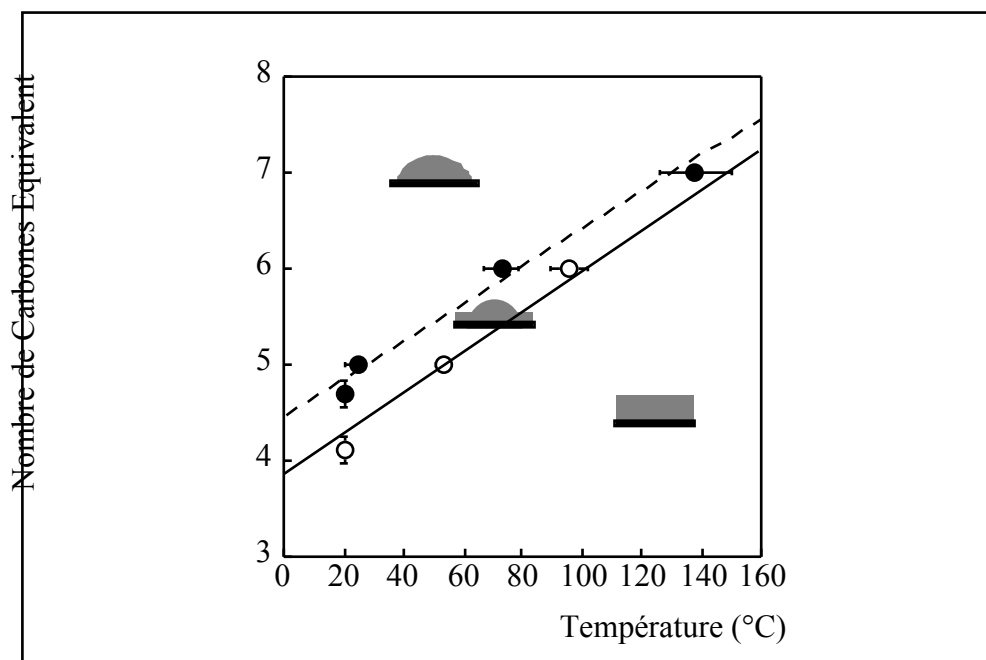


Figure (IV.9) : diagramme de phases expérimental de mouillage des alcanes et des mélanges d'alcane sur l'eau. Les symboles utilisés ont la même signification que dans le diagramme (IV.6).

La droite en trait pointillé sur la figure (IV.9) est la meilleure interpolation linéaire possible des quatre transitions de mouillage du premier ordre déterminées expérimentalement. La droite en trait plein est toujours la droite théorique de transitions de mouillage critique. Les deux points les plus à gauche du diagramme correspondent aux transitions de mouillage du mélange de propane et d'hexane induites par la pression. Les barres d'erreur sur ces deux points sont verticales car la température est maintenue précisément à 20°C dans le dispositif expérimental, et car l'incertitude expérimentale repose sur la détermination des pressions de transition, ou encore, de façon équivalente, sur celle des nombres de carbones équivalents de transition.

L'observation la plus importante concernant ce diagramme de phases est le fait que les deux points correspondant au mélange d'alcane soient cohérents avec le reste du diagramme, déjà représenté sur la figure (IV.6). Un autre moyen de s'assurer de la cohérence de ce diagramme réside dans le calcul de la constante de Hamaker (cf. chapitre V) du butane ($n_C=4$) sur l'eau. On trouve que cette constante de Hamaker s'annule pour une température d'environ 10°C, ce qui signifie que la température de transition de mouillage critique du butane a lieu vers 10°C. Ceci est cohérent avec le nombre de carbones équivalent de 4,1 du mélange d'alcane étudié ici, dont la transition de mouillage critique a lieu à 20°C.

Nous sommes donc en mesure de répondre à la question posée à la fin du paragraphe (IV.2.1.a) concernant la pertinence de l'utilisation de la notion de nombre de carbones équivalent pour l'étude du mouillage sur l'eau. Il a en effet été démontré que l'utilisation du concept de nombre de carbones équivalent était tout à fait légitime, tout au moins pour des mélanges d'alcane peu contrastés, c'est-à-dire dont les composants ont des nombres de carbones pas trop différents les uns des autres. En effet, s'il a été montré qu'un mélange de propane et d'hexane se comportait, du point de vue des propriétés de mouillage sur l'eau, comme un alcane pur de nombre de carbones donné par l'équation (IV.3), rien ne prouve qu'il en serait de même, par exemple, pour un mélange de méthane ($n_C=1$) et d'hexadécane ($n_C=16$).

Le diagramme de phases de mouillage (IV.9) est ainsi tout à fait général et peut être légitimement étendu à tous les mélanges d'alcane peu contrastés. Comme dans le cas du diagramme (IV.6), la particularité de ce diagramme de phases de mouillage est l'absence de point critique terminal, c'est-à-dire de point d'intersection entre les deux lignes de transitions de mouillage, dans le domaine de température étudié. Ce phénomène expérimental sera appuyé par des considérations théoriques mettant en œuvre les interactions à courte et à longue portée au cours des deux chapitres suivants.

IV.3 Etude du mouillage de l'octane sur l'eau « sucrée »

A priori, on s'attend à ce que l'effet de la dissolution de sucre (glucose) dans l'eau sur le comportement de mouillage de l'octane sur l'eau à 20°C soit similaire à l'effet de la dissolution de sel sur le mouillage de l'hexane [16] ou de l'heptane [14] sur l'eau. En effet, le glucose est une molécule très hydrophile et, comme le sel, n'est donc pas du tout soluble dans les alcanes. D'autre part, le glucose est très soluble dans l'eau et permet donc, si on en dissout suffisamment dans l'eau, d'atteindre des indices de réfraction assez élevés pour changer le signe de la constante de Hamaker de l'octane sur l'eau.

Pfohl et Riegler publient en 1999 [31] des résultats expérimentaux surprenants au sujet du mouillage de l'octane sur les solutions aqueuses de glucose [32]. A température constante (20°C), ils affirment observer, par ellipsométrie, en augmentant la concentration de glucose, la séquence de trois transitions de mouillage, les deux premières discontinues (entre un film de 0 Å et un film d'environ 30 Å, puis entre un film de 30 Å et un film d'environ 70 Å) et la troisième critique. La succession de deux transitions discontinues avant la transition de mouillage critique est en contradiction avec les divers résultats expérimentaux concernant le mouillage des alcanes sur l'eau (voir tout ce qui précède) ainsi qu'avec les descriptions théoriques des transitions de mouillage en présence d'interactions à courte et à longue portée [15,17]. Nous avons donc décidé de refaire l'étude du mouillage de l'octane sur les solutions de glucose et, ayant obtenu des résultats cohérents avec les expériences des paragraphes (IV.1) et (IV.2), nous avons publié un commentaire [33] sur l'article de Pfohl et Riegler [31].

IV.3.1 Etude expérimentale du mouillage de l'octane sur une solution aqueuse de glucose

Il s'agit de l'étude expérimentale du comportement de mouillage de l'octane sur une solution aqueuse de glucose en fonction de la concentration en glucose, à température constante de 20°C. Nous avons utilisé le même glucose que Pfohl et Riegler [31] (*Fluka*, pureté supérieure à 99,5 %) et le même octane (*Sigma*, pureté supérieure à 99 %), purifié selon la procédure expliquée au paragraphe (III.4.2.b).

L'ellipticité du film d'octane sur une solution aqueuse de glucose est obtenue par ellipsométrie, en retranchant les contributions de l'interface eau/octane (environ -30.10^{-5}) et octane/vapeur (environ 90.10^{-5}). La figure (IV.10) représente notre mesure de l'évolution de l'ellipticité du film d'octane (cercles pleins) sur une solution aqueuse en fonction de la concentration en glucose de la solution aqueuse ainsi que les mesures de Pfohl et Riegler, qui figurent dans la thèse de Pfohl [32] (cercles vides).

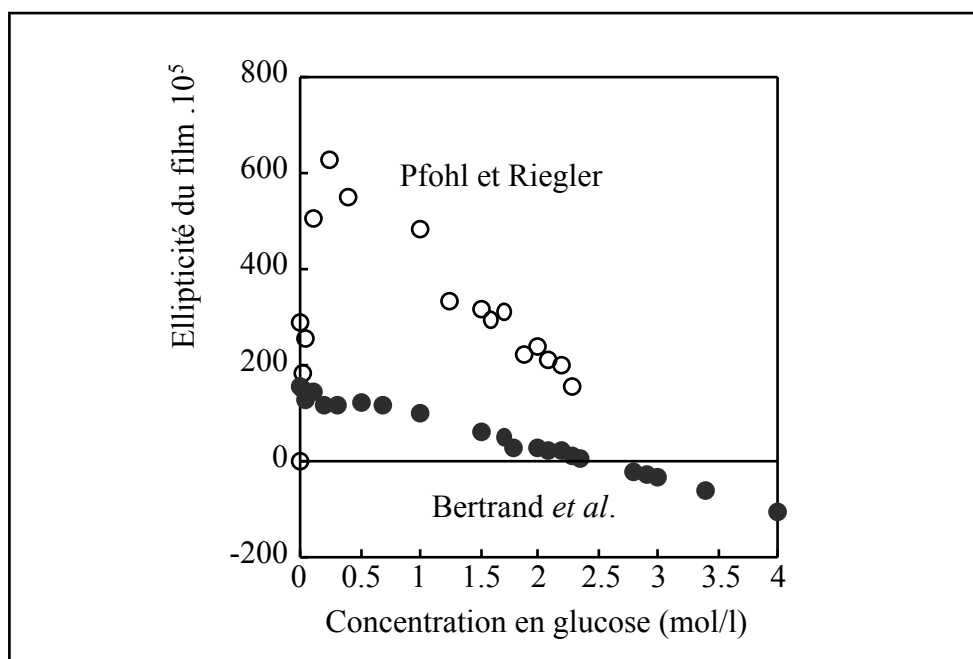


Figure (IV.10) : évolution de l'ellipticité du film d'octane sur une solution aqueuse de glucose en fonction de la concentration en glucose de cette solution (cercles pleins) et comparaison avec les mesures de Pfohl et Riegler [32] (cercles vides).

Nos mesures, bien que reproductibles, étant en contradiction avec celles de Pfohl et Riegler, nous avons décidé de vérifier qu'elles étaient indépendantes du montage expérimental employé. Le premier montage utilisé, identique à celui de Pfohl et Riegler [32] est décrit au paragraphe (III.1.4.a) et consiste à laisser, dans la cellule étanche en téflon, l'octane s'adsorber à la surface de la solution aqueuse à partir d'un réservoir adjacent d'octane à l'équilibre liquide/vapeur. Le second montage expérimental est aussi décrit au paragraphe (III.1.4.a) : l'expérience consiste à déposer directement dans la cellule étanche une goutte d'octane à la surface de la solution aqueuse et à attendre que l'épaisseur d'équilibre du film d'octane soit atteinte. Bien entendu, cette seconde façon de procéder nécessite un volume de goutte suffisamment grand pour que tout l'octane ne s'évapore pas dans le volume de la cellule mais aussi suffisamment petit pour que le réservoir d'alcane, formé entre les parois en téflon de la cellule et la surface d'eau, ne déborde pas (cf. paragraphe (III.1.4)). Ce second montage expérimental redonne exactement la même valeur d'ellipticité du film, à chaque concentration en glucose étudiée.

Les mesures de différence d'indice de réfraction, présentées au chapitre III, entre la solution aqueuse et l'octane, montrent que cette différence d'indice change de signe pour une concentration en glucose d'environ 2,5 mol/l. De ce fait, d'après la formule de Drude (Eq. (III.23)), l'ellipticité du film change de signe et est trop faible pour permettre une détermination fiable de l'épaisseur du film autour de cette concentration. C'est pourquoi nous n'avons effectué aucune mesure d'ellipticité entre 2,35 et 2,80 mol/l. On observe bien sur la figure (IV.10) un changement de signe de l'ellipticité du film (cercles pleins) dans ce domaine de concentrations.

A l'aide de la formule de Drude, cette ellipticité du film peut être traduite en épaisseur du film d'octane sur la solution aqueuse de glucose. L'évolution de l'épaisseur de film correspondante est représentée sur la figure (IV.11) en fonction de la concentration en glucose de la solution aqueuse (cercles pleins) et comparée à celle déterminée par Pfohl et Riegler [31,32].

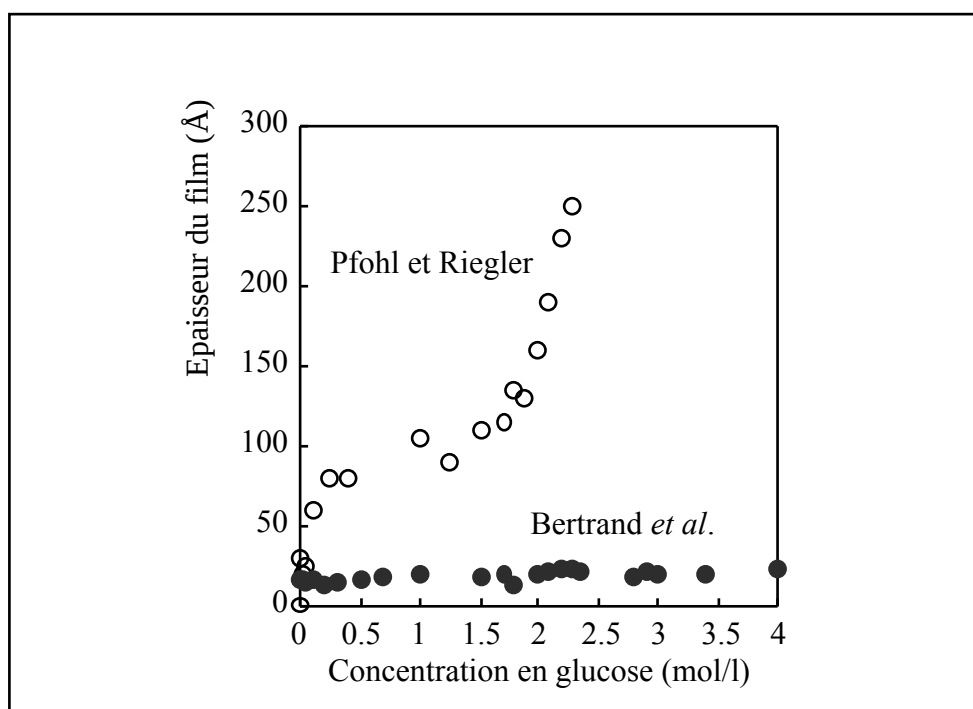


Figure (IV.11) : évolution de l'épaisseur du film d'octane sur une solution aqueuse de glucose en fonction de la concentration en glucose de cette solution (cercles pleins) et comparaison avec les résultats de Pfohl et Riegler [31] (cercles vides).

Notre résultat (cercles pleins) est très différent de celui de Pfohl et Riegler [31] : l'épaisseur du film d'octane sur une solution aqueuse de glucose à 20°C est microscopique, de l'ordre de 20 Å, quelle que soit la concentration en glucose de la solution aqueuse.

Nous n'observons donc aucune transition de mouillage : l'état d'équilibre de mouillage de l'octane sur les solutions aqueuses de glucose à 20°C est l'état de mouillage partiel.

Nous avons néanmoins cherché une éventuelle transition de mouillage de l'octane sur l'eau à des concentrations en glucose encore plus grandes. La limite de solubilité du glucose dans l'eau à 20°C est d'environ 4,25 mol/l [27], mais, cette solubilité étant croissante avec la température, il est possible de préparer une solution de glucose de concentration 4,5 mol/l à environ 70°C et de la refroidir à 20°C sans que le glucose ne précipite. Une fois la température stable à 20°C, il est possible de maintenir cette solution sursaturée de glucose pendant environ dix heures, temps au-delà duquel le glucose en excès précipite inévitablement. Une mesure ellipsométrique avec cette solution de glucose hors d'équilibre aboutit aussi à une épaisseur d'environ 20 Å. Nous n'observons donc, à 20°C, aucune transition de mouillage de l'octane sur une solution aqueuse de glucose en fonction de la

concentration en glucose de la solution, et ce même légèrement au-delà de la limite de solubilité du glucose dans l'eau à 20°C.

Ces résultats expérimentaux sont en contradiction avec ceux de Pfohl et Riegler [31] sur le même système et méritent donc un examen détaillé [33].

IV.3.2 Interprétation des résultats expérimentaux

Nous avons vu au paragraphe (IV.1.4) que la détermination expérimentale du coefficient d'étalement à l'équilibre ne permettait pas de distinguer les états de mouillage complet et complet frustré. Par contre, elle permet en général de distinguer l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet (frustré ou pas). En effet, le coefficient d'étalement à l'équilibre S_{eq} est strictement négatif dans l'état de mouillage partiel et nul (respectivement trop petit pour être distingué de zéro expérimentalement) dans le cas du mouillage complet (respectivement complet frustré).

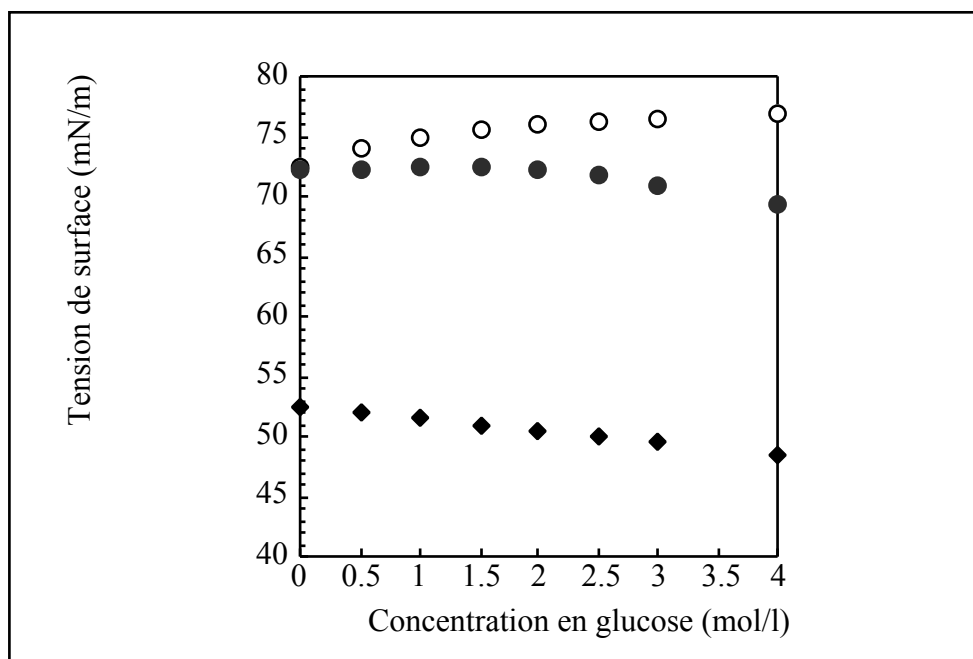


Figure (IV.12) : évolution des tensions de surface eau/air (cercles vides), eau/air saturé en vapeur d'octane (cercles pleins) et eau/octane (losanges) en fonction de la concentration en glucose dans l'eau.

Dans le but de déterminer expérimentalement ce coefficient d'étalement à l'équilibre, nous avons mesuré les tensions de surface entre les trois phases en équilibre à 20°C en fonction de la concentration en glucose de la phase aqueuse. La tension superficielle de

l'octane à 20°C, indépendante de la concentration en glucose de la phase aqueuse a été déterminée par la méthode du poids de la goutte, décrite au paragraphe (III.3.1). Le résultat obtenu est de $22,2 \pm 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$. L'évolution de la tension interfaciale entre l'octane et la phase aqueuse en fonction de la concentration en glucose, mesurée avec la même technique, est représentée (losanges) sur la figure (IV.12).

Enfin, la troisième tension de surface, entre la solution aqueuse et l'air saturé en vapeur d'octane a été mesurée (figure (IV.12)) par David Segal à l'Université de Hull (Royaume-Uni). La méthode de l'anneau de du Noüy, utilisée pour cette série de mesures, est explicitée au paragraphe (III.3.2). La vapeur saturante d'octane a été obtenue grâce à un réservoir d'octane liquide placé dans la même enceinte étanche que la solution aqueuse. Il faut noter que, bien que trop petites pour être représentées sur la figure (IV.12), les barres d'erreur de ces mesures augmentent à partir des grandes concentrations en glucose (3 mol/l) car les solutions correspondantes sont très visqueuses, ce qui rend la mesure moins précise.

Pour démontrer l'importance de déterminer cette dernière tension de surface en présence de vapeur saturante d'octane, nous avons également mesuré la tension superficielle de la solution aqueuse de glucose sans vapeur d'octane. Ces mesures, effectuées à l'aide de la méthode du poids de goutte, sont également représentées (cercles vides) sur la figure (IV.12). On remarque une nette différence entre les mesures avec ou sans vapeur saturante d'octane.

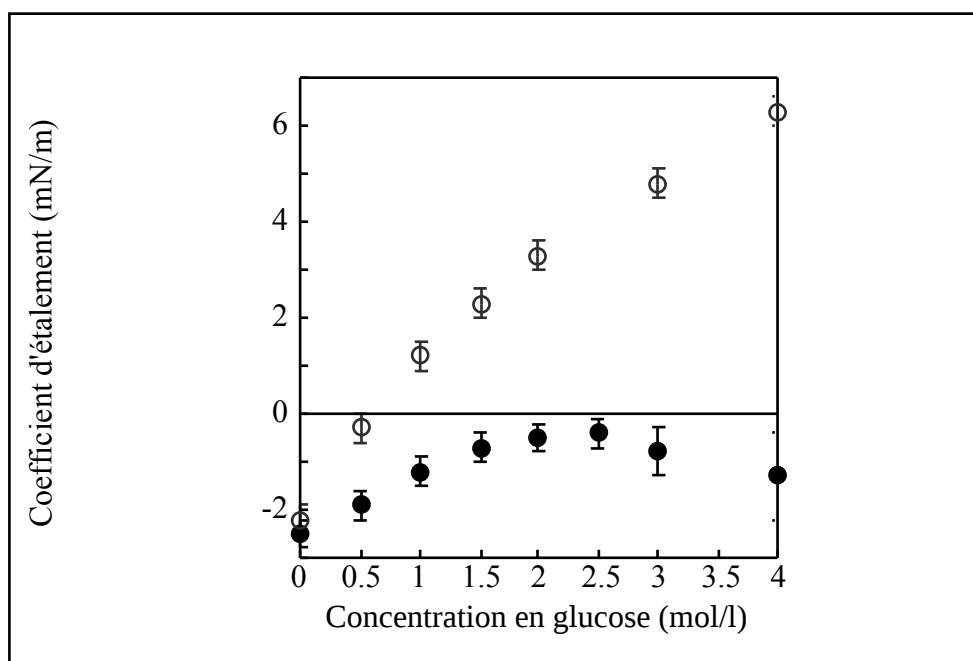


Figure (IV.13) : évolution du coefficient d'étalement à l'équilibre (cercles pleins) et du coefficient d'étalement initial (cercles vides) en fonction de la concentration en glucose de la solution aqueuse.

L'utilisation de la tension de surface de la phase aqueuse sans vapeur d'octane conduit à la détermination du coefficient d'étalement initial, déjà évoqué au paragraphe (I.1.2), et représenté (cercles vides) sur la figure (IV.13). Ce paramètre n'est pas une grandeur d'équilibre et ne préfigure en rien l'état de mouillage d'équilibre du système étudié [34]. Il est

utilisé pour étudier la dynamique du mouillage [4,35,36]. Par contre, lors de l'étude de l'état de mouillage d'équilibre d'un système composé de trois phases, la grandeur thermodynamique pertinente est le coefficient d'étalement à l'équilibre [34], également représenté (cercles pleins) sur la figure (IV.13).

Le coefficient d'étalement à l'équilibre, déterminé expérimentalement en fonction de la concentration en glucose, est strictement négatif sur tout le domaine de concentrations considéré (de 0 à 4 mol/l). Cela signifie que l'état d'équilibre est l'état de mouillage partiel de l'octane sur les solutions aqueuses de glucose et qu'aucun phénomène particulier n'a lieu à la concentration d'annulation de la constante de Hamaker (2,3 mol/l environ). Il s'agit donc de la confirmation des résultats que nous avons obtenus précédemment par ellipsométrie : il est impossible d'observer la moindre transition de mouillage en fonction de la concentration en glucose dans le cas de l'octane sur les solutions de glucose à 20°C.

Dans leur article [31], Pfohl et Riegler justifient eux aussi leurs observations ellipsométriques de transitions de mouillage par le changement de signe du coefficient d'étalement. Le problème est qu'ils n'utilisent pas le coefficient d'étalement à l'équilibre, mais le coefficient d'étalement initial. Nous avons retrouvé la même évolution que ces auteurs de ce coefficient initial (cercles vides de la figure (IV.13)), mais, comme nous venons de l'expliquer, cette grandeur hors d'équilibre n'a aucune incidence sur l'état de mouillage à l'équilibre entre les trois phases en présence.

Il semble donc que les mesures ellipsométriques de Pfohl et Riegler [31] soient fausses. Les ellipticités anormalement élevées observées par ces auteurs (cercles vides de la figure (IV.10)) pourraient être dues, soit à des traces d'impuretés présentes dans leur dispositif de mesure, soit à une légère biréfringence du verre constituant la paroi du dispositif [32]. En effet, une ellipticité trop élevée, quelle qu'en soit la raison, se traduit via la formule de Drude (Eq. (III.23)) par une épaisseur qui diverge lorsque la différence d'indice entre les phases aqueuse et huileuse s'annule (c'est-à-dire pour une concentration d'environ 2,5 mol.l⁻¹ de glucose).

IV.4 Conclusion sur l'étude expérimentale du mouillage des alcanes sur l'eau

Nous avons, au cours de ce chapitre, construit un diagramme de phases global indiquant l'état de mouillage d'équilibre d'un alcane ou d'un mélange d'alcane sur l'eau en fonction de la température et du nombre de carbones équivalent du mélange d'alcane considéré (Figure (IV.9)). La généralisation de ce diagramme de phases des alcanes aux mélanges d'alcane a été effectuée à l'aide de l'étude expérimentale d'un mélange de propane et d'hexane et de la mise en évidence d'une succession de deux transitions de mouillage induites par une variation de pression.

La caractéristique essentielle de ce diagramme de phases de mouillage des alcanes sur l'eau réside dans l'absence de point critique terminal, c'est-à-dire dans le fait que les droites de transitions de mouillage du premier ordre et de transitions de mouillage critiques ne se rencontrent pas dans le domaine expérimental étudié.

Nous allons voir, au cours des deux prochains chapitres, que ces résultats expérimentaux sont très bien décrits, de façon quantitative, par la théorie DLP des interactions de van der Waals (chapitre V) en ce qui concerne les transitions de mouillage critique, et par la théorie de Cahn (chapitre VI) pour les transitions de mouillage du premier ordre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Ragil, *"Mouillage critique des alcanes sur l'eau"*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, Oct. 1996.
- [2] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J.O. Indekeu and D. Bonn, Phys. Rev. Lett. 77, 1532 (1996).
- [3] K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta, J. Indekeu, F. Kalaydjian and J. Meunier, J. Petrol. Sci. Eng. 20, 177 (1998).
- [4] P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. 57, 827 (1985).
- [5] G.J. Hirasaki, J. Adhesion Sci. Technol. 7, 285 (1993).
- [6] F. Hauxwell and R.H. Ottewill, J. Colloid Interface Sci. 34, 473 (1970).
- [7] Y.H. Mori, N. Tsui and M. Kiyomiya, J. Chem. Eng. Data 29, 407 (1984).
- [8] T. Takii and Y.H. Mori, J. Colloid Interface Sci. 161, 31 (1993).
- [9] S. Akatsuka, H. Yoshigiwa and Y.H. Mori, J. Colloid Interface Sci. 172, 335 (1995).
- [10] P. Richmond, B.W. Ninham, R.H. Ottewill, J. Colloid Interface Sci. 45, 69 (1973).
- [11] M.J. Blunt, D.H. Fenwick and D. Zhou, Soc. Pet. Eng. 27816, 371 (1994).
- [12] C. Jho, D. Nealon, S. Shogbola and A. King, J. Colloid Interface Sci. 65, 141 (1978).
- [13] C. Del Cerro and G.J. Jameson, J. Colloid Interface Sci. 78, 362 (1980).
- [14] E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J.O. Indekeu, D. Bonn and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 85, 1282 (2000).
- [15] J.O. Indekeu, K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta and J. Meunier, J. Stat. Phys. 95, 1009 (1999).
- [16] N. Shahidzadeh, D. Bonn, K. Ragil, D. Broseta and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 80, 3992 (1998).
- [17] C. Ebner, W.F. Saam and A.K. Sen, Phys. Rev. B 32, 1558 (1985).
- [18] J.O. Indekeu and J.M.J. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett. 75, 1618 (1995).
- [19] W.F. Saam and V.B. Shenoy, J. Low Temp. Phys. 101, 225 (1995).
- [20] K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta and J. Meunier, J. Chem. Phys. 105, 5160 (1996).
- [21] J.E. Rutledge and P. Taborek, Phys. Rev. Lett. 69, 937 (1992).
- [22] D. Bonn, H. Kellay and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 73, 3560 (1994).
- [23] D. Bonn and J.O. Indekeu, Phys. Rev. Lett. 74, 3844 (1995).
- [24] P. Papon, J. Leblond, in : *"Thermodynamique des états de la matière"*, (Hermann, Paris, 1990).
- [25] J.L. Cayias, R.S. Schechter and W.H. Wade, Soc. Petrol. Eng. J. December, 351 (1976).
- [26] R. Cossé, in : *"Le gisement"*, (Technip, Paris, 1988).
- [27] R.C. Weast (Ed.), in : *"CRC Handbook of Chemistry and Physics"*, 66th edition (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985-86).
- [28] E. Bertrand, D. Bonn, D. Broseta and J. Meunier, J. Petrol. Sci. Eng. 24, 221 (1999).
- [29] D.Y. Peng and D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 15, 59 (1976).
- [30] J.D. van der Waals, Z. Physik. Chem. 13, 657 (1894).
- [31] T. Pfohl and H. Riegler, Phys. Rev. Lett. 82, 783 (1999).
- [32] T. Pfohl, *"Benetzen Alkane hydrophile Oberflächen flüssiger und fester Substrate ?"*, Doktor der Naturwissenschaften Dissertation, Universität Postdam, Mars 1998.
- [33] E. Bertrand, D. Bonn, J. Meunier and D. Segal, commentaire à paraître dans Phys. Rev. Lett.
- [34] J.O. Indekeu, Acta Physica Polonica B 26, 1065 (1995).
- [35] A.M. Cazabat, in : *"Liquids at interfaces"*, Les Houches, Session XLVIII, 1988, ed. J. Charvolin, J.F. Joanny and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [36] L. Leger and J.F. Joanny, Rep. Prog. Phys. 55, 431 (1992).

V LA THEORIE D.L.P. DES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

La grande majorité des systèmes susceptibles de présenter des transitions de mouillage sont le siège d'interactions de van der Waals entre molécules. Ces interactions sont à décroissance algébrique avec la distance intermoléculaire et sont de ce fait qualifiées d'**interactions à longue portée** (cf. (I.3.1)). Dans le cas d'un film de mouillage, délimité par deux interfaces, l'intégration de l'ensemble des interactions de van der Waals entre molécules des trois phases en présence entraîne une interaction effective entre les deux interfaces.

Nous avons vu, théoriquement au chapitre II et expérimentalement au chapitre IV que l'interaction de van der Waals effective entre interfaces avait une influence fondamentale sur l'existence et la nature des transitions de mouillage. Il est donc absolument indispensable, pour étudier théoriquement les transitions de mouillage et interpréter nos résultats expérimentaux (chapitres IV et VII) de savoir calculer l'interaction entre surfaces qui résulte des interactions intermoléculaires de van der Waals.

Historiquement, Bradley (1932), Derjaguin (1934), de Boer (1936), et Hamaker (1937) sont les premiers à s'être penchés sur le problème théorique qui consiste à calculer l'interaction effective entre deux corps macroscopiques séparés par le vide à partir des interactions moléculaires de van der Waals [1-4]. Cette première approche repose sur le **principe d'additivité** des interactions de van der Waals et néglige l'« effet de retard » des interactions moléculaires de London (cf. paragraphe (I.3.2.c)).

Après avoir analysé les limites de cette approche au paragraphe (V.1), nous étudierons, au paragraphe (V.2) les résultats de la théorie de Dzyaloshinskii, Lishitz et Pitaevskii [5,6], ou **théorie DLP**. Cette théorie, exposée par Lifshitz en 1955 et généralisée en 1961 par les trois auteurs précédents, ne repose sur aucun principe d'additivité des interactions, car elle ignore la structure moléculaire des corps macroscopiques et les traite comme des milieux continus.

Nous présenterons au paragraphe (V.3) l'approximation utilisée par Israelachvili [7] pour simplifier le calcul DLP complet. Nous appliquerons enfin, au paragraphe (V.4), la théorie DLP au cas particulier, étudié expérimentalement aux chapitres IV et VII, du mouillage des alcanes sur l'eau. A cette occasion, nous examinerons aussi la validité de l'approximation présentée au paragraphe (V.3).

V.1 Limites du principe d'additivité des interactions de van der Waals

Les trois différents types d'interactions de van der Waals ont été définis au paragraphe (I.3.2). Il s'agit des interactions entre deux molécules polaires (interactions de Keesom [8]), entre une molécule polaire et une molécule apolaire (interactions de Debye [9]), et entre deux molécules apolaires (interactions de London [10,11]). Ces trois types d'interactions sont attractifs et ont le même comportement en $1/r^6$, où r est la distance intermoléculaire. L'énergie libre d'interaction de van der Waals entre deux molécules (i) et (j) distantes de r peut donc s'écrire :

$$u(r) = -\frac{c_{ij}}{r^6} \quad \text{Eq. (V.1)}$$

où la constante c_{ij} , définie par l'équation (I.18) regroupe les interactions de Keesom (k_{ij}), de Debye (d_{ij}) et de London (λ_{ij}) :

$$c_{ij} = k_{ij} + d_{ij} + \lambda_{ij} \quad \text{Eq. (V.2)}$$

En 1937, pour comprendre l'origine de l'attraction entre particules colloïdales, responsable de la floculation des systèmes colloïdaux, Hamaker étudie le cas de deux particules macroscopiques sphériques interagissant à travers le vide [4]. Il s'intéresse en fait à deux particules (respectivement 1 et 2) composées de molécules apolaires (respectivement (1) et (2)). L'interaction de van der Waals entre une molécule (1) et une molécule (2) se limite donc à une interaction de London. La constante de l'équation (V.1) se réduit ainsi à λ_{12} .

Pour mener à bien ce calcul, Hamaker utilise explicitement le principe d'additivité des interactions de London. Ce principe affirme que la présence de molécules voisines n'a aucune influence sur l'interaction de London entre deux molécules. Or, la polarisabilité d'une molécule (définie au paragraphe (I.3.2.b)) dépend de son environnement [7]. En outre, le champ électrique créé par une première molécule atteint une seconde molécule non seulement par propagation directe mais aussi par l'intermédiaire de « réflexions » sur les autres molécules, qui sont elles aussi polarisées par le champ émanant de la première molécule [7]. Le principe d'additivité des interactions de van der Waals-London est donc fondamentalement faux, même s'il s'avère être une bonne approximation dans les milieux de faible densité. Conscient de ce problème, Hamaker précise bien que ses résultats ne sont valables qu'en première approximation [4].

Utilisant néanmoins ce principe d'additivité, Hamaker obtient, en intégrant l'ensemble des interactions entre molécules des deux particules macroscopiques, l'expression suivante pour l'énergie libre E d'interaction entre deux particules sphériques dans le vide :

$$E = -WH \quad \text{Eq. (V.3)}$$

où H est une fonction des paramètres géométriques du système (diamètres des particules et distance entre les deux particules) exclusivement et où W est une constante introduite par Hamaker [4] et qui porte aujourd'hui le nom de **constante de Hamaker**. Cette constante s'exprime simplement en fonction des densités moléculaires ρ_1 de la particule 1 et ρ_2 de la particule 2, et de la constante d'interaction de London λ_{12} entre une molécule (1) et une molécule (2) [4] :

$$W = \pi^2 \rho_1 \rho_2 \lambda_{12} \quad \text{Eq. (V.4)}$$

Dans le même article [4], Hamaker utilise la même méthode pour exprimer l'énergie libre d'interaction par unité de surface $V(l)$ entre deux milieux semi-infinis 1 et 2 séparés par une épaisseur l de vide. Ce potentiel effectif d'interaction entre deux interfaces est donné par l'équation (I.20) :

$$V(l) = -\frac{W}{12\pi l^2} \quad \text{Eq. (V.5)}$$

où la constante de Hamaker W est toujours définie par l'équation (V.4) ci-dessus.

En termes de pression de disjonction, définie par l'équation (I.19), cela correspond à :

$$\Pi(l) = -\frac{W}{6\pi l^3} \quad \text{Eq. (V.6)}$$

Dans le cadre du principe d'additivité des interactions de van der Waals, Hamaker montre que l'équation (V.5) peut être étendue au cas de deux milieux 1 et 2 séparés par un milieu 3 autre que le vide [4]. Il suffit pour cela de remplacer l'équation (V.4) par sa forme plus générale :

$$W = \pi^2 (\rho_1 \rho_2 \lambda_{12} + \rho_1^2 \lambda_{33} - \rho_1 \rho_3 \lambda_{13} - \rho_2 \rho_3 \lambda_{23}) \quad \text{Eq. (V.7)}$$

où ρ_3 est la densité moléculaire du milieu 3 [4].

Puisque les interactions de Keesom et de Debye (cf. paragraphe (I.3.2)) sont dues à des corrélations d'orientation entre dipôles, elles ne sont jamais additives, même dans un milieu de faible densité. Si l'on tient tout de même à étendre les calculs de Hamaker pour les interactions de London à l'ensemble des interactions de van der Waals, on peut utiliser ce principe d'additivité comme approximation et remplacer, dans les formules précédentes, les λ_{ij} par des c_{ij} . L'analogue de l'équation (V.7) devient alors l'équation (I.21) présentée au premier chapitre, qui n'est qu'une approximation. Plus la part des interactions de Keesom et de Debye par rapport à l'ensemble des interactions de van der Waals du système considéré est élevée, moins cette approximation est justifiée [4].

Outre les problèmes déjà évoqués d'utilisation d'un principe non fondé d'additivité des interactions, l'approche de Hamaker néglige une propriété importante des interactions de London : l'**effet de retard** (cf. paragraphe (I.3.2.c)) [7]. En effet, l'interaction de London est une interaction entre deux dipôles induits transitoires qui fluctuent avec une période du même ordre de grandeur que le temps de propagation du champ électrique dès que la distance entre les deux dipôles induits excède une centaine d'Ångströms. Casimir et Polder ont étudié, dans

le cadre de l'électrodynamique quantique, l'influence de cet effet de retard sur la forme du potentiel d'interaction de London [12]. Ils trouvent que, si la dépendance en r (distance intermoléculaire) du potentiel d'interaction de London est bien en $1/r^6$ (cf. Eq. (I.16)) dans la limite des faibles distances (typiquement $r < 100 \text{ \AA}$), elle est par contre en $1/r^7$ dans la limite des grandes distances (typiquement $r > 1000 \text{ \AA}$), et passe progressivement d'un comportement à l'autre lorsque la distance intermoléculaire augmente [12]. Dans le cadre de l'utilisation du principe d'additivité, cela se traduit par le passage d'un potentiel interfacial en $1/l^2$ à un potentiel en $1/l^3$.

Bien qu'elle permette d'obtenir les bons ordres de grandeur pour l'énergie libre d'interaction entre interfaces, l'approche de Hamaker ne peut en aucun cas être considérée comme une théorie exacte [7]. Ce n'est qu'en 1955 que Lifshitz propose une théorie complète des interactions de van der Waals entre corps macroscopiques, dans le vide [5]. Cette théorie est fondée sur l'étude des fluctuations du champ électromagnétique dans le cadre de la théorie des champs, et ne repose que sur une seule approximation : les interfaces y sont supposées infiniment minces. La théorie de Lifshitz s'affranchit du problème de la non-additivité des interactions de van der Waals car elle ignore la structure moléculaire de la matière et traite les corps macroscopiques comme des milieux continus, décrits par leurs propriétés volumiques, notamment leur constante diélectrique [5]. Puisque cette théorie repose sur les équations exactes du champ électromagnétique, elle tient compte automatiquement des effets de retard des interactions de London [5,6].

En 1961, Dzyaloshinskii, Lifshitz, et Pitaevskii étendent la théorie de Lifshitz au cas général de deux milieux semi-infinis séparés par un troisième milieu matériel, à l'aide de la théorie quantique des champs [6]. C'est cette « théorie générale des forces de van der Waals » (titre de la référence [6]) que nous allons étudier au paragraphe suivant.

V.2 La théorie de Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii

V.2.1 La théorie DLP

a) La formule générale

La théorie DLP est une approche du problème de l'interaction entre deux corps macroscopiques complètement différente de l'approche « microscopique » de Hamaker. Considérant les corps en interaction comme des milieux continus séparés par des interfaces d'épaisseur nulle, la théorie DLP ne s'intéresse qu'aux distances (entre corps) supérieures aux dimensions moléculaires [5,6]. Les dipôles fluctuant au sein des corps macroscopiques interagissent à travers un champ électromagnétique fluctuant. En utilisant la théorie quantique

des champs [13] et la technique des diagrammes de Feynman [6], Dzyaloshinskii, Lifshitz et Pitaevskii établissent une formule générale exacte pour la pression de disjonction due aux interactions de van der Waals $\Pi_{vdW}(l)$, qui s'exerce entre deux milieux semi-infinis (notés 1 et 2) séparés par une couche d'épaisseur l (supérieure à la taille des molécules) d'un troisième milieu (noté 3) [6] :

$$\Pi_{vdW}(l) = -\frac{k_B T}{\pi c^3} \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_3^{3/2} \zeta_n^3 \int_0^{\infty} p^2 \{I_1(l, p\zeta_n) + I_2(l, p\zeta_n)\} dp \quad \text{Eq. (V.8)}$$

avec
$$I_1(l, p\zeta_n) = \left(\frac{1}{\Delta_1(p) \Delta_2(p)} \exp\left(\frac{2p\zeta_n}{c} l \sqrt{\epsilon_3}\right) - 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq. (V.9)}$$

$$I_2(l, p\zeta_n) = \left(\frac{1}{\Delta_{13}(p) \Delta_{23}(p)} \exp\left(\frac{2p\zeta_n}{c} l \sqrt{\epsilon_3}\right) - 1 \right)^{-1} \quad \text{Eq. (V.10)}$$

$$\Delta_j(p) = \frac{s_j - p}{s_j + p} \quad \text{Eq. (V.11)}$$

$$\Delta_{jk}(p) = \frac{s_j - p\epsilon_j/\epsilon_k}{s_j + p\epsilon_j/\epsilon_k} \quad \text{Eq. (V.12)}$$

$$s_j = \sqrt{\epsilon_j/\epsilon_3 - 1 + p^2} \quad \text{Eq. (V.13)}$$

et
$$\zeta_n = 2\pi n k_B T / \hbar \quad \text{Eq. (V.14)}$$

où les indices j et k peuvent prendre les valeurs 1, 2 et 3, l'indice n est un entier naturel, et p est une variable réelle d'intégration. T est la température absolue, $k_B = 1,381.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$ est la constante de Planck, $\hbar = h / 2\pi$ est la constante réduite de Planck, et $c = 2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ est la vitesse de la lumière dans le vide. Le « prime » sur le signe de somme signifie que le premier terme ($n = 0$) de cette somme est divisé par deux. Par définition (I.19) de la pression de disjonction, une valeur positive de la pression Π_{vdW} correspond à une répulsion entre interfaces et une valeur négative à une attraction. Enfin, la notation ϵ_j est utilisée pour la valeur $\epsilon_j(i\zeta_n)$ de la constante diélectrique complexe ϵ_j du milieu j pour un argument imaginaire pur $i\zeta_n$. Nous allons voir, au paragraphe suivant, que cette grandeur $\epsilon_j(i\zeta_n)$ n'est pas qu'un objet mathématique formel, et peut être reliée aux propriétés physiques du milieu j .

b) La constante diélectrique complexe

La **pulsation** ω (en rad.s^{-1}) d'une onde électromagnétique est liée à sa fréquence ν (en s^{-1}) par la relation de proportionnalité : $\omega = 2\pi\nu$. La pulsation est donc une grandeur physique réelle positive.

La **constante diélectrique complexe** $\varepsilon(\omega)$ d'un milieu continu est une fonction complexe, que l'on peut écrire :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad \text{Eq. (V.15)}$$

La constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ pour une pulsation réelle positive donnée ω est la réponse linéaire du milieu, en termes de déplacement électrique, à un champ électromagnétique oscillant à cette pulsation ω . Elle contient toutes les informations sur les relaxations de translation, de rotation, de vibration et sur les relaxations électroniques des molécules du milieu considéré [14]. La partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ est toujours positive et représente l'absorption du milieu, c'est-à-dire la dissipation d'énergie d'une onde électromagnétique qui se propage dans le milieu à la pulsation ω [6]. La représentation graphique de $\varepsilon''(\omega)$ en fonction de la pulsation ω est appelée **spectre d'absorption** du milieu. La partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ mesure les propriétés de transmission du milieu et sa représentation graphique en fonction de la pulsation ω est appelée **spectre de transmission** du milieu.

Les fonctions $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ ne sont pas indépendantes. Elles sont liées par les deux relations mathématiques de **Kramers-Kronig** (1927), obtenues à partir de la théorie de la réponse linéaire [15]. La relation de Kramers-Kronig qui donne $\varepsilon'(\omega)$, pour ω réel positif, en fonction de l'ensemble du spectre d'absorption $\varepsilon''(\omega)$ est la suivante :

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\varepsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad \text{Eq. (V.16)}$$

Il convient de noter que l'intégrale précédente n'est pas une intégrale ordinaire. Il s'agit d'une « intégrale de valeur principale » [15], ce qui signifie que la discontinuité en ω de la fonction à intégrer est contournée lors de l'intégration. Le symbole $\int_0^{\infty} dx$, utilisé pour alléger l'équation (V.16), devrait en toute rigueur être remplacé par $\lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_0^{\omega-\delta} dx + \int_{\omega+\delta}^{\infty} dx \right)$ [16].

Formellement, on peut étendre le domaine de définition de la fonction $\varepsilon(\omega)$ aux nombres complexes, et notamment aux imaginaires purs. La définition, dans la théorie de la réponse linéaire [15], de la constante diélectrique complexe pour une variable ω complexe donnée, entraîne la relation [15] :

$$\varepsilon(-\omega^*) = \varepsilon^*(\omega) \quad \text{Eq. (V.17)}$$

où l'étoile en exposant symbolise le complexe conjugué.

Ainsi, si la variable complexe ω est un imaginaire pur $i\zeta$ (ζ étant un réel positif), on a la relation $\varepsilon(i\zeta) = \varepsilon^*(i\zeta)$, ce qui signifie que la grandeur $\varepsilon(i\zeta)$, utilisée dans la formule générale (V.8) de la théorie DLP, est bien un nombre réel. Cependant, la variable complexe $i\zeta$ étant purement formelle, $\varepsilon(i\zeta)$ n'a pas de signification physique directe [16]. Sa signification n'apparaît qu'indirectement, à travers une relation de type « Kramers-Kronig », établie par Landau et Lifshitz [15], qui la lie au spectre d'absorption du milieu considéré :

$$\varepsilon(i\zeta) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x\varepsilon''(x)}{x^2 + \zeta^2} dx \quad \text{Eq. (V.18)}$$

La fonction $\varepsilon(i\zeta)$ de la variable réelle positive ζ est donc entièrement déterminée lorsque le spectre d'absorption complet est connu. De plus, la fonction ε'' étant positive, la formule (V.18) implique que $\varepsilon(i\zeta)$ est une fonction réelle positive monotone de la variable réelle positive ζ , décroissant de la valeur de la **constante diélectrique statique** $\varepsilon(0) = \varepsilon'(0)$ pour $\zeta = 0$ à la valeur 1 lorsque ζ tend vers l'infini [6].

En comparant les équations (V.16) et (V.18), on voit que les fonctions $\varepsilon(i\zeta)$ et $\varepsilon'(\omega)$ se ressemblent beaucoup. L'allure du spectre d'absorption ainsi que celle des deux fonctions précédentes sont représentées sur la figure (V.1) [16].

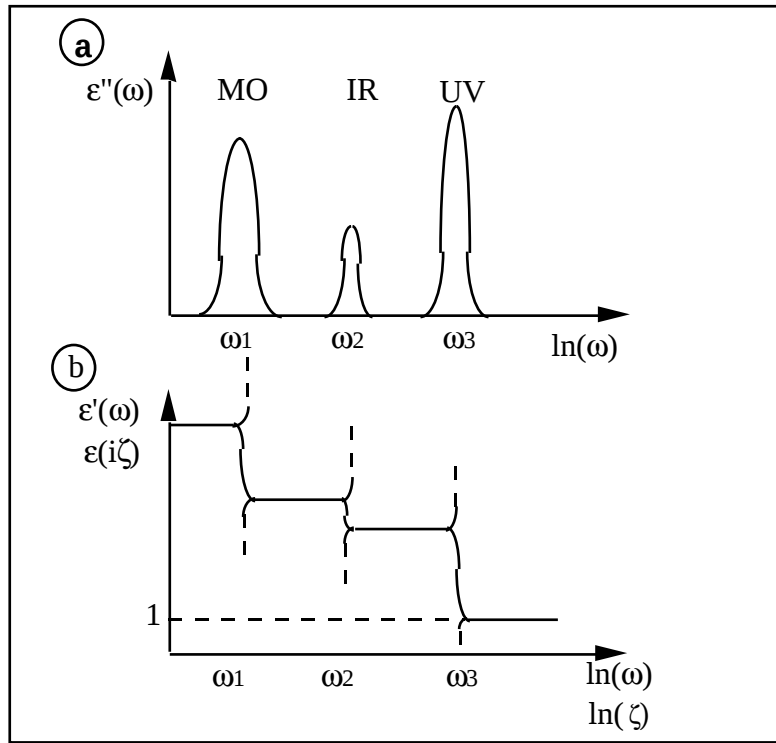


Figure (V.1) : allure de l'évolution des fonctions $\varepsilon''(\omega)$ (fig. a), $\varepsilon'(\omega)$ (traits pointillés, fig. b), et $\varepsilon(i\zeta)$ (trait plein, fig. b) en fonction de la pulsation ω ou ζ , en échelles semi-logarithmiques ; les abréviations MO, IR et UV désignent respectivement les domaines de fréquences micro-ondes, infrarouges, et ultraviolettes ; les pulsations ω_i ($i=1,2,3$) correspondent à des fréquences d'absorption.

Il apparaît clairement sur la figure (V.1) que les fonctions $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon(i\zeta)$ sont confondues (et quasiment constantes) sur les domaines de fréquences où le milieu n'absorbe pas, c'est-à-dire où $\varepsilon''(\omega) = 0$. Dans un domaine de fréquences où le milieu n'absorbe pas, on dit qu'il est **transparent**. Hors de ces domaines, à chaque pic d'absorption correspond une décroissance de $\varepsilon(i\zeta)$ et une divergence de $\varepsilon'(\omega)$.

Finalement, d'après les formules (V.8) et (V.18), la seule propriété macroscopique des corps qui détermine l'intensité de leur interaction interfaciale de van der Waals est le spectre d'absorption $\varepsilon''(\omega)$ [6]. Or, le spectre d'absorption d'un corps est accessible expérimentalement grâce à diverses méthodes de spectroscopie [17], qui diffèrent selon les domaines de fréquence explorés [16]. Il est donc possible d'appliquer la formule (V.8) et les suivantes à des systèmes expérimentaux réels afin de calculer les interactions de van der Waals entre interfaces. Le problème principal est que les données de spectres d'absorption de la littérature sont rarement complètes et regroupent souvent des mesures effectuées par différents auteurs avec différentes techniques expérimentales et dans des conditions variables [18]. Il est donc nécessaire d'utiliser comme fonctions $\varepsilon(i\zeta)$ des modèles analytiques qui reproduisent le plus fidèlement possible les données spectroscopiques de la littérature [16]. Nous verrons, au paragraphe (V.4), dans le cas de l'eau et des alcanes, que le choix du modèle analytique pour $\varepsilon(i\zeta)$ est important et peut avoir une grande influence sur la pression de disjonction calculée.

Il est important pour la suite de l'étude théorique des interactions de van der Waals entre corps macroscopiques de noter que la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ est reliée à l'**indice de réfraction** (réel) $n(\omega)$ et au coefficient d'absorption (réel) $k(\omega)$ par la relation [6] :

$$\varepsilon(\omega) = (n(\omega) + ik(\omega))^2 \quad \text{Eq. (V.19)}$$

D'après l'équation (V.15), on peut en déduire deux relations entre quantités réelles :

$$\varepsilon'(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \quad \text{Eq. (V.20)}$$

et
$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad \text{Eq. (V.21)}$$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $k(\omega)$ ne sont donc pas indépendants, étant liés par les relations de Kramers-Kronig (cf. Eq. (V.16)).

Notons que, dans les domaines de fréquences ω_{trans} où le milieu est transparent, c'est-à-dire où $\varepsilon''(\omega) = 0$, le coefficient d'absorption est nul et la constante diélectrique complexe est réelle et s'écrit :

$$\varepsilon(\omega_{\text{trans}}) = \varepsilon'(\omega_{\text{trans}}) = \varepsilon(i\omega_{\text{trans}}) = n^2(\omega_{\text{trans}}) \quad \text{Eq. (V.22)}$$

c) Le terme à fréquence nulle

La formule générale (V.8-14) de la théorie DLP est très compliquée, mais elle peut être considérablement simplifiée en séparant le terme « $n = 0$ », noté $\Pi_{v=0}(l)$, du reste de la somme (V.8), noté $\Pi_{v>0}(l)$ [5,17] :

$$\Pi_{\text{vdW}}(l) = \Pi_{v=0}(l) + \Pi_{v>0}(l) \quad \text{Eq. (V.23)}$$

Le premier terme de la somme (V.8) requiert en effet une attention toute particulière [5] car il s'agit d'une quantité indéterminée : c'est le produit d'un facteur nul (ζ_0^3) et d'une intégrale divergente [17]. Cette indétermination peut être levée en remplaçant la variable d'intégration p par une nouvelle variable [6] :

$$x = \frac{2p\zeta_n l \epsilon_3^{1/2}}{c} \quad \text{Eq. (V.24)}$$

Après ce changement de variable, l'équation (V.8) devient :

$$\Pi_{\text{vdW}}(l) = -\frac{k_B T}{8\pi l^3} \sum_{n=0}^{\infty} \int_{x(\zeta_n)}^{\infty} x^2 \left[\left(\frac{1}{\Delta_1 \Delta_2} e^x - 1 \right)^{-1} + \left(\frac{1}{\Delta_{13} \Delta_{23}} e^x - 1 \right)^{-1} \right] dx \quad \text{Eq. (V.25)}$$

où la borne inférieure d'intégration $x(\zeta_n)$ dépend de ζ_n et de l selon :

$$x(\zeta_n) = 2\zeta_n l \epsilon_3^{1/2} / c \quad \text{Eq. (V.26)}$$

et où :

$$\Delta_j = \Delta_j(1, x\zeta_n) = \frac{\sqrt{4\zeta_n^2 l^2 (\epsilon_j - \epsilon_3) + (cx)^2} - cx}{\sqrt{4\zeta_n^2 l^2 (\epsilon_j - \epsilon_3) + (cx)^2} + cx} \quad \text{Eq. (V.27)}$$

$$\Delta_{jk} = \Delta_{jk}(1, x\zeta_n) = \frac{\sqrt{4\zeta_n^2 l^2 (\epsilon_j - \epsilon_3) + (cx)^2} - cx\epsilon_j / \epsilon_k}{\sqrt{4\zeta_n^2 l^2 (\epsilon_j - \epsilon_3) + (cx)^2} + cx\epsilon_j / \epsilon_k} \quad \text{Eq. (V.28)}$$

Pour $\zeta_0=0$, on a $\Delta_1 = \Delta_2 = 0$, et le premier terme de la somme (V.25) devient :

$$\Pi_{v=0}(l) = -\frac{k_B T}{16\pi l^3} \int_0^{\infty} x^2 \left[\frac{(\epsilon_3(0) + \epsilon_1(0))(\epsilon_3(0) + \epsilon_2(0))}{(\epsilon_3(0) - \epsilon_1(0))(\epsilon_3(0) - \epsilon_2(0))} e^x - 1 \right]^{-1} dx \quad \text{Eq. (V.29)}$$

où $\epsilon_1(0)$, $\epsilon_2(0)$, et $\epsilon_3(0)$ sont les **constantes diélectriques statiques** des milieux 1, 2, et 3.

Cette expression peut être encore simplifiée lorsque l'on considère le fait que la fraction devant l'exponentielle est généralement très grande devant 1 et que l'on peut donc, dans le cadre d'une très bonne approximation, négliger, sur tout le domaine d'intégration, -1 devant le terme comprenant l'exponentielle [6]. On obtient alors, après intégration selon x , l'expression suivante :

$$\Pi_{v=0}(l) = -\frac{k_B T}{8\pi l^3} \frac{(\epsilon_3(0) - \epsilon_1(0))(\epsilon_3(0) - \epsilon_2(0))}{(\epsilon_3(0) + \epsilon_1(0))(\epsilon_3(0) + \epsilon_2(0))} \quad \text{Eq. (V.30)}$$

Cette pression de disjonction due aux interactions de van der Waals à fréquence nulle, encore appelée « terme statique » de la pression de disjonction, n'est pas liée aux fluctuations

des dipôles induits transitoires, mais représente la contribution à l'interaction interfaciale des « interactions d'orientation des dipôles », c'est-à-dire des interactions moléculaires de Keesom et de Debye, qui dépendent de l'orientation des moments dipolaires permanents des molécules. De ce fait, les interactions de Keesom et de Debye n'étant pas sujettes à l'« effet de retard », l'équation (V.30) est valable quelle que soit la distance l entre les deux milieux semi-infinis considérés.

Bien que Lifshitz ait envisagé, dans son article de 1955 [5], l'importance de cette contribution statique, l'article DLP [6] la néglige systématiquement et parfois abusivement [17].

L'étude de la contribution $\Pi_{v>0}(l)$ des interactions moléculaires de London, encore appelée « terme dispersif » de la pression de disjonction, va nous permettre de simplifier la formule générale DLP. Négligeant abusivement la contribution statique, les auteurs de la théorie DLP montrent que la somme discrète de la formule DLP peut être remplacée par une intégrale [6]. Ils appliquent à tort leur raisonnement à la pression $\Pi_{vdW}(l)$ [17]. Ayant séparé la contribution statique, nous nous contenterons d'appliquer ce raisonnement au terme $\Pi_{v>0}(l)$. A cause de l'exponentielle sous l'intégrale de la formule (V.25), seuls les termes de la somme pour lesquels $\zeta_n \gg c$ contribuent au résultat final. La somme sur n de $n=1$ à l'infini peut donc être remplacée par une intégration entre ζ_1 et l'infini sur la variable $d\zeta = (2\pi k_B T / \hbar) dn$ si $l k_B T / \hbar \ll 1$ [6]. A température ambiante, cette condition restreint la validité de l'approximation aux **épaisseurs inférieures à 10^4 Å**. La pression de disjonction entre deux corps macroscopiques est tellement faible à de telles épaisseurs que son existence n'est pas détectable expérimentalement. L'approximation suivante est donc tout à fait raisonnable :

$$\Pi_{v>0}(l) = -\frac{\hbar}{16\pi^2 l^3} \int_{\zeta_1}^{\infty} d\zeta \int_{x(\zeta)}^{\infty} x^2 \left\{ \left(\frac{1}{\Delta_1 \Delta_2} e^x - 1 \right)^{-1} + \left(\frac{1}{\Delta_{13} \Delta_{23}} e^x - 1 \right)^{-1} \right\} dx \quad \text{Eq. (V.31)}$$

où la borne inférieure $x(\zeta)$ dépend de la seconde variable d'intégration ζ et de l'épaisseur l selon la relation (V.26) et où ζ_1 , défini par l'équation (V.14), vaut environ $2,4 \cdot 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$ à température ambiante.

Les équations (V.23), (V.30), et (V.31) qui remplacent l'équation (V.8) restent compliquées mais peuvent être simplifiées si l'on considère deux cas limites : le cas des petites distances et celui des grandes distances.

Pour comprendre ce que l'on entend par « petites » ou « grandes » distances, il faut revenir sur la notion d'effet de retard des interactions de London, présentée au paragraphe (I.3.2.c). Les plus grandes fréquences d'absorption des molécules sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$ (domaine ultraviolet) [7], ce qui représente une longueur d'onde λ_0 d'environ 1000 Å . La limite entre petites et grandes distances se situe donc à environ 500 Å , car les interactions de London entre deux molécules sont « retardées » lorsque la distance que le signal électromagnétique doit parcourir lors d'un aller-retour entre les deux molécules est de l'ordre de λ_0 . Le cas limite des petites distances concerne donc les distances de séparation entre corps macroscopiques petites devant 500 Å . Au contraire, le cas limite des grandes distances concerne les distances grandes devant 500 Å , mais inférieures à 10^4 Å , afin que l'approximation (V.31) soit toujours justifiée.

d) Cas limite des petites distances

Comme nous venons de le voir, il s'agit d'étudier le cas limite des distances petites devant 500 Å, ce qui correspond au cas où les interactions de London ne sont pas retardées.

Dans l'intégration sur x de l'équation (V.31), les termes correspondant à un très grand x (à cause des exponentielles) et les termes correspondant à un très petit x (à cause du facteur x^2) ne contribuent pratiquement pas à l'intégrale. Seuls les termes intermédiaires tels que $x \sim 1$ sont dominants. Nous verrons au paragraphe (V.3) que pour les valeurs de ζ de l'ordre de $1.10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$, la différence de constante diélectrique entre l'un des milieux externes et le milieu interne (3) est inférieure à 0,1. L'épaisseur l étant petite devant 500 Å, c'est-à-dire inférieure à environ 100 Å, le premier terme sous les racines des équations (V.27) et (V.28) est inférieur à $4.10^{15} \text{ m}^2.\text{s}^{-2}$, à comparer, x étant de l'ordre de 1, à $(cx)^2 \approx 9.10^{16} \text{ m}^2.\text{s}^{-2}$. Les racines en question sont donc, en bonne approximation, égales à cx . L'équation (V.27) donne donc $\Delta_1 \approx \Delta_2 \approx 0$, et la borne inférieure d'intégration sur x peut être prise égale à 0, car elle est inférieure à 0,02, et car l'intervalle $[0 ; 0,02]$ est hors du « domaine dominant » $x \sim 1$. La partie dispersive de la pression de disjonction est alors, toujours dans la limite des petites distances l :

$$\Pi_{v>0}(l) = -\frac{\hbar}{16\pi^2 l^3} \int_{\zeta_1}^{\infty} d\zeta \int_0^{\infty} x^2 \left\{ \frac{(\epsilon_3 + \epsilon_1)(\epsilon_3 + \epsilon_2)}{(\epsilon_3 - \epsilon_1)(\epsilon_3 - \epsilon_2)} e^x - 1 \right\}^{-1} dx \quad \text{Eq. (V.32)}$$

La théorie DLP permet donc de retrouver, dans la limite des petites distances, le comportement en $1/l^3$ (Eq. (V.6)) obtenu par Hamaker à partir de l'utilisation du principe d'additivité des interactions moléculaires de van der Waals. En effet, les équations (V.30) et (V.32) établissent un comportement en $1/l^3$, l étant la distance entre les deux milieux semi-infinis, de la pression de disjonction de van der Waals entre deux milieux semi-infinis.

En utilisant la même approximation que pour le terme statique (lors du passage de l'équation (V.29) à l'équation (V.30)), puis en intégrant selon la variable x , on obtient l'expression [6] :

$$\Pi_{v>0}(l) = -\frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_{\zeta_1}^{\infty} \frac{(\epsilon_3(i\zeta) - \epsilon_1(i\zeta))(\epsilon_3(i\zeta) - \epsilon_2(i\zeta))}{(\epsilon_3(i\zeta) + \epsilon_1(i\zeta))(\epsilon_3(i\zeta) + \epsilon_2(i\zeta))} d\zeta \quad \text{Eq. (V.33)}$$

Cette équation est fondamentale car elle permet de calculer aisément la partie dispersive de la pression de disjonction de van der Waals, dans la limite des petites distances, à partir de la seule donnée des spectres d'absorption des milieux considérés.

e) Cas limite des grandes distances

Le cas limite opposé du précédent concerne les distances grandes devant 500 Å, ce qui correspond au cas où les interactions de London sont retardées. Nous nous limiterons cependant aux distances inférieures à 10^4 Å, afin que l'équation (V.31) soit toujours correcte.

Pour étudier ce cas limite, on utilise la variable y définie par l'équation suivante :

$$y = \frac{2pl\zeta}{c} \quad \text{Eq. (V.34)}$$

Mais cette fois-ci, on utilise ce changement de variable pour remplacer la variable d'intégration ζ , tout en conservant la variable p [6]. Ainsi, au lieu de l'équation (V.31), on obtient l'équation [6] :

$$\Pi_{v>0}(l) = -\frac{\hbar c}{32\pi^2 l^4} \int_0^\infty dy \int_1^\infty \frac{y^3}{p^2} \epsilon_3^{3/2} \left\{ \left(\frac{1}{\Delta_1(p)\Delta_2(p)} e^{x\sqrt{\epsilon_3}} - 1 \right)^{-1} + \left(\frac{1}{\Delta_{13}(p)\Delta_{23}(p)} e^{x\sqrt{\epsilon_3}} - 1 \right)^{-1} \right\} dp \quad \text{Eq. (V.35)}$$

où les fonctions $\Delta_j(p)$ et $\Delta_{jk}(p)$, définies respectivement par les équations (V.11) et (V.12), mettent en œuvre les valeurs des constantes complexes ϵ_j pour une pulsation imaginaire pure $iyc/2pl$.

Pour les mêmes raisons que lors de l'étude du cas des petites distances, seuls les termes tels que $y \sim 1/\sqrt{\epsilon_3} \leq 1$ contribuent à l'intégration selon y . Dans la mesure où la distance l est supérieure à 1000 Å, et où p est une variable d'intégration supérieure à 1, on a : $yc/2pl \leq 1,5 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$ (pulsation dans le proche infrarouge). Les auteurs de la théorie DLP en concluent [6], abusivement, que les constantes diélectriques complexes, qui apparaissent dans les fonctions $\Delta_j(p)$ et $\Delta_{jk}(p)$, peuvent être remplacées par les constantes diélectriques statiques, ce qui permet de faire disparaître toute dépendance en l de la fonction à intégrer, dans l'équation (V.35) [6]. En toute rigueur, ce raisonnement ne peut s'appliquer qu'à des corps macroscopiques qui n'ont aucune fréquence d'absorption inférieure aux fréquences de la lumière visible. En particulier, ce raisonnement ne s'applique pas aux corps qui, comme l'eau liquide, ont des fréquences d'absorption dans le domaine micro-ondes ou dans l'infrarouge.

La formule finale de l'article DLP pour le cas limite des grandes distances est ainsi [6] :

$$\Pi_{v>0}(l) = -\frac{3\hbar c I_0}{16\pi^2 \sqrt{\epsilon_3(0)}} \frac{1}{l^4} \quad \text{Eq. (V.36)}$$

où I_0 est l'intégrale, indépendante de l , d'une fonction des trois constantes diélectriques statiques [6].

Notons que cette équation (V.36) concernant le cas limite des grandes distances n'a pas la généralité que lui confèrent ses auteurs [6]. En particulier, le comportement en $1/l^4$ ne

peut être démontré en suivant le raisonnement précédent que si les constantes diélectriques complexes $\epsilon_j(i\gamma c/2pl)$ des trois milieux concernés sont constantes sur tout le domaine de distance $1000 \text{ \AA} < l < 10^4 \text{ \AA}$ et pour toutes les valeurs supérieures à 1 de la variable p , ce qui correspond au domaine des fréquences inférieures à $1,5 \cdot 10^{15} \text{ rad.s}^{-1}$. Ce n'est évidemment pas le cas lorsque l'un des trois milieux concernés présente une fréquence d'absorption dans ce domaine.

f) Constante de Hamaker dans le cadre de la théorie DLP

Nous avons vu que, dans le cas des faibles distances, pour lesquelles les effets de retard des interactions de London sont négligeables, la théorie DLP permet de retrouver le résultat (V.6) obtenu par Hamaker en utilisant le principe d'additivité des interactions de van der Waals :

$$\Pi_{\text{vdW}}(l) = -\frac{W}{6\pi l^3} \quad \text{Eq. (V.6)}$$

En effet, les équations (V.30) pour le terme statique et (V.33) pour le terme dispersif montrent que la pression de disjonction due à chacun de ces termes se comporte comme l'inverse du cube de la distance entre les milieux semi-infinis.

Par contre, dans le cadre de la théorie DLP, la constante de Hamaker n'est plus définie par l'équation (V.7), mais par les équations (V.30) et (V.33). On peut alors la définir comme une somme de deux termes : une partie statique $W_{v=0}$, due aux interactions de Keesom et de Debye, et une partie dispersive $W_{v>0}$, due aux interactions (dites dispersives) de London, définies par les relations suivantes :

$$W_{v=0} = \frac{3}{4} k_B T \frac{(\epsilon_3(0) - \epsilon_1(0))(\epsilon_3(0) - \epsilon_2(0))}{(\epsilon_3(0) + \epsilon_1(0))(\epsilon_3(0) + \epsilon_2(0))} \quad \text{Eq. (V.37)}$$

$$W_{v>0} = \frac{3\hbar}{4\pi} \int_{\zeta_1}^{\infty} \frac{(\epsilon_3(i\zeta) - \epsilon_1(i\zeta))(\epsilon_3(i\zeta) - \epsilon_2(i\zeta))}{(\epsilon_3(i\zeta) + \epsilon_1(i\zeta))(\epsilon_3(i\zeta) + \epsilon_2(i\zeta))} d\zeta \quad \text{Eq. (V.38)}$$

$$W = W_{v=0} + W_{v>0} \quad \text{Eq. (V.39)}$$

L'équation (V.37) est valable quelle que soit l'épaisseur l entre les milieux semi-infinis concernés, mais l'équation (V.38) ne s'applique qu'aux interactions de London non retardées c'est-à-dire aux distances l inférieures à environ $500 \text{ \AA}$, ce qui est le cas des distances mises en jeu dans les expériences du chapitre IV. Dans le cas des grandes distances, on ne peut pas définir de constante de Hamaker dispersive, car l'équation (V.33) n'est plus correcte.

Quels que soient les milieux considérés, la valeur absolue de la partie statique $W_{v=0}$ de la constante de Hamaker est inférieure à $(3/4)k_B T$, qui vaut environ 3.10^{-21} J à température ambiante (20°C). Les équations (V.37) et (V.38) montrent que la constante de Hamaker peut être positive ou négative, ce qui signifie que l'interaction entre deux milieux matériels séparés par un autre milieu peut être attractive ou répulsive. Il est difficile de connaître a priori le signe de la constante de Hamaker, car ses deux composantes peuvent être de signes opposés. Le calcul complet de cette constante de Hamaker nécessite la connaissance des spectres de constante diélectrique des trois milieux impliqués.

Nous verrons au paragraphe (V.3) que certains modèles analytiques de la fonction $\epsilon_j(i\zeta)$ permettent de simplifier l'équation (V.38).

V.2.2 Extension de la théorie : modèle à quatre milieux

La théorie DLP suppose que chacun des trois milieux considérés est parfaitement homogène, c'est-à-dire que sa densité est indépendante de la distance à l'interface avec les autres milieux. Dans la réalité, cette hypothèse n'est pas nécessairement satisfaite. Nous verrons notamment, au chapitre VI, que, dans le cas du mouillage des alcanes sur l'eau, le film d'alcane est plus dense dans sa région en contact avec l'eau, sur une distance de l'ordre de la taille moléculaire [19]. De ce fait, la pression de disjonction de van der Waals dans la limite des petites distances n'est plus simplement en $1/l^3$, comme dans l'équation (V.6), mais peut s'écrire comme un développement en $1/l$ [20,21] :

$$\Pi_{vdW}(l) = -\frac{W}{6\pi l^3} + \frac{B}{4\pi l^4} + \dots \quad \text{Eq. (V.40)}$$

où W est toujours la constante de Hamaker et où le terme B , qui peut être positif ou négatif [20], est dû à l'augmentation de densité du milieu intermédiaire à proximité de son interface avec l'un des deux autres milieux [21].

Afin de calculer le terme B et de savoir si cette augmentation de densité sur une distance de l'ordre de la taille moléculaire modifie l'expression de W (équations (V.37-39)), le modèle le plus simple que l'on puisse imaginer consiste à considérer l'existence de quatre milieux matériels. Les deux milieux semi-infinis externes 1 et 2 sont désormais séparés par deux couches successives d'épaisseurs respectives l (milieu 3) et b (milieu 4) [17].

Avant de pouvoir utiliser le résultat de Mahanty et Ninham pour ce modèle à quatre milieux [17], il convient de montrer que les formules DLP dans la limite des petites distances, (V.29) et (V.32), du modèle à trois milieux peuvent se mettre sous une forme différente, en introduisant la notation suivante :

$$D_{jk}(\zeta) = \frac{\varepsilon_j(i\zeta) - \varepsilon_k(i\zeta)}{\varepsilon_j(i\zeta) + \varepsilon_k(i\zeta)} \quad \text{Eq. (V.41)}$$

Avec cette notation et par simple intégration par parties, les équations (V.29) et (V.32) deviennent successivement :

$$\Pi_{v=0}(l) = \frac{k_B T}{8\pi l^3} \int_0^\infty x \ln \left\{ 1 - D_{31}(0) D_{32}(0) e^{-x} \right\} dx \quad \text{Eq. (V.42)}$$

et

$$\Pi_{v>0}(l) = \frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_{\zeta_1}^\infty \int_0^\infty x \ln \left\{ 1 - D_{31}(\zeta) D_{32}(\zeta) e^{-x} \right\} dx d\zeta \quad \text{Eq. (V.43)}$$

Selon Mahanty et Ninham [17], le fait d'ajouter une couche d'épaisseur b d'un quatrième milieu nécessite juste de remplacer $D_{31}(\zeta)$ par :

$$D_{31}(\zeta, x, l, b) = \frac{D_{34}(\zeta) + D_{41}(\zeta) e^{-x(3b/2l)}}{1 + D_{34}(\zeta) D_{41}(\zeta) e^{-x(3b/2l)}} \quad \text{Eq. (V.44)}$$

où le facteur $3/2$ dans l'exponentielle vient du fait que les expressions (V.42) et (V.43) concernent la pression de disjonction et non pas le potentiel interfacial [17].

Dans la mesure où la variable d'intégration est positive et où, quelle que soit la pulsation ζ supérieure ou égale à ζ_1 , $D_{jk}(\zeta)$ est petit devant 1, on peut effectuer un développement limité du logarithme de l'équation (V.43). En ce qui concerne l'équation (V.42), on peut utiliser la même approximation, sauf dans un cas exceptionnel où ni $D_{31}(0)$ ni $D_{32}(0)$ ne serait petit devant 1. Il s'agit du cas où, soit le milieu intermédiaire soit les deux milieux externes, mais dans ce cas pas le milieu intermédiaire, seraient très polaires, c'est-à-dire de grande constante diélectrique statique. Notons au passage que, bien que l'eau soit un milieu très polaire, le cas d'une couche d'alcane entre de l'eau et de la vapeur, que nous étudierons au paragraphe (V.4), n'est pas un de ces cas exceptionnels. Donc, hormis dans les cas exceptionnels évoqués ci-dessus, la relation (V.44) permet de transformer les équations (V.42) et (V.43) en :

$$\Pi_{v=0}(l, b) = -\frac{k_B T}{8\pi l^3} \int_0^\infty x e^{-x} D_{31}(0, x, l, b) D_{32}(0) dx \quad \text{Eq. (V.45)}$$

et

$$\Pi_{v>0}(l, b) = -\frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_{\zeta_1}^\infty \int_0^\infty x e^{-x} D_{31}(\zeta, x, l, b) D_{32}(\zeta) dx d\zeta \quad \text{Eq. (V.46)}$$

Nous nous intéressons au cas où le milieu 4 est une couche d'épaisseur b de même nature que le milieu 3 mais de densité légèrement plus grande, ce qui signifie que les constantes diélectriques des milieux 3 et 4 sont très proches et donc que $D_{34}(\zeta)$ est petit devant 1 quelle que soit la pulsation ζ . Dans la mesure où la variable d'intégration x est positive, on peut écrire, en bonne approximation :

$$D_{31}(\zeta, x, l, b) = D_{34}(\zeta) + D_{41}(\zeta) e^{-x(3b/2l)} \quad \text{Eq. (V.47)}$$

Ainsi, en effectuant l'intégration par rapport à x des équations (V.45) et (V.46), on obtient :

$$\Pi_{v=0}(l, b) \approx -\frac{k_B T}{8\pi l^3} \left\{ D_{32}(0)D_{34}(0) + \left(1 + \frac{3b}{2l}\right)^{-2} D_{32}(0)D_{41}(0) \right\} \quad \text{Eq. (V.48)}$$

et
$$\Pi_{v>0}(l, b) \approx -\frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_{\zeta_1}^{\infty} \left\{ D_{32}(\zeta)D_{34}(\zeta) + \left(1 + \frac{3b}{2l}\right)^{-2} D_{32}(\zeta)D_{41}(\zeta) \right\} d\zeta \quad \text{Eq. (V.49)}$$

Intéressons-nous désormais au cas où l'épaisseur b est petite devant l'épaisseur l . C'est le cas lors de l'étude du mouillage des alcanes sur l'eau, car l'épaisseur de la couche d'alcane dense est de l'ordre de la dimension moléculaire [19], c'est-à-dire, pour les alcanes considérés, de l'ordre de 4 à 5 Å, alors que le film a une épaisseur totale environ dix fois supérieure. On peut alors faire un développement limité au premier ordre en b/l des équations (V.48) et (V.49) :

$$\Pi_{v=0}(l, b) \approx -\frac{k_B T}{8\pi l^3} D_{32}(0)(D_{34}(0) + D_{41}(0)) + \frac{3bk_B T}{8\pi l^4} D_{32}(0)D_{41}(0) \quad \text{Eq. (V.50)}$$

$$\Pi_{v>0}(l, b) \approx -\frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \int_{\zeta_1}^{\infty} \{D_{32}(\zeta)(D_{34}(\zeta) + D_{41}(\zeta))\} d\zeta + \frac{3b\hbar}{8\pi^2 l^4} \int_{\zeta_1}^{\infty} D_{32}(\zeta)D_{41}(\zeta) d\zeta \quad \text{Eq. (V.51)}$$

L'équation (V.40) est donc bien vérifiée, et l'on dispose désormais d'une expression des constantes W et B dans le cadre de ce modèle à quatre milieux. On peut notamment décomposer le terme B , comme la constante de Hamaker W (cf. Eq. (V.39)), en une contribution statique $B_{v=0}$ et une contribution dispersive $B_{v>0}$:

$$B = B_{v=0} + B_{v>0} \quad \text{Eq. (V.52)}$$

On obtient ainsi les expressions suivantes pour $W_{v=0}$, $W_{v>0}$, $B_{v=0}$, et $B_{v>0}$:

$$W_{v=0} = \frac{3k_B T}{4} D_{32}(0)(D_{34}(0) + D_{41}(0)) \quad \text{Eq. (V.53)}$$

$$W_{v>0} = \frac{3\hbar}{4\pi} \int_{\zeta_1}^{\infty} \{D_{32}(\zeta)(D_{34}(\zeta) + D_{41}(\zeta))\} d\zeta \quad \text{Eq. (V.54)}$$

$$B_{v=0} = \frac{3bk_B T}{2} D_{32}(0)D_{41}(0) \quad \text{Eq. (V.55)}$$

$$B_{v>0} = \frac{3b\hbar}{2\pi} \int_{\zeta_1}^{\infty} D_{32}(\zeta)D_{41}(\zeta) d\zeta \quad \text{Eq. (V.56)}$$

Dans la limite où le milieu 4 est identique au milieu 1, on retrouve bien les équations (V.37) et (V.38) pour la constante de Hamaker W et un terme B nul.

Lorsque les milieux 3 et 4 ont des densités très proches, $D_{34}(\zeta)$ est négligeable devant $D_{41}(\zeta)$, quelle que soit la pulsation ζ , et $D_{41}(\zeta) \approx D_{31}(\zeta)$. La constante de Hamaker est alors, en bonne approximation, inchangée par rapport au modèle à trois milieux. Nous verrons au paragraphe (V.4) que la constante de Hamaker des alcanes sur l'eau n'est ainsi quasiment pas modifiée lorsqu'on prend en considération la couche dense d'alcane à proximité de l'interface eau/alcane.

V.3 Simplification de la théorie DLP

Nous allons désormais nous intéresser exclusivement au cas limite des petites distances (inférieures à environ 500 Å), pour lesquelles on peut considérer que les interactions de London ne sont pas retardées. Du point de vue expérimental, cette approximation est tout à fait raisonnable, car, par ellipsométrie, nous ne pouvons observer que des films d'alcane sur l'eau d'épaisseur inférieure à environ 600 Å (cf. chapitres III et IV).

A l'aide de modèles analytiques de la constante diélectrique, nous allons nous efforcer de simplifier l'expression (V.38) correspondant à la partie dispersive de la constante de Hamaker ainsi que les expressions (V.54) et (V.56) correspondant au modèle à quatre milieux.

V.3.1 Quelques modèles analytiques pour la constante diélectrique

Le calcul de la partie dispersive $W_{\nu>0}$ de la constante de Hamaker dans la théorie DLP, par l'intermédiaire de l'équation (V.38) nécessite la connaissance de la fonction $\epsilon(i\zeta)$ de chacun des trois milieux mis en jeu, quelle que soit la pulsation réelle positive ζ . Or, pour construire cette fonction, à l'aide des relations de Kramers-Kronig (paragraphe (V.2.1.b)), il faut disposer du spectre d'absorption ou du spectre de transmission de chacun des milieux sur tout le domaine des fréquences réelles. Cependant, à quelques exceptions près, ces spectres ne sont pas connus sur tout le domaine de fréquences. En ce qui concerne l'eau, un tel spectre existe dans la littérature, mais il résulte de la juxtaposition de mesures spectroscopiques dans des domaines différents par des auteurs différents et à différentes températures [18]. C'est pourquoi il est nécessaire de recourir à des modèles analytiques de $\epsilon(i\zeta)$ capables de rendre compte le plus fidèlement possibles du spectre d'absorption du milieu considéré.

En 1969, Parsegian et Ninham [22] développent le premier modèle analytique simple pour $\varepsilon(i\zeta)$:

$$\varepsilon(i\zeta) = 1 + \frac{C_{\text{rot}}}{1 + (\zeta/\omega_{\text{rot}})} + \sum_k \frac{C_k}{1 + (\zeta/\omega_k)^2} \quad \text{Eq. (V.57)}$$

où ω_{rot} est la pulsation de relaxation des rotations dipolaires, située dans les fréquences micro-ondes et correspondant aux interactions de Keesom et Debye. Les pulsations de relaxation ω_k des vibrations moléculaires sont situées dans les fréquences infrarouges, visibles, et ultraviolettes et correspondent aux interactions de London. Les pics du spectre d'absorption sont centrés sur les pulsations de relaxation et l'intensité d'une absorption est proportionnelle à l'aire du pic considéré. Les constantes C_k (respectivement C_{rot}) sont définies à partir des pulsations ω_k (respectivement ω_{rot}) et des coefficients f_k (respectivement f_{rot}), reliés aux aires des pics d'absorption :

$$C_k = \frac{2f_k}{\pi\omega_k} \quad \text{Eq. (V.58)}$$

S'il est vrai que ce modèle décrit avec suffisamment de précision le comportement de nombreux milieux matériels, comme les alcanes [16,23], un modèle plus précis est nécessaire pour rendre compte de milieux plus complexes, comme l'eau. Ainsi, en 1970, Ninham et Parsegian [24] proposent un modèle plus précis [24,25], encore très utilisé actuellement [26] :

$$\varepsilon(i\zeta) = 1 + \sum_r \frac{C_r}{1 + (\zeta/\omega_r)} + \sum_j \frac{f_j}{1 + (\zeta/\omega_j)^2 + g_j(\zeta/\omega_j^2)} \quad \text{Eq. (V.59)}$$

Le deuxième terme de ce modèle représente les relaxations dans les fréquences micro-ondes, relatives aux contributions des interactions de Keesom et de Debye. Les ω_r sont les pulsations de relaxation des rotations dipolaires et les C_r sont reliés à l'intensité des pics d'absorption associés. Le troisième terme, relatif aux interactions de London, tient compte des relaxations du milieu dans les fréquences infrarouges, visibles, et ultraviolettes. Les pics d'absorption centrés autour des pulsations ω_j de relaxation des vibrations moléculaires ont une aire proportionnelle à f_j et une largeur proportionnelle à g_j [25]. Pour certains corps, ces divers coefficients ont été déterminés à partir des spectres d'absorption et sont disponibles dans la littérature, notamment pour l'eau [27]. On peut noter que, dans le cadre de ce modèle, la constante diélectrique statique du milieu s'écrit : $\varepsilon(0) = 1 + \sum_r C_r + \sum_j f_j$.

Il faut préciser que la modélisation de la constante diélectrique dans le très lointain ultraviolet ou dans les fréquences des rayons X n'est pas pertinente pour le calcul de la partie dispersive (V.38) de la constante de Hamaker [16]. En effet, tous les corps ont le même comportement dans ces domaines de fréquences et leur constante diélectrique y est très proche de l'unité. Dans la mesure où l'expression à intégrer dans l'équation (V.38) ne fait intervenir à son numérateur que des différences de constantes diélectriques, le domaine des très hautes fréquences ne contribue pas au résultat final. Concrètement, la borne supérieure infinie de l'intégrale (V.38) peut donc être prise égale à environ $2.10^{17} \text{ rad.s}^{-1}$.

La forme la plus simple de tous ces modèles est appelée « tracé de Cauchy » (en Anglais : *Cauchy plot*) et consiste à utiliser le modèle (V.57) de Parsegian et Ninham et à ne conserver qu'une pulsation ω_e d'absorption, dans l'ultraviolet [16] :

$$\varepsilon(i\zeta) = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 + (\zeta/\omega_e)^2} \quad \text{Eq. (V.60)}$$

où n est l'indice de réfraction dans le visible du milieu considéré [7,16].

Hough et White [16] remarquent que pour tous les alcanes linéaires de longueur de chaîne de 5 à 16 carbones, l'ajustement des données expérimentales par un tracé de Cauchy donne une pulsation ω_e d'environ $1,85 \cdot 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$ (c'est-à-dire une fréquence ν_e d'environ $2,95 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$). Pour l'eau, ils trouvent $\omega_e \approx 1,9 \cdot 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$ (soit une fréquence d'environ $3,0 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$) ; ils trouvent des valeurs comprises entre $1,6$ et $2,4 \cdot 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$ pour toute une série de cristaux, et entre $1,3$ et $2,0 \cdot 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$ pour une série de différents polymères organiques [16].

Cette proximité entre les pulsations ω_e de substances très différentes les unes des autres permet à Israelachvili de proposer l'approximation suivante pour le calcul de la constante de Hamaker par la théorie DLP [7] : il considère que chacun des trois milieux impliqués dans le calcul de la constante de Hamaker est bien décrit par le modèle (V.60) et que ces trois milieux ont la même pulsation d'absorption $\omega_e \approx 1,88 \cdot 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$ (soit $\nu_e \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$) [7].

Nous allons voir comment cette approximation permet de simplifier considérablement l'expression (V.38) de la partie dispersive de la constante de Hamaker relative aux petites distances, ainsi que l'expression (V.56) de la partie dispersive de la constante B .

V.3.2 Simplification des expressions de la théorie DLP relatives aux petites distances

a) Expressions simplifiées pour la constante de Hamaker

On peut, dans le cadre de l'approximation d'Israelachvili, effectuer l'intégration qui apparaît dans l'équation (V.38). Dans la mesure où la pulsation $\zeta_1 \approx 2,4 \cdot 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$ est très petite devant $\omega_e \approx 1,88 \cdot 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$, on peut considérer que l'intégrale de l'équation (V.38) s'étend de 0 à l'infini. On peut alors effectuer cette intégration en utilisant le résultat suivant, où a et b sont deux réels positifs [7] :

$$\int_0^\infty \frac{dx}{(a^2 + x^2)(b^2 + x^2)} = \frac{\pi}{2ab(a + b)} \quad \text{Eq. (V.61)}$$

On obtient alors le résultat suivant concernant la partie dispersive de la constante de Hamaker dans la limite des petites distances [7] :

$$W_{v>0} = \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \left\{ \frac{(n_3^2 - n_2^2)(n_3^2 - n_1^2)}{(n_3^2 + n_2^2)^{1/2} (n_3^2 + n_1^2)^{1/2} \left\{ (n_3^2 + n_2^2)^{1/2} + (n_3^2 + n_1^2)^{1/2} \right\}} \right\} \quad \text{Eq. (V.62)}$$

Afin d'alléger cette expression, on peut introduire une nouvelle notation :

$$N(f, g, j, k) = \frac{(n_f^2 - n_g^2)(n_j^2 - n_k^2)}{(n_f^2 + n_g^2)^{1/2} (n_j^2 + n_k^2)^{1/2} \left\{ (n_f^2 + n_g^2)^{1/2} + (n_j^2 + n_k^2)^{1/2} \right\}} \quad \text{Eq. (V.63)}$$

On obtient finalement, à l'aide des équations (V.37), (V.39), et (V.41), l'expression dans l'approximation d'Israelachvili de la constante de Hamaker pour les petites distances :

$$W = \frac{3k_B T}{4} D_{32}(0) D_{31}(0) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} N(3,2,3,1) \quad \text{Eq. (V.64)}$$

Nous comparerons, au paragraphe (V.4), les résultats obtenus avec cette approximation aux résultats obtenus avec l'utilisation de modèles plus précis des différentes constantes diélectriques concernées.

Enfin, l'approximation d'Israelachvili peut aussi s'appliquer au modèle à quatre milieux, étudié au paragraphe (V.2.2). Les équations (V.53) et (V.54) sont alors remplacées par :

$$W = \frac{3k_B T}{4} D_{32}(0)(D_{34}(0) + D_{41}(0)) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \{N(3,2,3,4) + N(3,2,4,1)\} \quad \text{Eq. (V.65)}$$

b) Expression simplifiée pour la constante B

L'expression (V.56) de la partie dispersive de la constante B peut aussi être calculée dans le cadre de l'approximation d'Israelachvili, en utilisant le modèle (V.60) pour les constantes diélectriques. La constante B d'un modèle à quatre milieux, où l'épaisseur b du quatrième milieu est petite devant l'épaisseur l du troisième, est alors donnée par :

$$B = \frac{3bk_B T}{2} D_{32}(0) D_{41}(0) + \frac{3bh\nu_e}{4\sqrt{2}} N(3,2,4,1) \quad \text{Eq. (V.66)}$$

V.4 Application au mouillage des alcanes sur l'eau et confrontation aux résultats expérimentaux

Nous avons vu au cours des chapitres II et IV que la transition de mouillage critique des alcanes sur l'eau était due à un changement de comportement des interactions de van der Waals, se traduisant par un changement de signe de la constante de Hamaker. Il est donc important de comparer les températures (ou pressions) expérimentales de transition de mouillage critique des alcanes sur l'eau [28-32] avec les estimations provenant du calcul de la constante de Hamaker. Nous nous intéresserons dans un premier temps au cas du mouillage des alcanes purs sur l'eau, puis à celui des mélanges d'alcanes. Enfin, nous estimerons la constante B des alcanes purs sur l'eau et comparerons cette estimation aux résultats expérimentaux [28,29].

Dans l'ensemble de ce paragraphe, les effets de retard des interactions de London seront négligés, ce qui signifie que toutes les constantes de Hamaker seront calculées dans la limite des petites distances. Cette approximation est doublement justifiée. D'une part, l'ellipsométrie ne nous permet pas de mesurer des épaisseurs de films de mouillage correspondant à la limite des grandes distances. D'autre part, l'effet de retard ne se fait sentir que pour des distances supérieures à quelques centaines d'Ångströms, ce qui correspond à des pressions de disjonction particulièrement faibles, de l'ordre du dixième de Pascal [7,28] : en pratique, cela rend impossible l'observation d'une éventuelle influence de cet effet sur le comportement d'un film de mouillage.

V.4.1 Constante de Hamaker des alcanes purs sur l'eau

a) Cas du pentane sur l'eau à 20°C : influence du modèle de la constante diélectrique

Dans la mesure où nous nous intéressons au calcul de la constante de Hamaker dans la limite des petites distances, nous utiliserons les expressions (V.37-39) pour effectuer ces calculs. Dans le cas particulier du mouillage du pentane (que nous noterons C_5 par la suite) sur l'eau à 20°C, Ragil a montré que le calcul de la constante de Hamaker était particulièrement sensible à la forme utilisée pour la fonction $\epsilon(i\omega)$ de l'eau [28]. Elle a même montré que le signe même de la constante de Hamaker dépendait du modèle choisi pour cette fonction $\epsilon(i\omega)$ [28].

Cette grande influence de la constante diélectrique de l'eau, qui se traduit par la grande variété de résultats contradictoires obtenus par divers auteurs [16,26,30-32], n'est pas surprenante. En effet, l'expression (V.38) de la partie dispersive de la constante de Hamaker fait intervenir l'intégrale de la différence entre deux fonctions très proches l'une de l'autre sur l'ensemble du domaine de fréquences : la constante diélectrique du pentane et celle de l'eau.

La description de la constante diélectrique du pentane, comme celle de tous les alcanes d'ailleurs, ne pose aucun problème. Le modèle (V.57) avec une pulsation ω_{IR} (et une constante C_{IR}) d'absorption dans l'infrarouge et une pulsation ω_{UV} (et une constante C_{UV}) dans l'ultraviolet, et rien dans la région des micro-ondes ($C_{rot}=0$), reproduit avec fidélité les mesures disponibles dans la littérature [16]. Hough et White ont évalué, à 20°C, ces constantes ω_{IR} , C_{IR} , ω_{UV} , et C_{UV} pour tous les alcanes de longueur de chaîne comprise entre 5 et 16 [16]. L'incertitude sur le calcul de la partie dispersive de la constante de Hamaker provient donc de la structure complexe du spectre de constante diélectrique de l'eau, qui n'est pas facile à modéliser [16,32].

A titre d'illustration, les fonctions $\epsilon(i\omega)$ du pentane et de l'eau sont représentées à 20°C sur la figure (V.2). Le modèle utilisé pour le pentane correspond à l'expression (V.57) et provient de la référence [16] ; la description de l'eau correspond au modèle plus précis (V.59) et aux références [27,33].

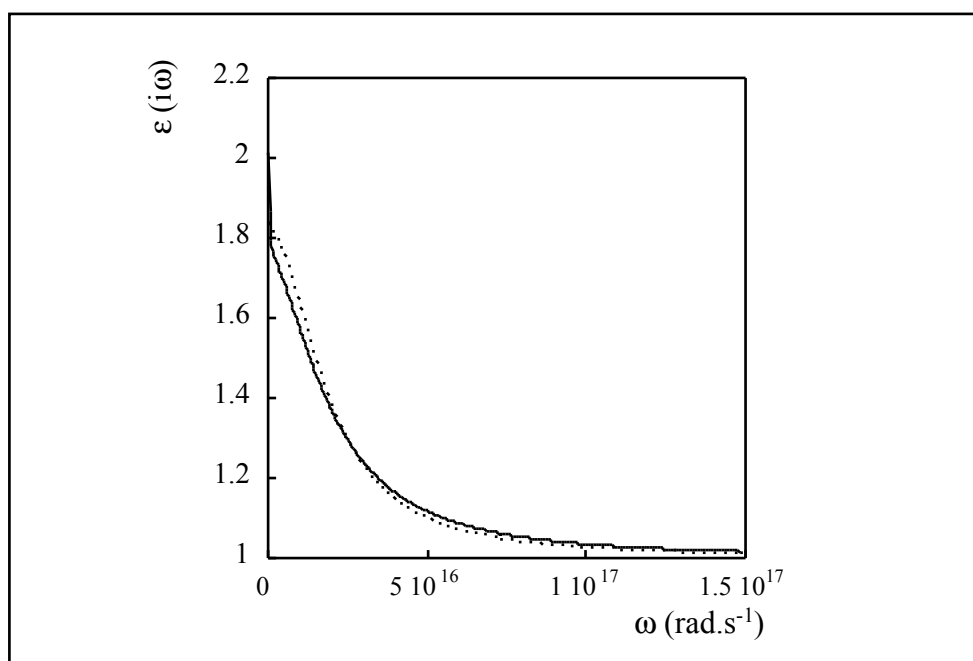


Figure (V.2) : fonctions $\epsilon(i\omega)$ de l'eau [27,33] (trait continu) et du pentane [16] (trait pointillé) à 20°C ; l'échelle des pulsations ω est linéaire (et pas logarithmique).

On voit bien sur la figure (V.2) que les deux constantes diélectriques sont très proches l'une de l'autre sur tout le domaine de fréquences. Le modèle utilisé pour le pentane à 20°C est celui de Hough et White [16]. Le modèle utilisé pour l'eau à 1°C est celui de Ninham et Parsegian (Eq. (V.59)). Les paramètres f_j , g_j , et ω_j , d'abord obtenus par Parsegian et Weiss [27], puis corrigés par Elbaum et Schick [33], sont déduits des données spectroscopiques de [34] pour les fréquences micro-ondes à 0°C, de [35] pour les fréquences infrarouges à 1°C, et de [36] pour les fréquences ultraviolettes à 1°C. Nous parlerons dorénavant de *modèle* (1) pour ces descriptions des constantes diélectriques de l'eau et de l'alcane.

La constante de Hamaker $W_{CS}^{DLP}(20^\circ\text{C})$ du système eau/pentane/vapeur à 20°C , calculée à partir des spectres de la figure (V.2) et des équations (V.37-39) est :

$$W_{CS}^{DLP}(20^\circ\text{C}) \approx 7,8.10^{-22}\text{J}$$

Nous verrons au paragraphe suivant comment les données de [33] et [34], relatives à l'eau à 0°C et 1°C respectivement, ont été transformées pour obtenir un résultat à 20°C . Les constantes diélectriques statiques nécessaires au calcul de la partie statique de la constante de Hamaker proviennent de la référence [37] (cf. paragraphe (III.4.1)).

Afin d'étudier la validité de l'approximation d'Israelachvili [7] présentée au paragraphe (V.3.1), nous allons utiliser l'expression (V.64) qui en découle. Rappelons que cette approximation consiste à utiliser l'équation (V.60) pour décrire la constante diélectrique des milieux en présence et à considérer que les trois milieux ont la même fréquence d'absorption $\nu_e \approx 3.10^{15} \text{ s}^{-1}$ dans l'ultraviolet. Les fonctions $\varepsilon(i\omega)$ du pentane et de l'eau à 20°C déterminées dans le cadre de cette approximation sont représentées sur la figure (V.3). Les indices de réfraction à 20°C dans le domaine des fréquences visibles du pentane et de l'eau proviennent de la référence [37]. Nous parlerons dorénavant, pour cette approximation, de *modèle (2)* des constantes diélectriques.

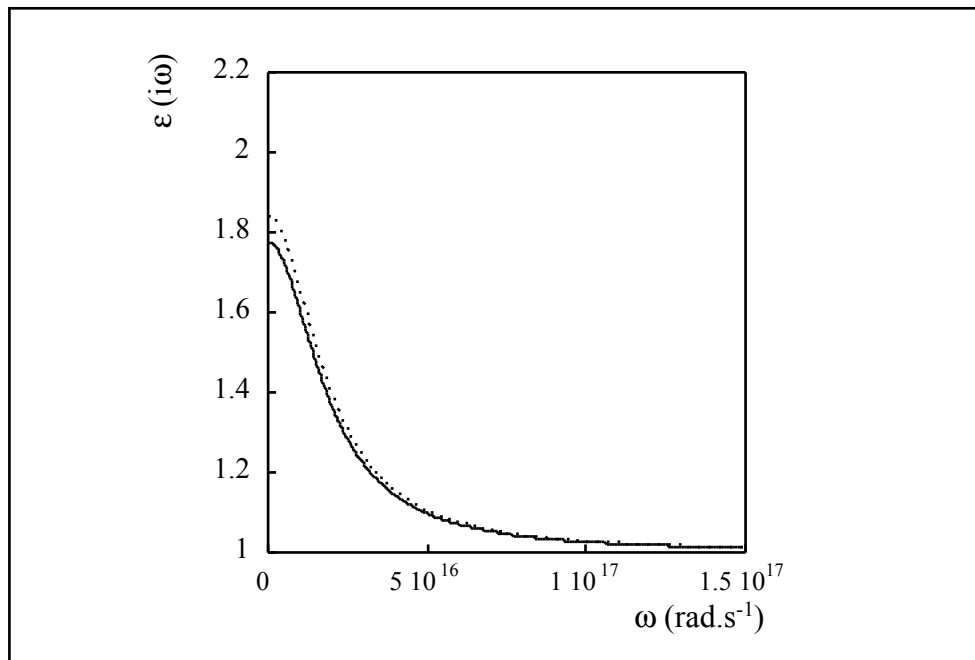


Figure (V.3) : tracés de Cauchy correspondant à l'expression (V.60) de $\varepsilon(i\omega)$ pour l'eau (trait continu) et pour le pentane (trait pointillé) à 20°C .

La constante de Hamaker approchée $W_{CS}^{app}(20^\circ\text{C})$ du système eau/pentane/vapeur obtenue, dans le cadre de cette approximation, à l'aide de l'équation (V.64), est :

$$W_{CS}^{app}(20^\circ\text{C}) \approx 1,76.10^{-21}\text{J}$$

Bien que du même signe, cette valeur est deux fois plus grande que celle obtenue précédemment avec le modèle (1) pour les constantes diélectriques de l'eau et du pentane représenté sur la figure (V.2). Dans la mesure où les deux descriptions successivement utilisées pour la constante diélectrique de l'eau ne sont que deux modèles analytiques différents, il ne nous est pas possible, pour l'instant, de savoir quel modèle traduit le plus fidèlement les résultats expérimentaux. Cette comparaison avec l'expérience est l'objet du paragraphe suivant.

b) Influence de la température : comparaison avec les résultats expérimentaux

Afin de calculer les constantes de Hamaker à différentes températures, il faut connaître l'évolution de la constante diélectrique complexe avec la température. Cette évolution peut être déduite de la **relation de Lorenz-Lorentz** [7,38,39], qui relie, à une température donnée, la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ d'un corps pur à sa masse volumique ρ :

$$\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} = R(\omega) \frac{\rho}{M} \quad \text{Eq. (V.67)}$$

où ω est une pulsation réelle, M est la masse molaire du corps, et $R(\omega)$ est une quantité, appelée « réfraction molaire », qui est proportionnelle à la polarisabilité des molécules constituant le corps considéré et a la dimension d'un volume molaire. En bonne approximation [40], $R(\omega)$ ne dépend que du corps considéré et de la pulsation ω , et pas de la température. Les valeurs de $R(\omega)$ sont tabulées pour de nombreux corps purs, dans le domaine des fréquences visibles [37]. Notons que, lorsque la pulsation est nulle, l'équation (V.67) est communément appelée « relation de Clausius-Mossotti » [7].

L'équation (V.67) peut être étendue au domaine des nombres complexes, et en particulier aux imaginaires purs. La connaissance de $\epsilon(i\omega)$ et de ρ à une température T_0 donnée permet alors de calculer $R(i\omega)$, puis d'en déduire, connaissant ρ à une autre température T [37,41], $\epsilon(i\omega)$ à cette température T . C'est grâce à ce procédé que nous pouvons traduire le modèle de $\epsilon(i\omega)$ pour l'eau à 1°C [27,33] en son équivalent à toute température à laquelle nous connaissons la masse volumique de l'eau [37].

Nous sommes ainsi en mesure de calculer la variation de la constante de Hamaker $W_{C5}^{DLP}(T)$ du système eau/pentane/vapeur avec la température, dans le cadre des modèles de la figure (V.2) pour les constantes diélectriques de l'eau et du pentane. Ces résultats, ainsi que ceux obtenus à partir de l'approximation (V.64) d'Israelachvili, c'est-à-dire avec les modèles de la figure (V.3), sont rassemblés sur la figure (V.4). Pour utiliser l'approximation d'Israelachvili à une température T , il faut connaître les indices de réfraction du pentane et de l'eau dans le visible à cette température (Eq. (V.63)). L'indice de l'eau dans le visible est disponible à toute température dans la littérature [37], et l'évolution de l'indice de réfraction du pentane avec la température a été déterminé expérimentalement par réfractométrie différentielle (cf. paragraphe (III.4.3.a)).

On remarque sur la figure (V.4) que, quels que soient les modèles utilisés pour les fonctions $\epsilon(i\omega)$, la constante de Hamaker totale W peut se mettre sous la forme :

$$W = W_0(T_{w2} - T) \quad \text{Eq. (V.68)}$$

où W_0 est une constante (exprimée en J.K^{-1}) et T_{w2} la température de changement de signe de la constante de Hamaker.

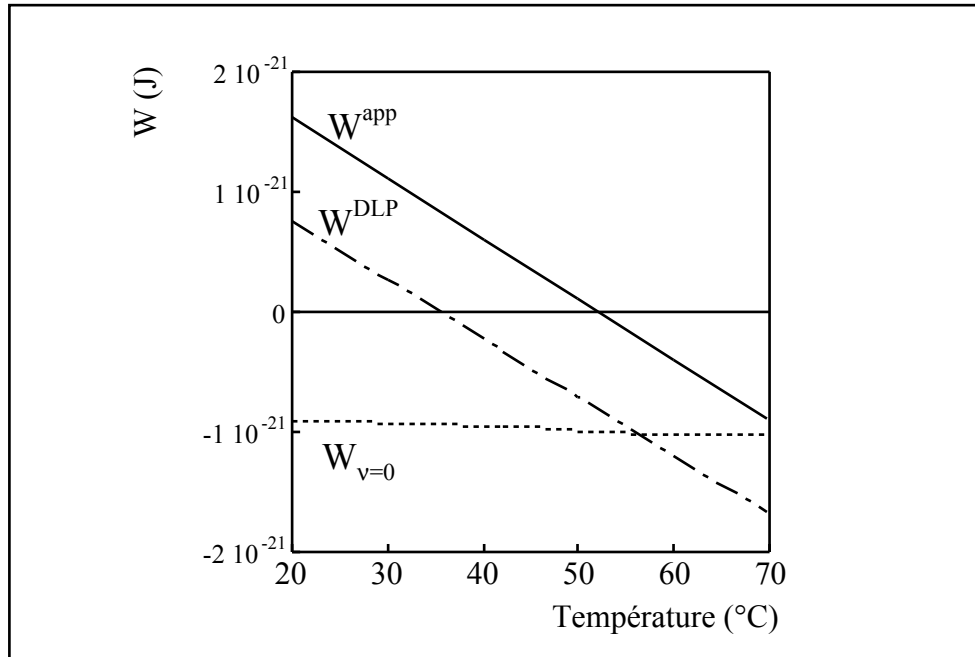


Figure (V.4) : évolution, en fonction de la température, de la constante de Hamaker du système eau/pentane/vapeur calculée à partir des modèles de la figure (V.2), W^{DLP} , ou de l'approximation d'Israelachvili, W^{app} ; la partie statique $W_{v=0}$ de la constante de Hamaker, commune aux deux modèles, est aussi représentée.

Nous avons également, sur la figure (V.4), représenté l'évolution de la partie statique $W_{v=0}$ de la constante de Hamaker en fonction de la température. Cette contribution statique ne dépend que des constantes diélectriques statiques des milieux en présence (Eq. (V.37)) et ne dépend donc pas des modèles utilisés pour décrire les fonctions $\epsilon(i\omega)$ des divers milieux. D'après l'équation (V.37), cette contribution est proportionnelle à la température absolue, et ne varie donc pas beaucoup sur le domaine de températures étudié (de 20°C à 70°C) sur la figure (V.4).

L'utilisation du *modèle* (1) pour calculer la constante de Hamaker permet d'obtenir, par régression linéaire de la forme (V.68) :

$$\begin{aligned} W_0^{\text{DLP}}(\text{C5}) &\approx 5,2 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \\ T_{w2}^{\text{DLP}}(\text{C5}) &\approx 35^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Le *modèle* (2), qui correspond à l'approximation d'Israelachvili, donne :

$$W_0^{\text{app}}(\text{C5}) \approx 5,4.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$T_{w2}^{\text{app}}(\text{C5}) \approx 52,5^\circ \text{ C}$$

La constante W_0 du système eau/pentane/vapeur obtenue à l'aide de l'approximation d'Israelachvili est donc très proche de celle obtenue à partir des modèles plus précis de la figure (V.2). La seule différence notable entre les deux modèles se situe donc au niveau de la température T_{w2} d'annulation de la constante de Hamaker. Or, cette température T_{w2} est une quantité accessible expérimentalement. En effet, nous avons vu aux chapitres II et IV que la transition de mouillage critique des alcanes sur l'eau avait lieu précisément à la température d'annulation de la constante de Hamaker [29]. Or, la transition de mouillage critique du pentane sur l'eau a lieu à $T_{w2} \approx 53^\circ \text{C}$ [29]. Dans la mesure où aucun des modèles utilisés ne décrit parfaitement la constante diélectrique expérimentale de l'eau, la comparaison avec l'expérience est le seul moyen efficace de ségrégation entre ces divers modèles. Le modèle d'Israelachvili des constantes diélectriques, bien que très simple, permet un calcul de la constante de Hamaker du système eau/pentane/vapeur en excellent accord avec les observations expérimentales.

Nous nous placerons donc, dans la suite de notre étude, dans le cadre de l'approximation d'Israelachvili, et nous utiliserons l'équation (V.64), obtenue à partir du modèle (V.60) pour les constantes diélectriques, afin de calculer les constantes de Hamaker des systèmes eau/alcanes/vapeur. Lorsque cela sera possible, nous comparerons les résultats ainsi obtenus avec les observations expérimentales.

c) Comparaison avec la constante de Hamaker dans le modèle à quatre milieux

Comme nous l'avons vu au paragraphe (V.2.2), une description plus fidèle du système considéré lors de l'étude du mouillage d'un alcane sur l'eau consiste à utiliser un modèle à quatre milieux. Ragil *et al.* ont montré [19], par des calculs de champ moyen à partir de mesures d'adsorption de vapeurs d'alcane sur l'eau, que la densité de l'alcane à proximité de l'interface eau/alcanes est supérieure d'approximativement 12% à la densité de l'alcane en volume, sur une distance de l'ordre de la longueur de corrélation de l'alcane liquide. C'est pourquoi il est possible de modéliser le système étudié par la juxtaposition de quatre milieux.

Nous avons vu au paragraphe (V.3.2.a) que la prise en compte de ce milieu supplémentaire permet d'établir une nouvelle expression pour la constante de Hamaker, dans le cadre de l'approximation d'Israelachvili (Eq. (V.65)). L'utilisation de cette expression pour le système eau/pentane/vapeur donne une évolution de la constante de Hamaker avec la température conforme à l'équation (V.68), avec les paramètres :

$$W_0^{4\text{milieux}}(\text{C5}) \approx 5,2.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$T_{w2}^{4\text{milieux}}(\text{C5}) \approx 53^\circ \text{ C}$$

Ces résultats étant pratiquement identiques à ceux obtenus dans le cadre de l'approximation d'Israelachvili avec un simple modèle à trois milieux, ils confirment le fait

que l'inclusion d'un quatrième milieu, si elle permet de calculer le terme B, ne modifie pratiquement pas l'estimation de la constante de Hamaker. Nous nous contenterons donc, par la suite, de calculer les constantes de Hamaker avec un modèle à trois milieux.

d) Cas des autres alcanes

Pour les autres alcanes, il est possible d'effectuer exactement les mêmes calculs que pour le pentane. Nous allons étudier en détail les cas du butane (noté C4), de l'hexane (C6), et de l'heptane (C7), car ces alcanes ont été étudiés expérimentalement au chapitre IV. Puis nous calculerons les constantes de Hamaker à 20°C dans le cas de l'octane (C8) et du décane (C10), car elles seront indispensables lors de l'étude des fluctuations thermiques au chapitre VII.

Le mouillage de l'hexane (C6) sur l'eau a été étudié expérimentalement par Shahidzadeh *et al.* [42] : déterminée en extrapolant à salinité nulle les résultats obtenus pour l'hexane sur des solutions d'eau salée, la température de transition de mouillage critique de l'hexane sur l'eau est égale à 96°C (cf. paragraphe (IV.1.1)). En ce qui concerne l'évolution de la constante de Hamaker correspondante, le *modèle* (1) de constantes diélectriques donne, pour les coefficients de l'équation (V.68) :

$$\begin{aligned} W_0^{\text{DLP}}(\text{C6}) &\approx 4,5 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \\ T_{w2}^{\text{DLP}}(\text{C6}) &\approx 75^\circ\text{C} \end{aligned}$$

et le *modèle* (2) donne :

$$\begin{aligned} W_0^{\text{app}}(\text{C6}) &\approx 4,7 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \\ T_{w2}^{\text{app}}(\text{C6}) &\approx 96^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Comme dans le cas du pentane, les deux modèles employés donnent des résultats très proches, qui ne diffèrent que par la température T_{w2} d'annulation de la constante de Hamaker. Cette fois encore, l'approximation d'Israelachvili, ou *modèle* (2), donne un résultat en excellent accord avec les observations expérimentales, alors que le *modèle* (1) sous-estime de plus de 20°C la température T_{w2} .

Quant au butane (C4), bien que non étudié expérimentalement, le diagramme de phases de mouillage (IV.9) des alcanes et mélanges d'alcanes sur l'eau, établi au paragraphe (IV.2.3), suggère que sa transition de mouillage critique sur l'eau intervient pour une température de l'ordre de 10°C. Le calcul de la constante de Hamaker correspondante à partir du *modèle* (2) donne comme résultat : $T_{w2}^{\text{app}}(\text{C4}) \approx 2^\circ\text{C}$, ce qui est donc compatible avec les observations expérimentales du paragraphe (IV.2.3).

Le calcul de l'évolution de la constante de Hamaker du système eau/heptane(C7)/vapeur à partir du *modèle* (2) donne $T_{w2}^{\text{app}}(\text{C7}) \approx 150^\circ\text{C}$. Cependant, expérimentalement, nous n'avons pas étudié le mouillage de ce système en fonction de la

température, mais en fonction de la salinité de la solution aqueuse (cf. paragraphe (IV.1.3)). Le calcul, toujours dans le cadre de l'approximation d'Israelachvili (*modèle* (2)), de la constante de Hamaker $W_{C7}^{app}(C)$ du système eau salée/heptane/vapeur en fonction de la salinité C (en mol.l^{-1}) de la solution aqueuse donne (à partir des différences d'indice de réfraction déterminées au paragraphe (III.4.3.b)) :

$$W_G^{app}(C) \approx 1,0 \cdot 10^{-21} (5,2 - C) \quad (\text{en J})$$

Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales du paragraphe (IV.1.3), qui situent la transition de mouillage critique à une concentration en sel comprise entre 4,8 et 5,2 mol.l^{-1} .

Enfin, nous aurons besoin, lors de l'étude des fluctuations thermiques d'interface, au chapitre VII, de la valeur de la constante de Hamaker du système eau/alcane/vapeur à 20°C pour trois différents alcanes : l'hexane (C6), l'octane (C8), et le décane (C10). Nous utilisons, dans ce dessein, le *modèle* (2), car il s'est révélé être le plus apte à reproduire fidèlement nos observations expérimentales. A titre de comparaison, et afin d'avoir une idée de la précision de nos calculs, nous présentons également les résultats obtenus à l'aide du *modèle* (1) (distinguable par l'exposant DLP, en lieu et place de « app » pour le *modèle* (2)). Ces résultats sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} W_{C6}^{app}(20^\circ\text{C}) \approx 3,6 \cdot 10^{-21} \text{ J} & W_{C6}^{DLP}(20^\circ\text{C}) \approx 2,45 \cdot 10^{-21} \text{ J} \\ W_{C8}^{app}(20^\circ\text{C}) \approx 6,1 \cdot 10^{-21} \text{ J} & W_{C8}^{DLP}(20^\circ\text{C}) \approx 4,8 \cdot 10^{-21} \text{ J} \\ W_{C10}^{app}(20^\circ\text{C}) \approx 8,0 \cdot 10^{-21} \text{ J} & W_{C10}^{DLP}(20^\circ\text{C}) \approx 6,6 \cdot 10^{-21} \text{ J} \end{array}$$

Maintenant que nous savons calculer, à l'aide de l'équation (V.64), la constante de Hamaker d'un système composé d'une couche d'alcane pur entre un milieu semi-infini d'eau et un milieu semi-infini de vapeur, et que ces calculs sont en très bon accord avec les observations expérimentales du chapitre IV, il serait souhaitable d'étendre cette équation au cas des mélanges d'alcanes.

V.4.2 Constante de Hamaker d'un mélange d'alcanes sur l'eau

a) Constante diélectrique d'un mélange de liquides apolaires

D'après l'équation (V.64), il suffit, pour calculer la constante de Hamaker d'un système eau/mélange d'alcanes/vapeur, dans le cadre de l'approximation d'Israelachvili, de connaître la constante diélectrique statique et l'indice de réfraction dans le visible du mélange

d'alcanes considéré. Connaissant les constantes diélectriques statiques des alcanes purs et leurs indices de réfraction (cf. tableau (III.1)), il est possible de calculer ceux d'un mélange d'alcanes. En effet, reformulant en langage moderne l'hypothèse de Biot et Arago [43], Urbanczyk et Van Hook vérifient, à l'aide des données de la littérature, la formule suivante pour la réfraction molaire $R(\omega)$ d'un mélange de liquides apolaires [40] :

$$R(\omega) = \sum_j x_j R_j(\omega) \quad \text{Eq. (V.69)}$$

où x_j et $R_j(\omega)$ sont respectivement la fraction molaire et la réfraction molaire à la pulsation ω du composé apolaire (j).

Les alcanes étant des molécules apolaires, nous pouvons appliquer l'équation (V.69) d'additivité des réfractions molaires aux mélanges d'alcanes. Une fois que nous connaissons $R(\omega)$ du mélange d'alcanes étudié pour $\omega=0$ et pour une pulsation ω dans le visible, l'équation de Lorenz-Lorentz (V.67) nous permet d'accéder à la constante diélectrique statique et à l'indice de réfraction dans le visible du mélange, si l'on connaît la densité (masse volumique) de ce mélange.

Pour pouvoir mener à bien ce calcul de constante de Hamaker dans le cas d'un mélange d'alcanes, il faut donc connaître la densité et la composition du mélange considéré. L'utilisation d'une équation d'état est donc indispensable.

b) Influence de l'équation d'état : cas particulier du mélange propane/hexane

Nous allons nous intéresser plus précisément au cas particulier du mélange de propane et d'hexane de composition variable, étudié expérimentalement au paragraphe (IV.2).

L'équation d'état la plus simple pour décrire les propriétés volumiques d'un liquide pur en équilibre avec sa vapeur est l'équation de van der Waals [44] :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{Eq. (V.70)}$$

où $R \approx 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante du gaz parfait, T est la température, P la pression, V le volume et n le nombre de moles du système, composé de molécules (i). La constante b est appelée « **volume molaire exclu** » et a pour origine l'impénétrabilité des nuages électroniques des molécules. Elle est donc liée à la taille des molécules (i), et plus particulièrement au **diamètre de sphère dure** σ de celles-ci, par la relation [7] :

$$b = \frac{2}{3} \pi N_a \sigma^3 \quad \text{Eq. (V.71)}$$

où $N_a \approx 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est la constante d'Avogadro.

La constante a est liée à la constante c_{ii} du potentiel (V.1) d'interaction de van der Waals entre molécules (i), et à la taille σ des molécules (i), à travers la relation [7] :

$$a = \frac{2}{3} \pi N_a^2 \frac{c_{ii}}{\sigma^3} \quad \text{Eq. (V.72)}$$

Dans une vision simplificatrice, on peut considérer que la constante b représente la contribution à l'équation d'état des interactions à courte portée entre molécules, et que la constante a représente les interactions cohésives à longue portée de van der Waals [7].

L'équation (V.70) de van der Waals peut s'écrire sous une forme légèrement différente si on utilise la densité C en nombre de moles par volume, définie par : $C = n/V$. L'équation de van der Waals devient alors :

$$P = \frac{CRT}{1 - Cb} - aC^2 \quad \text{Eq. (V.73)}$$

Les propriétés volumiques des équilibres liquide/gaz d'alcanes sont bien décrites par l'équation d'état de Peng-Robinson [45], qui est un raffinement de l'équation de van der Waals :

$$P = \frac{CRT}{1 - Cb} - \frac{a(T) \hat{C}}{1 + Cb(2 - Cb)} \quad \text{Eq. (V.74)}$$

où le coefficient d'interaction $a(T)$ n'est plus une constante et dépend de la température T selon les relations données en *Annexe* de ce chapitre.

Pour décrire les propriétés volumiques de l'équilibre liquide/gaz d'un mélange d'alcanes, on peut utiliser directement l'équation d'état de Peng-Robinson (V.74) ou une version plus élaborée de cette équation, dite « avec translation de volume » [46], qui permet, à l'aide d'un paramètre empirique supplémentaire, de décrire encore mieux la densité des phases d'alcanes liquides.

Nous avons étudié expérimentalement, au paragraphe (IV.2), le mouillage sur l'eau d'un mélange de propane et d'hexane de composition variable, en fonction de la pression partielle d'alcanes. Lors d'une augmentation progressive de la pression partielle d'alcanes (i.e. de la fraction molaire de propane dans le mélange liquide), ce système subit la succession de deux transitions de mouillage, la seconde étant une transition de mouillage critique, qui a lieu pour une pression partielle P_a d'alcanes d'environ 5,1 bar [47,48].

L'utilisation de la procédure décrite au paragraphe (V.4.2.a) précédent, dans le cadre de l'approximation d'Israelechvili, et de l'équation d'état de Peng-Robinson va nous permettre de calculer la constante de Hamaker du système « eau/(propane-hexane)/vapeur » en fonction de la pression partielle P_a d'alcanes. Nous pourrions alors déterminer la pression P_{aw2} pour laquelle s'annule cette constante de Hamaker et la comparer à la pression expérimentale de transition de mouillage critique.

A une pression partielle P_a d'alcane donnée, l'équation d'état de Peng-Robinson permet de connaître la composition et la densité de la phase liquide, ce qui permet, via les équations (V.67) et (V.69) de déduire l'indice de réfraction et la constante diélectrique statique de la phase liquide d'alcane. L'évolution de la constante de Hamaker, alors déterminée grâce à l'équation (V.64), est représentée sur la figure (V.5), dans le cas de l'utilisation de l'équation de Peng-Robinson classique et dans celui de l'équation de Peng-Robinson avec translation de volume.

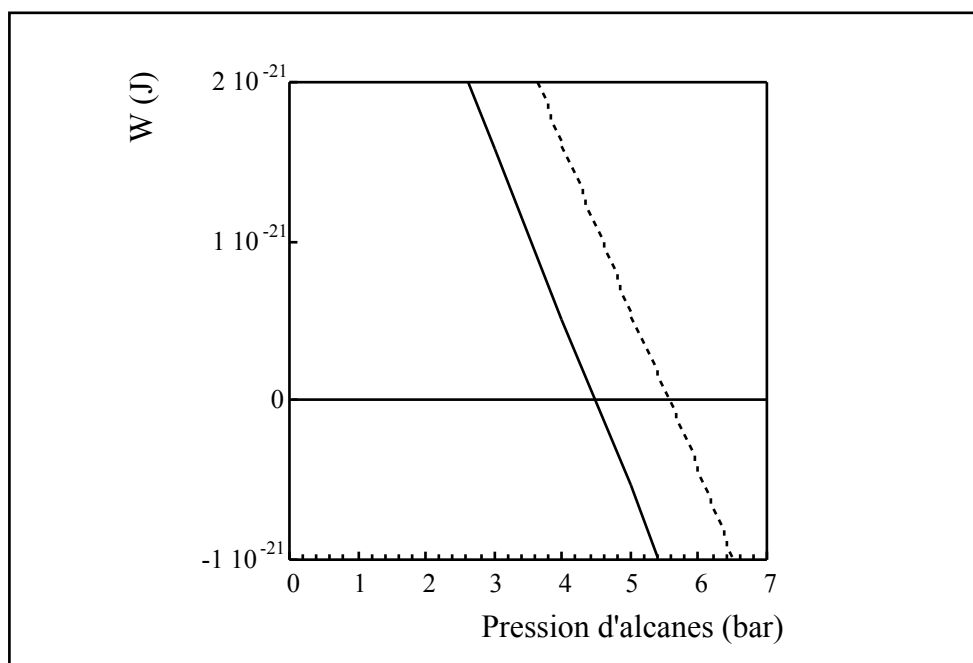


Figure (V.5) : évolution de la constante de Hamaker du système eau/(propane-hexane)/vapeur en fonction de la pression partielle d'alcane, calculée à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson classique (trait pointillé) et avec translation de volume (trait plein).

La constante de Hamaker calculée à partir de l'équation de Peng-Robinson classique s'annule pour une pression $P_{aw2} \approx 5,7\text{bar}$. L'utilisation de l'équation de Peng-Robinson avec translation de volume donne : $P_{aw2} \approx 4,5\text{bar}$. Bien que ces deux équations d'état donnent des compositions parfaitement identiques, elles fournissent des valeurs légèrement différentes en ce qui concerne la densité de la phase liquide, ce qui se traduit par de légères différences d'indice de réfraction. L'indice de réfraction du liquide en question étant très proche de celui de l'eau, et la constante de Hamaker faisant intervenir la différence entre ces deux indices (Eq. (V.64)), le résultat final est très sensible à la prédiction de la densité du mélange liquide par l'équation d'état.

Bien que cette procédure permette d'estimer la pression partielle d'alcane de mouillage critique sur l'eau de n'importe quel mélange de composés miscibles apolaires, nous avons voulu, dans le cas du mélange de propane et d'hexane, nous affranchir de l'influence de l'équation d'état évoquée ci-dessus. Nous avons donc, par réfractométrie différentielle (paragraphe (III.2)), mesuré directement l'indice de réfraction du mélange liquide de propane et d'hexane en fonction de la pression partielle d'alcane. Ainsi, la partie statique de la

constante de Hamaker étant très peu sensible à la densité de la phase liquide (car la constante diélectrique statique de l'eau est très éloignée de celle des alcanes), nous pouvons calculer une constante de Hamaker indépendante de l'équation d'état utilisée pour décrire le mélange de propane et d'hexane. Le résultat de ce calcul, présenté sur la figure (V.6), donne pratiquement le même résultat que celui obtenu par utilisation de l'équation de Peng-Robinson avec translation de volume (figure (V.5)) : la constante de Hamaker change de signe à environ 4,5 bar.

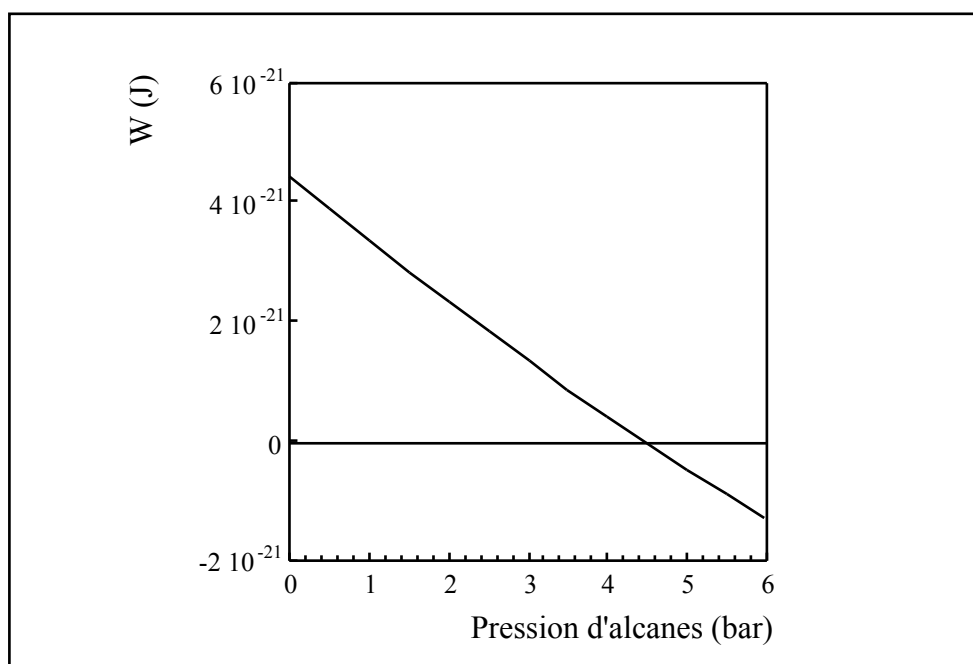


Figure (V.6) : évolution de la constante de Hamaker du système eau/(propane-hexane)/vapeur en fonction de la pression partielle d'alcanes, calculée à partir des mesures de réfractométrie différentielle décrites au paragraphe (III.4.3.c).

L'équation d'état de Peng-Robinson avec translation de volume décrit donc mieux que l'équation de Peng-Robinson classique la densité de la phase liquide. Cela n'a rien de surprenant car c'est avec cet objectif que le paramètre de translation de volume a été introduit [46].

Finalement, la valeur de 4,5 bar obtenue pour la pression partielle d'alcanes de changement de signe de la constante de Hamaker, ce qui correspond à un nombre de carbones équivalent $\text{NCE}_{w2}^{\text{app}}(20^\circ\text{C}) \approx 4,3$ (cf. Eq. (IV.6)), est en accord raisonnable avec l'observation de la transition de mouillage critique à environ 5,1 bar (c'est-à-dire pour un nombre de carbones équivalent d'environ 4,1).

L'extension du calcul de la constante de Hamaker au cas des mélanges de composés miscibles apolaires, présentée au paragraphe (V.4.2.a), est donc tout à fait légitime.

V.4.3 Calcul de la constante B pour les alcanes purs sur l'eau

a) Cas du pentane : influence du modèle de la constante diélectrique

Nous avons vu au paragraphe (V.2.2) qu'un modèle à quatre milieux permet de calculer le terme B, second terme du développement en $1/l$ (l étant la distance entre interfaces) de la pression de disjonction due aux interactions de van der Waals. Ce terme étant indispensable pour interpréter théoriquement l'existence d'une transition de mouillage critique des alcanes sur l'eau (cf. chapitres II et IV), il est particulièrement important de l'évaluer pour chacun des alcanes étudiés dans cette thèse.

Ce calcul fait intervenir une distance b , épaisseur de la couche (milieu noté 4) dans laquelle la densité d'alcanes est supérieure à la densité d'alcanes en volume [19]. Cette distance b étant de l'ordre de la longueur de corrélation en volume de l'alcane considéré, c'est-à-dire de l'ordre de la dimension moléculaire, nous avons décidé, afin d'éviter d'inclure un paramètre ajustable dans le calcul de B, de la prendre égale au diamètre de sphère dure σ de l'alcane considéré. Les valeurs de σ pour tous les alcanes étudiés, obtenues à partir des expressions de b de Peng et Robinson [45], sont rassemblées dans l'*Annexe* de ce chapitre.

Nous allons voir, dans le cas du mouillage du pentane sur l'eau, que, comme pour le calcul de la constante de Hamaker effectué au paragraphe (V.4.1.a), la valeur de B (déduite des équations (V.55) et (V.56)) dépend du modèle de constante diélectrique utilisé. La valeur obtenue à partir du *modèle* (1) est :

$$B_{C_5}^{DLP}(20^\circ C) \approx 4,2.10^{-30} \text{ J.m}$$

La valeur obtenue à partir du *modèle* (2) utilisant l'approximation d'Israelachvili, c'est-à-dire à partir de la formule (V.66), est :

$$B_{C_5}^{app}(20^\circ C) \approx 5,6.10^{-30} \text{ J.m}$$

Ce terme B a été estimé expérimentalement par Ragil *et al.* [28,29], à partir de l'ajustement de la divergence d'épaisseur du film de pentane à l'équation (II.21), comme étant de l'ordre de $5,1.10^{-30}$ J.m entre 25°C et 52°C. Les deux modèles de constantes diélectriques entraînent donc des prévisions de B tout à fait raisonnables. Par souci de cohérence avec les calculs de constantes de Hamaker effectués aux paragraphes (V.4.1) et (V.4.2), nous privilégierons l'approximation d'Israelachvili pour calculer B, tout en utilisant le *modèle* (1) pour avoir une idée de la précision du calcul.

b) Influence de la température

L'équation (II.21) qui donne le comportement en $(T_{w2}-T)^{-1}$ de la divergence de l'épaisseur du film de mouillage lors d'une transition de mouillage critique est établie au paragraphe (II.2.3) avec l'hypothèse que le terme B ne change pas de signe dans l'intervalle de température où la constante de Hamaker W change de signe. Cette hypothèse est effectivement vérifiée pour les systèmes que nous étudions. A titre d'illustration, la figure (V.7) représente le terme B du système eau/pentane/vapeur en fonction de la température :

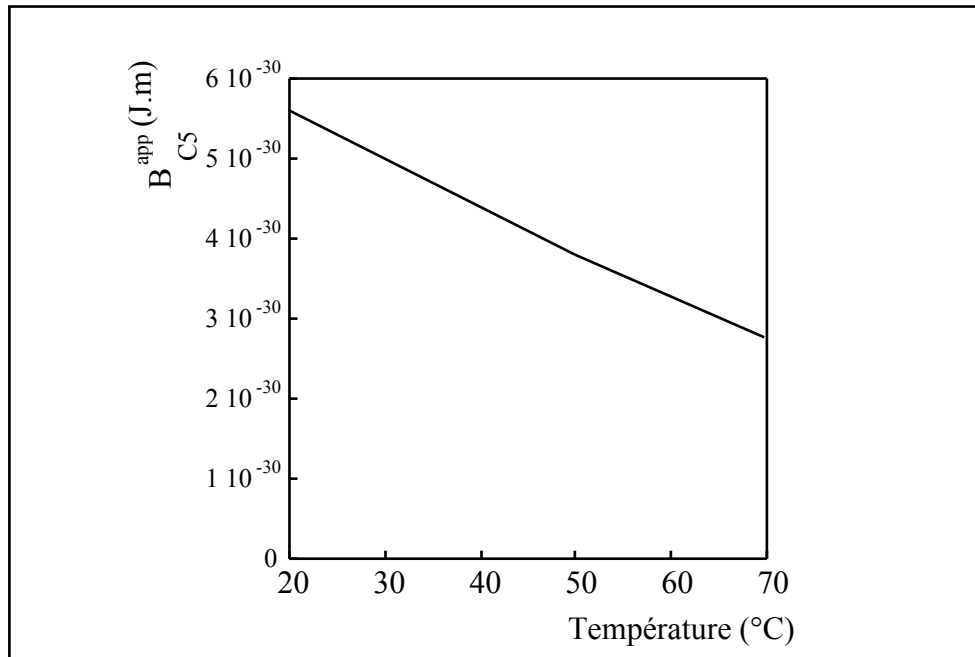


Figure (V.7) : évolution de B_{C5}^{app} en fonction de la température.

On voit bien, sur la figure précédente, que le terme B varie linéairement avec la température, mais qu'il reste positif sur tout l'intervalle de température pertinent.

c) Cas des autres alcanes

Lors de l'étude des fluctuations thermiques d'interface, au chapitre VII, nous aurons besoin de la valeur du terme B à 20°C pour l'hexane (C6), l'octane (C8), et le décane (C10).

Voici les valeurs en question, obtenues à partir de l'approximation d'Israelachvili (symbole app en exposant), et, pour comparaison, celles obtenues à partir du *modèle* (1) de constante diélectrique (symbole DLP en exposant) :

$$\begin{array}{ll} B_{C6}^{app}(20^{\circ}C) \approx 8,1.10^{-30} \text{ J.m} & B_{C6}^{DLP}(20^{\circ}C) \approx 6,3.10^{-30} \text{ J.m} \\ B_{C8}^{app}(20^{\circ}C) \approx 12,4.10^{-30} \text{ J.m} & B_{C8}^{DLP}(20^{\circ}C) \approx 9,8.10^{-30} \text{ J.m} \\ B_{C10}^{app}(20^{\circ}C) \approx 15,8.10^{-30} \text{ J.m} & B_{C10}^{DLP}(20^{\circ}C) \approx 13,0.10^{-30} \text{ J.m} \end{array}$$

V.5 Conclusion de l'étude de la théorie DLP

Nous avons vu que le principe d'additivité des interactions de van der Waals est fondamentalement faux, mais que la théorie DLP des interactions de van der Waals permet de s'en affranchir, en considérant les corps macroscopiques comme des milieux continus.

Au prix de quelques approximations concernant la forme des spectres de constante diélectrique des milieux concernés, et en négligeant les effets de retard des interactions de London, la théorie DLP peut être considérablement simplifiée. Les seules données nécessaires au calcul de l'interaction entre interfaces due aux interactions de van der Waals sont alors les constantes diélectriques statiques et les indices de réfraction dans le visible des milieux étudiés.

Les calculs effectués à partir de cette version simplifiée de la théorie DLP permettent une prédiction des températures de transition de mouillage critique des alcanes sur l'eau en excellent accord avec les résultats expérimentaux du chapitre IV. Cela permet de confirmer l'interprétation effectuée aux chapitres II et IV : la transition de mouillage critique des alcanes sur l'eau est bien due au changement de signe de la constante de Hamaker, qui traduit l'effet de l'ensemble des interactions intermoléculaires à longue portée de van der Waals en termes d'interaction entre les interfaces substrat/liquide et liquide/vapeur.

ANNEXE : l'équation d'état de Peng-Robinson

L'équation d'état de Peng-Robinson s'écrit [45] :

$$P = \frac{CRT}{1 - Cb} - \frac{a(T)\tilde{C}}{1 + Cb(2 - Cb)} \quad \text{Eq. (V.74)}$$

où $R \approx 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante du gaz parfait, T est la température, P la pression, et C la densité (en moles par volume) du système considéré.

Les coefficients $a(T)$ et b sont déterminés par Peng et Robinson [45] à partir des coordonnées T_C et P_C du point critique du corps considéré :

$$b = 0,07780 \frac{RT_C}{P_C}$$

$$a(T_C) = 0,45724 \frac{(RT_C)^2}{P_C}$$

La dépendance de $a(T)$ avec la température est obtenue par Peng et Robinson par ajustement des isothermes $P(V)$ de nombreux composés à différentes températures [49]. Cette procédure donne les relations [45] :

$$a(T) = a(T_C)\alpha(T_R, w)$$

où

$$T_R = T / T_C$$

$$w = -1 - \log_{10}(P(T_R = 0,7) / P_C)$$

$$\alpha^{1/2}(T_R, w) = 1 + K(1 - T_R^{1/3})$$

$$K = 0,37464 + 1,54226 w - 0,26992 w^2$$

ALCANE	σ (Å)	b (m ³ .mol ⁻¹)	$a(20^\circ\text{C})$ (J.m ³ .mol ⁻²)
Butane	3,85	$0,72.10^{-4}$	1,87
Pentane	4,17	$0,92.10^{-4}$	2,69
Hexane	4,42	$1,09.10^{-4}$	3,96
Heptane	4,69	$1,30.10^{-4}$	5,16
Octane	4,92	$1,50.10^{-4}$	6,63
Décane	5,32	$1,90.10^{-4}$	9,39

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.S. Bradley, Phil. Mag. 13, 853 (1932).
- [2] B.V. Deryaguin, Kolloid Zeits. 69, 155 (1934).
- [3] J.H. de Boer, Trans. Faraday Soc. 32, 21 (1936).
- [4] H.C. Hamaker, Physica 4, 1059 (1937).
- [5] E.M. Lifshitz, J. Exp. Theor. Phys. USSR 29, 94 (1955) ; traduction en Anglais : E.M. Lifshitz, Soviet Physics, JETP 2, 73 (1956).
- [6] I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskii, Adv. Phys. 10, 165 (1961).
- [7] J.N. Israelachvili, in: *"Intermolecular and Surface Forces"*, (Academic Press, London, second edition, 1991).
- [8] W.H. Keesom, Physikalische Zeit. 22, 129 (1921).
- [9] P. Debye, Physikalische Zeit. 22, 302 (1921).
- [10] R. Eisenschitz und F. London, Zeit. für Physik 60, 491 (1930).
- [11] F. London, Trans. Faraday Soc. 33, 8 (1937).
- [12] H.B.G. Casimir and D. Polder, Phys. Rev. 73, 360 (1948).
- [13] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, in : *"The Electrodynamics of Continuous Media"*, (Pergamon Press, London, 1960).
- [14] P. Richmond, in : *"Colloid Science"*, (ed. D.H. Everett, The Chemical Society, London, 1974).
- [15] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, in : *"Physique Statistique"*, (Mir, Moscou, 1967).
- [16] D.B. Hough and L.R. White, Adv. Colloid Interface Sci. 14, 3 (1980).
- [17] J. Mahanty and B.W. Ninham, in : *"Dispersion Forces"*, (Academic Press, London, 1976).
- [18] M.R. Querry, D.M. Wieliczka and D.J. Segelstein, in : *"Handbook of Optical Constants of Solids II"*, (Academic Press, London, 1991).
- [19] K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta and J. Meunier, J. Chem. Phys. 105, 5160 (1996).
- [20] S. Dietrich and M. Napiorkowski, Phys. Rev. A 43, 1861 (1991).
- [21] V.B. Shenoy and W.F. Saam, Phys. Rev. Lett. 75, 4086 (1995).
- [22] V.A. Parsegian and B.W. Ninham, Nature 224, 1197 (1969).
- [23] M.J. Blunt, D.H. Fenwick and D.Zhou, Soc. Pet. Eng. 27816, 371 (1994).
- [24] B.W. Ninham and V.A. Parsegian, J. Chem. Phys. 52, 4578 (1970).
- [25] D. Gingell and V.A. Parsegian, J. Theor. Biol. 36, 41 (1972).
- [26] C.M. Roth and A.M. Lenhoff, J. Colloid Interface Sci. 179, 637 (1996).
- [27] V.A. Parsegian and G.H. Weiss, J. Colloid Interface Sci. 81, 285 (1981).
- [28] K. Ragil, *"Mouillage critique des alcanes sur l'eau"*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, Oct. 1996.
- [29] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J.O. Indekeu and D. Bonn, Phys. Rev. Lett. 77, 1532 (1996).
- [30] F. Hauxwell and R.H. Ottewill, J. Colloid Interface Sci. 34, 473 (1970).
- [31] P. Richmond, B.W. Ninham and R.H. Ottewill, J. Colloid Interface Sci. 45, 69 (1973).
- [32] C. Del Cerro and G.J. Jameson, J. Colloid Interface Sci. 78, 362 (1980).
- [33] M. Elbaum and M. Schick, Phys. Rev. Lett. 66, 1713 (1991).
- [34] F. Buckley and A.A. Maryott, *"Tables of Dielectric Data for Pure Liquids and Dilute Solutions"*, U.S. National Bureau of Standards, Circular 589. Sup. of Documents, Washington, D.C. 1958.
- [35] L.D. Kislovskii, Opt. Spectrosc. (USSR) 1, 672 (1956) ; 2, 186 (1957) ; 7, 201 (1959).
- [36] J.M. Heller, Jr., R.N. Hamm, R.D. Birkhoff and L.R. Painter, J. Chem. Phys. 60, 3483 (1974).

- [37] R.C. Weast (Ed.), in : *"CRC Handbook of Chemistry and Physics"*, 66th edition (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985-86).
- [38] L.V. Lorenz, Wied. Ann. Phys. 9, 641 (1880).
- [39] H.A. Lorentz, Wied. Ann. Phys. 11, 70 (1880).
- [40] A. Urbanczyk and W.A. Van Hook, J. Chem. Thermodynamics 28, 975 (1996).
- [41] R.C. Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, in : *"The properties of Gases and Liquids"* (Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1977).
- [42] N. Shahidzadeh, D. Bonn, K. Ragil, D. Broseta and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 80, 3992 (1998).
- [43] J.D. Biot and D.F. Arago, Mem. Inst. France 7, 301 (1806).
- [44] J.D. van der Waals, Z.Physik.Chem. 13, 657 (1894).
- [45] D.Y. Peng and D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 15, 59 (1976).
- [46] A. Péneloux, E. Rauzy and R. Frère, Fluid Phase Equilibria 8, 7 (1982).
- [47] E. Bertrand, D. Bonn, D. Broseta and J. Meunier, J. Petrol. Sci. Eng. 24, 221 (1999).
- [48] E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J.O. Indekeu, D. Bonn and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 85, 1282 (2000).
- [49] B.S. Carey, L.E. Scriven and H.T. Davis, AIChE J. 24, 1076 (1978).

VI LA THEORIE DE CAHN

La théorie de Cahn [1] est une théorie phénoménologique des transitions de mouillage. Il s'agit d'une théorie de champ moyen, ce qui signifie que les fluctuations thermiques ne sont pas prises en considération. Nous allons voir pourquoi une telle approche est légitime et nous étudierons plus en détail l'effet des fluctuations thermiques d'interface au chapitre VII.

Cette théorie est l'application au mouillage, par Cahn, en 1977, de la théorie de Cahn et Hilliard (1958), qui présente le calcul général de l'énergie libre de l'interface entre deux phases à l'équilibre [2]. La théorie de Cahn et Hilliard repose sur l'idée de van der Waals (1893) de traduire le coût en énergie libre de la création d'une région interfaciale de densité hétérogène par un terme proportionnel au gradient de la densité au carré [3].

La théorie de Cahn ne présente aucune restriction sur les interactions moléculaires au sein de la phase L et de la phase V (interactions cohésives). Par contre, les interactions (adhésives) entre, d'une part, les molécules des phases L et V, et d'autre part les molécules du substrat S, sont uniquement à courte portée [1]. Cahn insiste à plusieurs reprises sur cette restriction et précise que sa théorie doit être modifiée dans le cas d'interactions moléculaires adhésives à longue portée comme les interactions de van der Waals [1]. Nous verrons d'ailleurs au paragraphe (VI.1.3) comment Ragil *et al.* [4] et Indekeu *et al.* [5] ont modifié la théorie de Cahn pour tenir compte des interactions à longue portée.

Bien que sa théorie soit suffisamment générale pour décrire tous les types de transitions de mouillage en présence d'interactions à courte portée, Cahn néglige le cas de la transition de mouillage critique, affirmant abusivement que toute transition de mouillage est du premier ordre [1]. Dès 1982, plusieurs groupes de théoriciens utilisent la théorie de Cahn pour montrer qu'une transition de mouillage peut être critique [6-8], ce que nous verrons au paragraphe (VI.1.1.b).

La théorie de Cahn, étant phénoménologique, a l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance exacte de la forme du potentiel d'interaction intermoléculaire. L'utilisation d'une théorie microscopique telle que la théorie de la fonctionnelle de densité [9] est pertinente dans le cas de molécules simples comme les atomes d'Hélium 4, car le potentiel intermoléculaire est connu [10-12]. Mais elle n'est pas adaptée à l'étude de molécules plus complexes telles que l'eau ou les alcanes, car la forme exacte du potentiel intermoléculaire à courte distance de ces molécules n'est pas connue. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser la théorie de Cahn. En outre, la théorie de Cahn a été utilisée avec succès pour expliquer qualitativement le comportement de mouillage de certains mélanges binaires [13,14]. Cependant, lors de ces utilisations, la température de mouillage est déterminée expérimentalement et n'est pas prédite par la théorie [14].

Comme nous le verrons au paragraphe (VI.2), d'un point de vue plus quantitatif, les tentatives de prédiction de la température de mouillage des alcanes sur l'eau par la théorie de Cahn, à partir de données expérimentales d'adsorption de vapeur d'alcanes sur l'eau, se

traduisent par un échec relatif, les températures de mouillage étant toutes sous-estimées d'environ 50°C [15,16].

Nous verrons enfin, au paragraphe (VI.3), qu'une légère modification de la théorie de Cahn permet de tenir compte du fort gradient de densité au niveau de l'interface entre le substrat (l'eau) et l'adsorbat (l'alcane) et d'améliorer ainsi considérablement les prédictions de température de mouillage des alcanes sur l'eau [17,18]. La théorie de Cahn ainsi modifiée donne des résultats en excellent accord quantitatif avec les observations expérimentales du chapitre IV.

VI.1 La théorie de Cahn

VI.1.1 La théorie de Cahn : le cas des interactions à courte portée

a) Théorie de Cahn et conclusions de Cahn

Afin de conserver les notations déjà introduites au cours des chapitres précédents, nous appellerons S la phase inerte, qui fait office de substrat, et L/V le binaire en contact avec le substrat S. Afin de simplifier le raisonnement nous considérerons le cas où le binaire L/V est un équilibre liquide/vapeur mais nous garderons à l'esprit le fait qu'il peut s'agir d'un binaire de liquides partiellement miscibles.

La théorie de Cahn est une théorie de champ moyen, ce qui signifie que les fluctuations thermiques ne sont pas prises en considération. Afin de préciser le domaine de validité d'une telle théorie, on définit la notion de dimension supérieure critique. La **dimension supérieure critique** d^* d'un système est la dimension au-dessus de laquelle les fluctuations thermiques peuvent être négligées [19].

Pour une transition de mouillage d'ordre n en présence d'interactions qui engendrent une pression de disjonction décroissant avec la distance interfaciale l en $l^{-\sigma}$, la dimension supérieure critique est [20,21] :

$$d^* = 3 - \frac{4}{\sigma + n} \quad \text{Eq. (VI.1)}$$

Cette formule peut être étendue au cas des interactions à courte portée en considérant que cela correspond à $\sigma \rightarrow \infty$ [20]. Quel que soit l'ordre n de la transition de mouillage, le cas d'un système avec interactions exclusivement à courte portée donne $d^* = 3$ [20-22]. Le cas des transitions de mouillage en présence exclusive d'interactions à courte portée dans un espace à trois dimensions est donc un cas limite [23], pour lequel il est difficile de dire, a

priori, si les fluctuations thermiques doivent être prises en considération [22,23]. Nous étudierons plus précisément, au chapitre VII, l'effet des fluctuations sur les transitions de mouillage.

Dans la théorie de Cahn, le substrat est considéré comme un mur solide, et coïncide avec le demi-espace ($z < 0$), où l'axe des coordonnées (Oz) est pris perpendiculaire à la surface du substrat. La densité C des phases L et V du fluide diphasique est considérée comme invariante selon les directions perpendiculaires à l'axe (Oz). Pour alléger les notations, on notera la densité C au lieu de $C(z)$. La densité de la phase vapeur est notée C_V (au lieu de $C(z \rightarrow \infty)$) et la densité du liquide à la coexistence liquide/vapeur est notée C_L . Enfin, C_S est la densité du fluide en contact avec la paroi, appelée **densité à la surface**.

Les interactions (adhésives) entre le substrat et le fluide sont supposées être à suffisamment courte portée pour que leur contribution à la densité (par unité de surface) d'énergie libre de surface du système puisse être écrite sous la forme d'une fonction $\Phi(C_S)$, appelée **énergie de contact**, et qui ne dépend que de la valeur de la densité à la surface C_S . La densité (par unité de surface) d'énergie libre de surface $\gamma[C]$ du système, correspondant au profil de densité C , s'écrit alors [1] :

$$\gamma[C] = \Phi(C_S) + \int_0^\infty \left[\Delta f(C, C_V) + \frac{1}{2} m \left(\frac{dC}{dz} \right)^2 \right] dz \quad \text{Eq. (VI.2)}$$

$$\text{avec} \quad \Delta f(C, C_V) = f(C) - f(C_V) - (C - C_V) \left(\frac{\partial f}{\partial C} \right)_{C_V} \quad \text{Eq. (VI.3)}$$

où f est la densité (volumique) d'énergie libre du fluide et m est une constante (positive) appelée **paramètre d'influence** [24]. $\gamma[C]$ est une fonctionnelle de C , ce qui signifie qu'elle dépend de la fonction $C(z)$ sur l'ensemble de son domaine de définition $[0, \infty[$. $\Delta f(C, C_V)$ est la densité (volumique) de grand potentiel du fluide, et représente le coût en densité volumique d'énergie libre associé à la création d'une région de densité uniforme différente des densités C_L et C_V des phases L et V [2]. Le second terme sous l'intégrale de l'équation (VI.2), appelé terme de **gradient au carré**, est le coût en densité volumique d'énergie libre associé à la présence d'une région de densité hétérogène : l'interface entre les phases L et V. Il s'agit en fait du premier terme d'un développement de Taylor de la densité volumique d'énergie libre au voisinage de la densité uniforme [2]. Considérer que les termes suivant du développement sont négligeables revient à ne prendre en considération que de faibles gradients de densité [2].

C'est van der Waals qui proposa le premier, en 1893 [3], d'inclure ce terme de gradient au carré lors du calcul de l'énergie libre de surface [25]. Cependant, l'idée originelle vient d'une analogie mécanique effectuée par Rayleigh en 1890 [26] : le premier terme sous l'intégrale de l'équation (VI.2) est l'analogue d'un terme d'énergie potentielle et le second (le gradient au carré) est l'analogue d'un terme d'énergie cinétique.

La figure (VI.1) représente l'allure typique des fonctions $f(C)$ et $\Delta f(C, C_V)$ pour un corps pur. D'après la règle de la tangente commune, les dérivées partielles de f par rapport à C en C_V et en C_L sont égales et représentent le potentiel chimique du système à la coexistence L/V. Sur la figure (VI.1), il s'agit de la pente de la droite en traits pointillés.

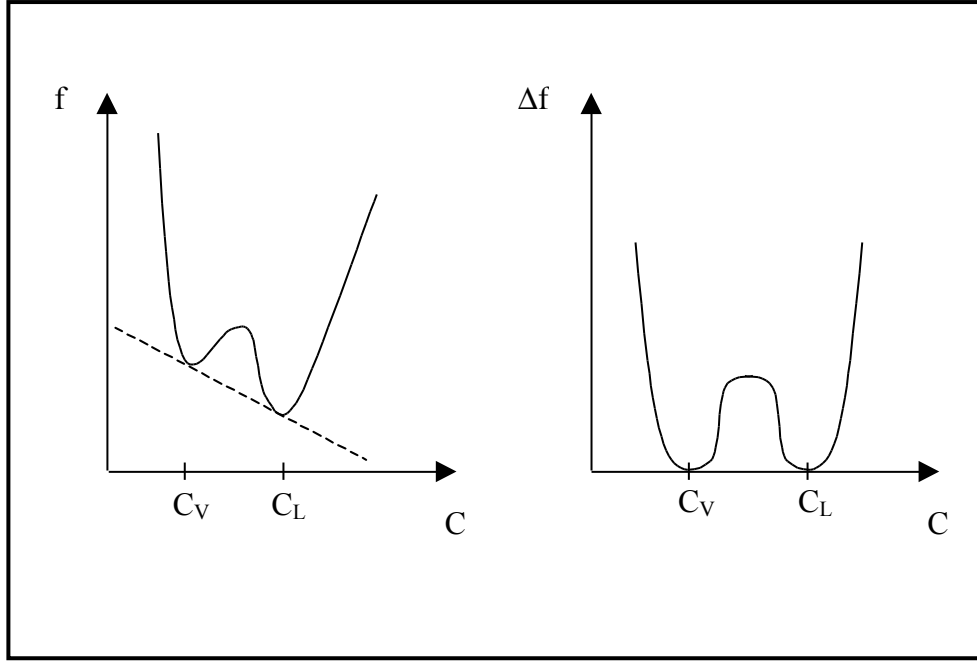


Figure (VI.1) : allure des fonctions $f(C)$ et $\Delta f(C, C_v)$ pour un corps pur.

Le profil de densité à l'équilibre $C(z)$ est celui qui minimise la fonctionnelle $\gamma[C]$, c'est-à-dire la densité superficielle d'énergie libre de surface. La minimisation de l'équation (VI.2) à l'aide des méthodes classiques du calcul variationnel [27] permet d'écrire l'équation d'Euler suivante :

$$\Delta f(C, \zeta) = \frac{1}{2} m \left(\frac{dC}{dz} \right)^2 + k \quad \text{Eq. (VI.4)}$$

où k est une constante que l'on peut déterminer à l'aide des conditions aux limites à l'infini : $\left(\frac{dC}{dz} \right)_{z \rightarrow \infty} = 0$, et $\Delta f(C_v, C_v) = 0$. La constante k est donc nulle et l'équation (VI.4) devient :

$$\Delta f(C, \zeta) = \frac{1}{2} m \left(\frac{dC}{dz} \right)^2 \quad \text{Eq. (VI.5)}$$

La condition aux limites naturelle en $z = 0$ s'écrit [28] :

$$\frac{d\Phi}{dC_s} = m \left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=0} \quad \text{Eq. (VI.6)}$$

Dans une situation de mouillage (partiel ou complet), la densité du fluide en contact avec la paroi est supérieure à celle du fluide en phase volumique, et la densité décroît avec la distance z à la paroi : le gradient $\frac{dC}{dz}$ est négatif. Dans ce cas, l'équation (VI.5) peut s'écrire :

$$\sqrt{\Delta f(C, \zeta)} = -\sqrt{\frac{m}{2}} \frac{dC}{dz} \quad \text{Eq. (VI.7)}$$

Dans une situation de séchage, la densité du fluide augmente avec la distance z à la paroi et le membre de droite de l'équation (VI.7) a le signe opposé. Par la suite, nous ne considérerons que le cas du mouillage.

La combinaison des équations (VI.6) et (VI.7) conduit à :

$$-\frac{1}{\sqrt{2m}} \frac{d\Phi}{dC_s} = \sqrt{\Delta f(C_s, C_v)} \quad \text{Eq. (VI.8)}$$

La minimisation de l'équation (VI.2) donne, en utilisant l'équation (VI.7) pour changer la variable d'intégration et passer de z à C , la densité (superficielle) d'énergie libre de surface à l'équilibre, c'est-à-dire la tension de surface γ du système :

$$\gamma = \Phi(C_s) + \sqrt{2m} \int_{C_v}^{C_s} \sqrt{\Delta f(C, \zeta)} dC \quad \text{Eq. (VI.9)}$$

L'équation (VI.9) peut aussi se mettre sous une forme équivalente, qui sera utilisée ultérieurement :

$$\gamma = \Phi(C_v) + \int_{C_v}^{C_s} \left[\frac{d\Phi}{dC} + \sqrt{2m} \sqrt{\Delta f(C, \zeta)} \right] dC \quad \text{Eq. (VI.10)}$$

La résolution de l'équation (VI.8), dont l'inconnue est la densité à la surface C_s , peut, comme nous allons le voir, se faire graphiquement, à l'aide de **portraits de phases** [1]. Avant d'effectuer cette résolution graphique, il convient d'explicitier la forme de la fonction f , la valeur du paramètre d'influence m , ainsi que le développement de Landau de l'énergie de contact Φ .

La densité volumique d'énergie libre $f(C)$ du fluide à la densité C et à la température T se calcule aisément lorsque l'**équation d'état** $P(C, T)$ du fluide est connue. En effet, à une température T donnée, la différentielle exacte de l'énergie libre $F(C, T)$ du fluide s'écrit (V étant le volume occupé par le fluide) :

$$dF(C, T) = -P(C, T) dV \quad \text{Eq. (VI.11)}$$

La densité volumique d'énergie libre est alors :

$$f(C) = \frac{F(C, T)}{V} = -\frac{1}{V} \int P(C, T) dV \quad \text{Eq. (VI.12)}$$

Le paramètre d'influence m détermine, dans l'équation (VI.2), le coût en densité superficielle d'énergie libre lié à la présence d'une région interfaciale, entre les phases L et V , de densité hétérogène. Sa détermination exacte nécessite la connaissance de la fonction de corrélation de paire du système, qui n'est calculable que pour quelques systèmes simples, comme, par exemple, les fluides de Lennard-Jones [24]. Pour les corps purs plus complexes,

m peut être facilement déterminé si la tension superficielle est connue. En effet, pour un corps pur à la coexistence liquide/vapeur, l'équation (VI.9) devient [2] :

$$\gamma = \sqrt{2m} \int_{C_V}^{C_L} \sqrt{\Delta f(C, \zeta)} dC \quad \text{Eq. (VI.13)}$$

Dans le cas d'une famille de composés chimiques, on peut utiliser une relation semi-empirique entre les paramètres de l'équation d'état du corps pur et son paramètre d'influence. Nous verrons une telle relation au paragraphe (VI.2) dans le cas des alcanes [24].

Dans sa théorie [1], Cahn ne donne nulle part la forme de l'énergie de contact $\Phi(C_S)$. Nous verrons dans le cas des alcanes sur l'eau (paragraphe (VI.2)) qu'il est possible de déterminer la fonction $\Phi(C_S)$ dans le cadre de la théorie de Cahn [16,29], lorsque des mesures de tension superficielle du substrat avec différentes pressions partielles de phase V sont disponibles dans la littérature. Néanmoins, d'un point de vue plus formel, dès 1982, de nombreux auteurs [6-8,30,31] utilisent le langage du modèle d'Ising de plus proches voisins et le développement de Landau [32] suivant :

$$\Phi(C_S) \approx \gamma_0 - h_1 C_S - \frac{1}{2} g C_S^2 \quad \text{Eq. (VI.14)}$$

Le terme constant γ_0 représente la tension superficielle du substrat isolé. Le terme linéaire en densité rend compte de la diminution d'énergie libre de surface liée à l'attraction de l'adsorbat par le substrat. Un **champ de surface** h_1 positif correspond donc à un substrat attractif (et à l'étude du mouillage) et un champ de surface h_1 négatif à un substrat répulsif (et à l'étude du séchage) [31]. Le terme quadratique en densité représente la réduction des interactions attractives au sein de l'adsorbat liée à la présence du substrat [30]. En effet, une molécule d'adsorbat au voisinage du substrat ne bénéficie pas du même nombre de molécules voisines que lorsqu'elle est loin du substrat [30]. De ce fait, ce terme représente un coût en énergie libre de surface et est positif, ce qui correspond à un **accroissement du couplage en surface** g négatif [31]. Notons que dans le cas de l'étude du ferromagnétisme, la grandeur g peut aussi être positive [31].

Une fois l'énergie de contact connue, le portrait de phases de la théorie de Cahn [1] peut être tracé. Il s'agit d'une résolution graphique de l'équation (VI.8) afin de déterminer la densité à la surface C_S à une température T donnée. Cela consiste à tracer indépendamment le membre de gauche et le membre de droite de l'équation en question en fonction de la densité C et à étudier la position des intersections C_S de ces deux courbes. Dans le cadre du modèle de Landau (VI.14) de l'énergie de contact $\Phi(C_S)$, l'équation (VI.8) s'écrit :

$$\frac{h_1 + g C_S}{\sqrt{2m}} = \sqrt{\Delta f(C_S, C_V)} \quad \text{Eq. (VI.15)}$$

où h_1 est positif (mouillage) et g est négatif. La figure (VI.2) représente un portrait de phase tracé dans le cadre de ce modèle d'énergie de contact, pour une température T inférieure à la température de transition de mouillage T_w que nous allons définir [1,30]. La courbe représentant $\sqrt{\Delta f(C, \zeta)}$ en fonction de la densité C s'annule pour les densités C_L et C_V des deux phases volumiques thermodynamiquement stables L et V.

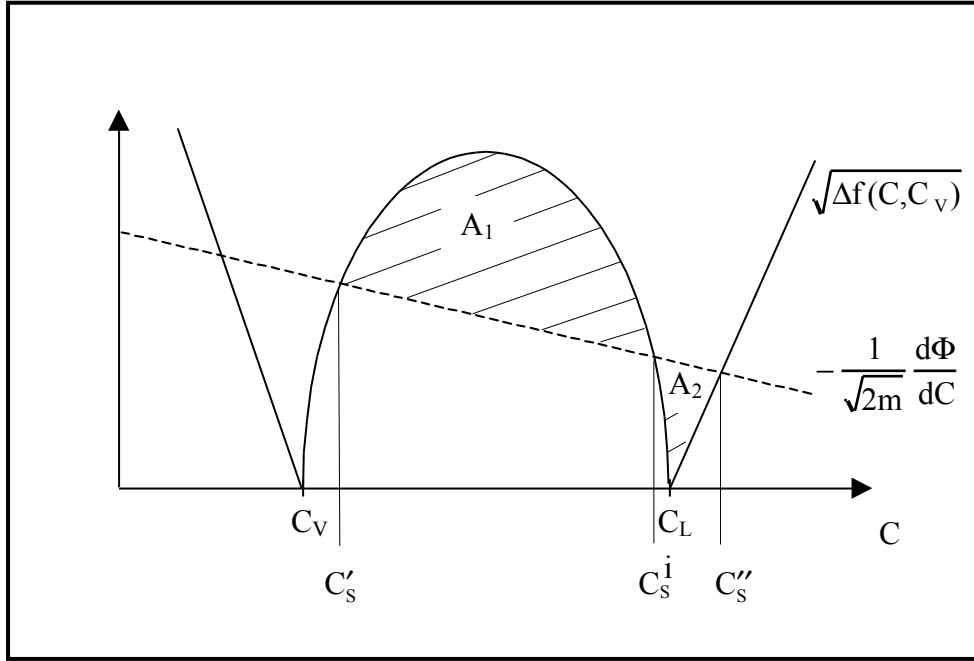


Figure (VI.2) : portrait de phases de Cahn (pour une température $T < T_w$).

Les deux courbes possèdent quatre points d'intersection, qui représentent les densités à la surface pour lesquelles la densité superficielle d'énergie libre de surface du système possède un extremum. Le point d'intersection le plus à gauche n'a pas de sens lorsqu'on étudie le mouillage (et pas le séchage), car il correspond à une densité inférieure à celle de la phase V. Parmi les trois solutions restantes, C_S^i correspond à un maximum de $\gamma[C]$ et donc à un état d'équilibre instable, et C'_S et C_S'' correspondent à deux minima de $\gamma[C]$ [1]. Reste à savoir laquelle de ces deux dernières densités à la surface correspond à un état d'équilibre stable et laquelle correspond à un état d'équilibre métastable. La valeur de la densité à la surface de l'état d'équilibre stable est celle qui conduit au minimum absolu de $\gamma[C]$.

Si l'état d'équilibre stable correspond à la densité à la surface C'_S , inférieure à la densité C_L du liquide L, alors cela signifie que la phase vapeur V est en contact avec le substrat et que l'état d'équilibre stable du système est l'état de **mouillage partiel**. Au contraire, si, à l'équilibre stable, la densité à la surface est C_S'' , valeur supérieure à la densité C_L , alors cela signifie qu'un film de densité supérieure à celle du liquide s'est condensé à la surface du substrat et que l'état d'équilibre stable est l'état de **mouillage complet**.

La différence de densité superficielle d'énergie libre de surface entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet est le coefficient d'étalement S et s'écrit, d'après l'équation (VI.10) :

$$S = - \int_{C'_S}^{C_S''} \left[\frac{d\Phi}{dC} + \sqrt{2m} \sqrt{\Delta f(C, C_V)} \right] dC \quad \text{Eq. (VI.16)}$$

Par définition [1], la **température de mouillage** T_w est la température pour laquelle cette intégrale S s'annule, c'est-à-dire pour laquelle les aires A_1 et A_2 de la figure (VI.2) sont égales, d'où le nom de **règle des aires équivalentes**.

Dans la mesure où la différence de densité $C_L - C_V$ diminue lorsque la température augmente et s'annule à la température critique T_C du binaire L/V, le maximum de la courbe $\sqrt{\Delta f(C, \zeta)}$ diminue lorsque la température augmente. La courbe $-\frac{1}{\sqrt{2m}} \frac{d\Phi}{dC}$ variant beaucoup plus lentement avec la température (car g et h_1 varient peu avec la température [29]), en augmentant la température à partir d'une température T inférieure à T_w (cf. figure (VI.2)), on diminue l'aire A_1 au profit de l'aire A_2 . On passe alors, à la température T_w , de l'état d'équilibre de mouillage partiel à l'état d'équilibre de mouillage complet. La densité à la surface d'équilibre stable subit alors une discontinuité : elle saute de C'_s à C''_s . Cela implique également une discontinuité de l'adsorption Γ , qui correspond au nombre de molécules adsorbées sur le substrat par unité de surface [1] :

$$\Gamma = \int_{C_V}^{C_S} \sqrt{\frac{m}{2\Delta f(C, \zeta)}} (C - C_V) dC \quad \text{Eq. (VI.17)}$$

L'adsorption étant une dérivée partielle première de l'énergie libre de surface (cf. paragraphe (II.1.1.a)), sa discontinuité implique que la transition de mouillage est une transition de phases de surface du premier ordre, qui, comme nous allons le voir, a lieu à une température strictement inférieure à la température critique T_C .

En effet, lorsque la température augmente et se rapproche encore de la température T_C , on arrive à la configuration du portrait de phases de la figure (VI.3), où la densité superficielle d'énergie libre de surface ne possède qu'un seul minimum, correspondant à la densité à la surface $C''_s > C_L$, et donc à un état d'équilibre de mouillage complet.

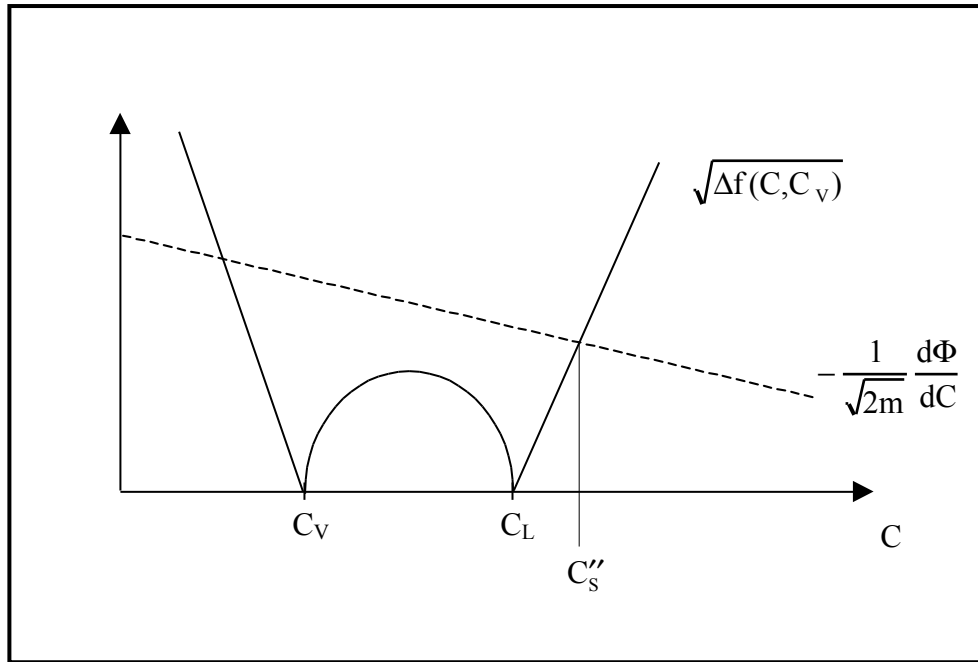


Figure (VI.3) : portrait de phase de Cahn (pour une température supérieure à T_{sp}^0)

Il n'y a plus, à cette température d'état de mouillage partiel métastable, ce qui permet d'expliquer la figure (II.2) représentant les états métastables de mouillage. Cela permet notamment de comprendre pourquoi l'état de mouillage complet est métastable sur un beaucoup plus grand domaine de température que l'état de mouillage partiel. Notons que la température pour laquelle on passe de la situation à trois extrema (figure (VI.2)) à la situation à un seul minimum (figure (VI.3)) correspond à la température T_{sp}^0 définie sur la figure (II.2).

Cette approche par portraits de phases permet également de décrire la transition de prémouillage, c'est-à-dire l'extension de la transition de mouillage dans la région du diagramme de phases du binaire L/V où seule la phase vapeur V est thermodynamiquement stable (cf. paragraphe (I.2.4)). La figure (VI.4) représente un portrait de phases de prémouillage : la fonction $\sqrt{\Delta f(C, C_v)}$ ne s'annule plus que pour la densité C_v , mais la construction des figures (VI.2) et (VI.3) peut être reproduite et le même raisonnement s'applique. La transition de prémouillage est la transition de phases de surface du premier ordre entre un état de faible adsorption, correspondant à la densité à la surface C'_s , et un état de forte adsorption, correspondant à la densité à la surface C''_s .

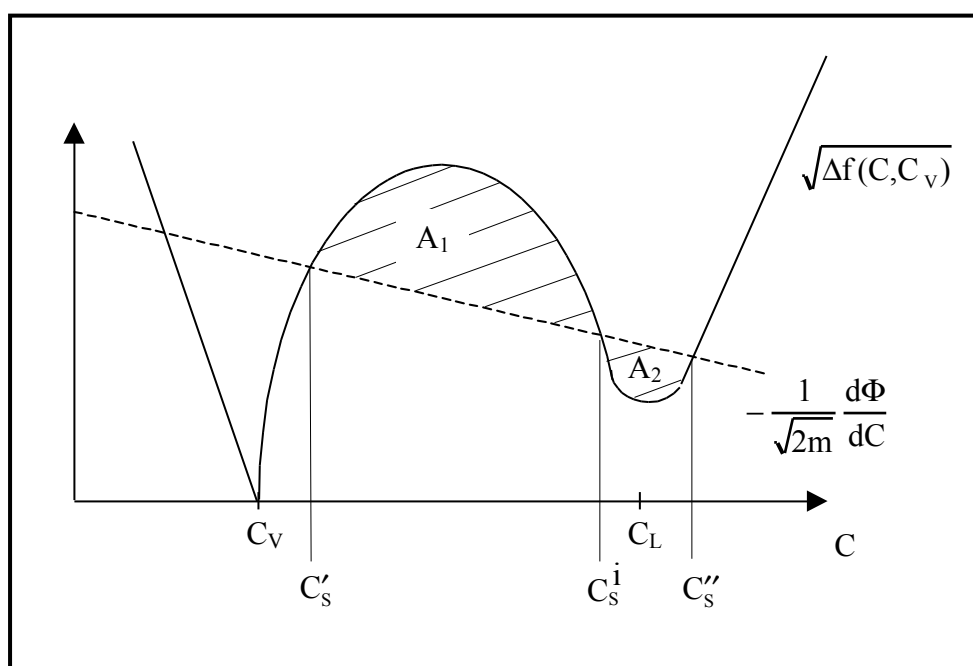


Figure (VI.4) : portrait de phases de Cahn pour la transition de prémouillage, c'est-à-dire lorsque V est la seule phase volumique thermodynamiquement stable.

La théorie de Cahn et la méthode des portraits de phases sont tout à fait générales et peuvent s'appliquer à toutes les situations de mouillage (ou de séchage), mais les conclusions de Cahn, à savoir que la transition de mouillage a nécessairement lieu (à une température inférieure à T_C) et est toujours du premier ordre [1], ne sont pas fondées. Rien ne s'oppose, en effet, à ce que, pour certaines valeurs des paramètres h_1 et g dans le cadre du modèle (VI.14) de l'énergie de contact, le portrait de phases reste dans la configuration de la figure (VI.3) sur tout le domaine des températures comprises entre le point triple et le point critique de

l'adsorbat. Dans ce cas, l'état d'équilibre est toujours l'état de mouillage complet et aucune transition de mouillage n'intervient.

En outre, en 1982, Pandit et Wortis [6], puis Nakanishi et Fisher [8], ont montré, à partir de la théorie de Cahn et de l'équation (VI.2), que la transition de mouillage pouvait être du second ordre.

b) Au-delà des conclusions de Cahn : la transition de mouillage critique

Il est possible de montrer, dans le cadre de la théorie de Cahn, qu'une transition de mouillage n'est pas nécessairement du premier ordre [6-8]. En effet, le portrait de phases n'a pas nécessairement la configuration représentée sur la figure (VI.2) [30]. La courbe $-(d\Phi/dC)\sqrt{2m}$, qui est une droite dans le cadre du modèle (VI.14) de l'énergie de contact, n'a pas forcément plusieurs points d'intersections avec la courbe $\sqrt{\Delta f(C, C_V)}$. La figure (VI.5) représente un portrait de phases dans lequel ces deux courbes n'ont qu'un point d'intersection, correspondant à une situation de mouillage partiel :

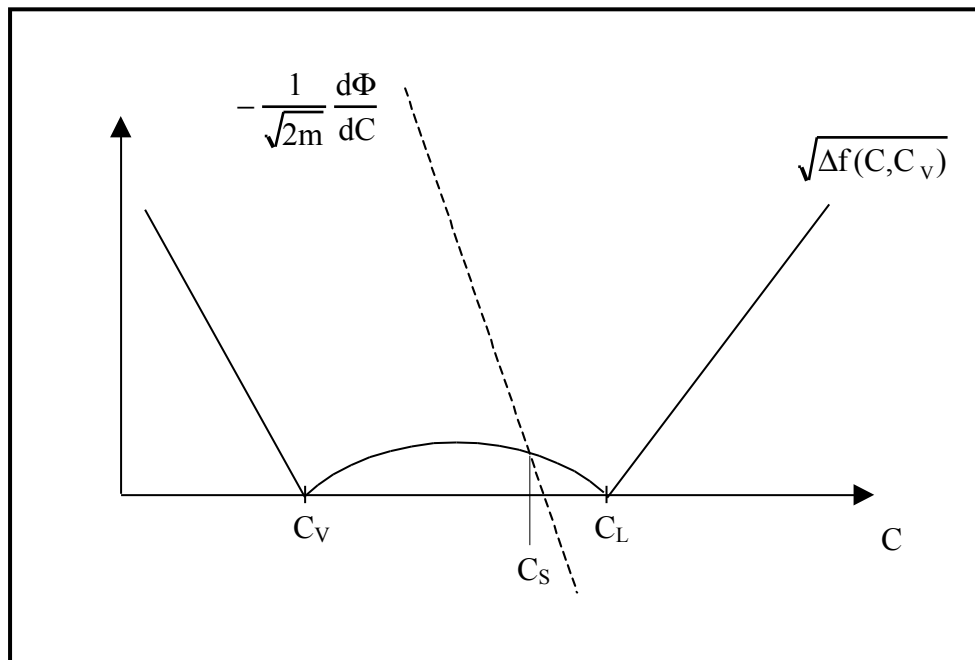


Figure (VI.5) : portrait de phases correspondant à une transition de mouillage critique (à une température inférieure à la température de transition).

Lorsque la température augmente, la différence de densité $C_L - C_V$ diminue, et l'on peut, dans la mesure où les paramètres h_1 et g de l'énergie de contact (VI.14) dépendent peu

de la température [29], passer de façon continue à la situation de mouillage complet représentée sur la figure (VI.6).

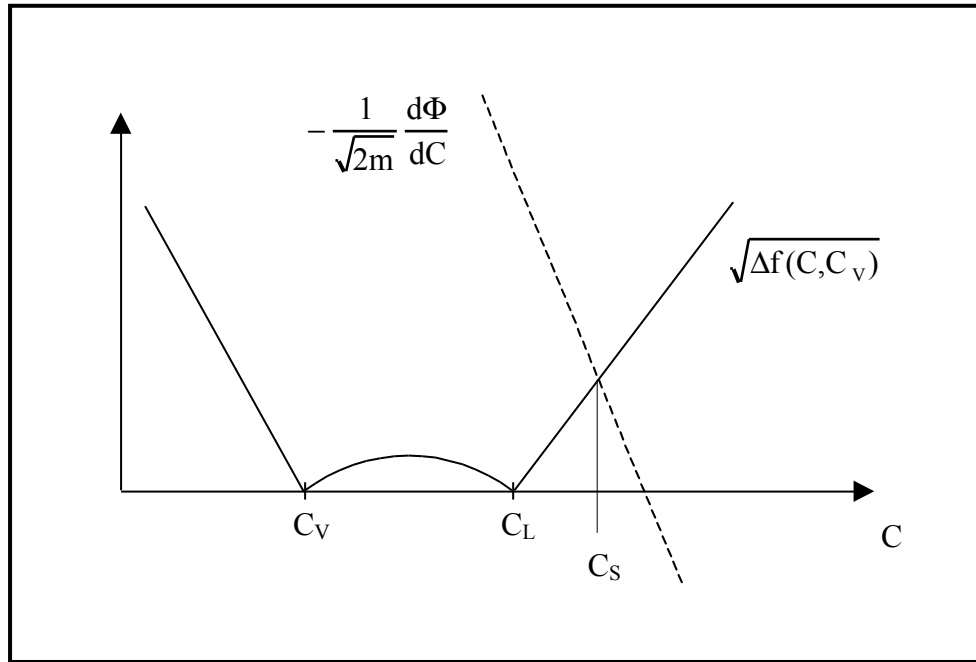


Figure (VI.6) : portrait de phases correspondant à une transition de mouillage critique (à une température supérieure à la température de transition).

Lors d'une augmentation de température, la densité à la surface du système à l'équilibre passe donc continûment d'une valeur inférieure à une valeur supérieure à la densité de la phase volumique L. Il s'agit donc bien d'une **transition de mouillage critique**, ou encore transition de mouillage du second ordre, en présence d'interactions à courte portée (en ce qui concerne les interactions adhésives). La température de transition de mouillage critique est simplement la température pour laquelle l'égalité $C_s = C_L$ est réalisée.

Nakanishi et Fisher ont étudié en détail, dans le cadre de la théorie de champ moyen de Cahn, les conditions nécessaires et suffisantes sur les paramètres h_1 et g du modèle (VI.14) pour que la transition de mouillage en présence d'interactions à courte portée soit du premier ou du second ordre [8].

VI.1.2 Cas où la solution de la théorie de Cahn a une forme analytique

Les solutions C'_s et C''_s de l'équation fondamentale (VI.8) de la théorie de Cahn admettent un développement analytique [31] si on utilise le modèle de Landau (VI.14) pour

l'énergie de contact ainsi que le développement de Landau [32] suivant pour la fonction $\Delta f(C, \zeta)$:

$$\Delta f(C, \zeta) = \alpha(C - C_v)^2(C - C_L)^2 \quad \text{Eq. (VI.18)}$$

où α est une constante. Lorsqu'un tel développement de Landau est utilisé dans le cadre de la théorie de Cahn, on parle parfois de théorie de Cahn-Landau ou même de théorie de Landau [31,33,34].

On peut même simplifier encore cette expression de la densité volumique d'énergie libre en supposant que la densité de la phase liquide est C_0 et que la phase vapeur correspond à une densité négative $-C_0$. Cela revient juste à traduire l'axe des densités, mais cela simplifie considérablement les calculs car la fonction $\Delta f(C, C_0)$ est désormais une fonction paire de C :

$$\Delta f(C, \zeta) = \alpha(C^2 - C_0^2)^2 \quad \text{Eq. (VI.19)}$$

Avec cette expression (VI.19) de la densité volumique d'énergie libre et l'expression (VI.14) de l'énergie de surface, l'équation (VI.8) d'inconnue C_s s'écrit :

$$h_1 + gC_s = \sqrt{2m\alpha} |C_s^2 - C_0^2| \quad \text{Eq. (VI.20)}$$

Les deux solutions C'_s et C''_s de l'équation (VI.20) correspondant respectivement à l'état de mouillage partiel et à l'état de mouillage complet vérifient (cf. portrait de phases (VI.2)) : $-C_0 \leq C'_s \leq 0$ et $C''_s \geq C_0$. La résolution de l'équation (VI.20), c'est-à-dire la détermination analytique des minima de la densité superficielle d'énergie libre de surface, donne :

$$C'_s = -\frac{\kappa C_0}{2} - \frac{C_0}{2} (4 - 4\phi + \kappa^2)^{1/2} \quad \text{Eq. (VI.21)}$$

$$\text{et} \quad C''_s = \frac{\kappa C_0}{2} + \frac{C_0}{2} (4 + 4\phi + \kappa^2)^{1/2} \quad \text{Eq. (VI.22)}$$

où κ et ϕ sont deux notations permettant d'alléger les expressions précédentes :

$$\kappa = \frac{g}{C_0 \sqrt{2m\alpha}} \quad \text{Eq. (VI.23)}$$

$$\text{et} \quad \phi = \frac{h_1}{C_0^2 \sqrt{2m\alpha}} \quad \text{Eq. (VI.24)}$$

Le coefficient d'étalement S , défini par l'équation (VI.16) comme la différence de densité superficielle d'énergie libre de surface entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet, prend lui aussi une forme analytique :

$$S = \Phi(C'_S) - \Phi(C''_S) - \sqrt{2m\alpha} \int_{C'_S}^{C''_S} [C^2 - C_0^2] dC \quad \text{Eq. (VI.25)}$$

A cause de la valeur absolue sous l'intégrale de l'équation (VI.25), celle-ci doit être décomposée en somme de deux intégrales : la première entre C'_S et C_0 , et la seconde entre C_0 et C''_S . Cette intégration donne le résultat suivant [31] :

$$S = C_0^3 \sqrt{2m\alpha} \left(\frac{1}{12} \left\{ \left[\kappa^2 + 4(1 + \varphi) \right]^{3/2} - \left[\kappa^2 + 4(1 - \varphi) \right]^{3/2} \right\} + \varphi \kappa - \frac{4}{3} \right) \quad \text{Eq. (VI.26)}$$

La condition de transition de mouillage $S = 0$ peut donc s'écrire simplement et permet, lorsque les dépendances en température de g , h_1 , et m sont connues, une détermination analytique de la température de mouillage.

En ce qui concerne l'interface liquide/vapeur, l'utilisation de la théorie de Cahn et Hilliard [2] et du développement de Landau (VI.18) implique, après résolution de l'équation (VI.7), un profil de densité de la forme [2] :

$$C(z) \propto \tanh(z\xi) \quad \text{Eq. (VI.27)}$$

où ξ est appelée longueur de corrélation du système liquide/vapeur considéré, et représente en première approximation l'extension spatiale de la région de densité hétérogène, c'est-à-dire de la région interfaciale [2].

Concrètement, la densité volumique d'énergie libre d'un système réel ne peut se mettre sous une forme aussi simple et aussi symétrique que l'équation (VI.18) qu'au voisinage du point critique du binaire L/V. L'étude du mouillage par la théorie de Cahn requiert donc généralement une résolution numérique ou graphique, par l'intermédiaire de portraits de phases et de la règle des aires équivalentes.

VI.1.3 Incorporation perturbative des interactions à longue portée dans la théorie de Cahn

La théorie de Cahn [1] se limite au cas où les interactions entre le substrat et l'adsorbat, c'est-à-dire les interactions adhésives, sont exclusivement à courte portée. Les interactions adhésives sont ainsi représentées par une énergie de contact $\Phi(C_S)$ qui ne dépend que de la densité à la surface C_S . Or, dans les situations réelles, et en particulier dans le cas étudié expérimentalement au chapitre IV du mouillage des alcanes sur l'eau, les interactions intermoléculaires cohésives et adhésives de van der Waals, qui sont à longue portée, sont à l'origine d'une interaction effective entre l'interface S/L et l'interface L/V. Nous avons vu aux chapitres II et V que c'est précisément l'évolution de cette interaction interfaciale de van der Waals avec la température qui est à l'origine de la transition de mouillage critique en présence d'interactions à longue portée, observée au chapitre IV lors de l'étude du mouillage

des alcanes sur l'eau. La description théorique des transitions de mouillage des systèmes réels nécessite donc d'inclure l'interaction interfaciale de van der Waals dans la théorie de Cahn.

La prise en compte des interactions à longue portée entre le substrat et l'adsorbat dans le cadre d'une théorie de champ moyen a fait l'objet de plusieurs travaux, notamment par Lipowsky [19] et Privman [35] en 1984, dans le cadre de la théorie de Cahn, et par Ebner et Saam en 1987 [36-38], dans le cadre d'une théorie de champ moyen pour un modèle d'Ising de gaz sur réseau. Ces travaux ont montré que le diagramme de phases général, établi par Nakanishi et Fisher [8] dans le cas d'interactions exclusivement à courte portée, est modifié par la présence des interactions à longue portée.

L'approche de Ragil *et al.* [4,15] et Indekeu *et al.* [5] consiste à rajouter dans l'équation de départ (VI.2) de la théorie de Cahn, de façon perturbative, un terme d'interaction interfaciale lié à l'ensemble des interactions de van der Waals du système. Le terme supplémentaire en question est l'intégrale, sur le profil de densité, de la pression de disjonction $\Pi_{vdW}(z)$ des interactions de van der Waals. L'équation (VI.2) devient ainsi :

$$\gamma[C] = \Phi(C_s) + \int_0^\infty \left[\Delta f(C, \phi) + \frac{1}{2} m \left(\frac{dC}{dz} \right)^2 \right] dz - \int_{z^*}^\infty \Pi_{vdW}(z) \frac{C}{C_L} dz \quad \text{Eq. (VI.28)}$$

où z^* est une distance-seuil qui assure la convergence de la seconde intégrale et qui sera discutée plus loin, et où la pression de disjonction de van der Waals $\Pi_{vdW}(z)$ représente le bilan des interactions intermoléculaires cohésives et adhésives de van der Waals, qui s'exercent au sein des phases S, L, et V, et est définie par l'équation (I.24) :

$$\Pi_{vdW}(z) = -\frac{W}{6\pi z^3} + \frac{B}{4\pi z^4} \quad \text{Eq. (VI.29)}$$

Cette pression de disjonction a été étudiée en détail au chapitre V, notamment dans le cas du mouillage des alcanes sur l'eau.

Avant tout, il est naturel de se demander si l'utilisation d'une théorie de champ moyen est légitime dans le cas des transitions de mouillage en présence d'interactions à longue portée. Pour répondre à cette interrogation, on peut utiliser l'équation (VI.1), qui donne la dimension supérieure critique d^* dans le cas d'une transition de mouillage d'ordre n et d'une pression de disjonction décroissant avec la distance interfaciale z selon $z^{-\sigma}$:

$$d^* = 3 - \frac{4}{\sigma + n} \quad \text{Eq. (VI.1)}$$

Dans la mesure où la pression de disjonction de van der Waals (VI.29) comporte un terme correspondant à $\sigma = 3$ et un autre à $\sigma = 4$, la dimension supérieure critique est fixée par ce second terme ($\sigma = 4$) et vaut $d^* = 11/4$ dans le cas d'une transition de mouillage du premier ordre et $d^* = 7/4$ dans le cas d'une transition de mouillage critique. Donc, quel que soit l'ordre de la transition de mouillage en présence d'interactions à longue portée de van der Waals, la dimension du système, égale à trois, est strictement supérieure à sa dimension supérieure critique. Les fluctuations thermiques sont donc négligeables devant les interactions de van der Waals et l'utilisation d'une théorie de champ moyen est légitime.

Le profil de densité $C(z)$ qui minimise la fonctionnelle (VI.28) vérifie l'équation d'Euler-Lagrange suivante [5] :

$$m \frac{d^2 C}{dz^2} = \frac{\partial \Delta f(C, \varphi)}{\partial C} - \frac{\Pi_{vdW}(z)}{C_L} \quad \text{Eq. (VI.30)}$$

avec la même condition aux limites (VI.6) que dans la théorie de Cahn.

Cette équation ressemblant fort à une équation de mouvement d'une particule, Ragil *et al.* [4] et Indekeu *et al.* [5] ont utilisé l'analogie dynamique suivante : la distance z et la densité $C(z)$ sont considérées respectivement comme analogues à un temps et à la position d'une particule. L'équation (VI.30) est alors l'équation du mouvement d'une particule de masse m dans un potentiel $-\Delta f(C, C_v)$ soumise à une force dépendant du temps et proportionnelle à $\Pi(z)$. L'équation du mouvement (VI.30) de cette particule ne peut pas être intégrée directement car la pression de disjonction $\Pi_{vdW}(z)$ dépend de z , ce qui signifie, du point de vue de l'analogie dynamique, que l'énergie de la particule n'est pas conservée [15]. Les auteurs des références [4] et [5] développent une méthode graphique de résolution de l'équation (VI.30), qui leur permet d'étudier l'existence et l'ordre d'éventuelles transitions de mouillage, dans le cas d'un système qui, en l'absence d'interactions adhésives à longue portée, serait l'objet d'une transition de mouillage du premier ordre [4,5,15]. Ils démontrent notamment que, dans le cas d'une constante de Hamaker W qui change de signe, c'est-à-dire d'une interaction attractive entre interfaces qui devient répulsive, à une température supérieure à la température de mouillage du système en l'absence d'interactions de van der Waals, le système est le siège d'une séquence de deux transitions de mouillage lorsque la température augmente. La première transition est du premier ordre et la seconde est une transition de mouillage critique (cf. paragraphe (II.2.3)).

Qualitativement, cette approche théorique permet de décrire parfaitement bien les résultats expérimentaux obtenus pour le mouillage des alcanes sur l'eau (cf. chapitre IV). Du point de vue quantitatif, elle attribue la transition de mouillage critique au changement de signe de la constante de Hamaker, ce qui est, comme nous l'avons vu au chapitre V, en très bon accord avec les observations expérimentales. En ce qui concerne la prédiction de la température de transition de mouillage du premier ordre, l'utilisation de cette approche nécessite d'introduire un paramètre ajustable z^* , qui représente la distance-seuil, d'ordre moléculaire, à partir du substrat, à partir de laquelle la pression de disjonction $\Pi_{vdW}(z)$ est prise en compte dans la fonctionnelle (VI.28). En effet, si l'on n'introduit pas de distance seuil, la seconde intégrale de (VI.28) diverge au voisinage du substrat ($z=0$). Aucun argument physique satisfaisant ne permet de déterminer cette distance-seuil z^* . La seule possibilité raisonnable consiste à choisir z^* de telle sorte que l'incorporation des interactions à longue portée dans la théorie de Cahn n'ait qu'un effet perturbatif, ce qui signifie qu'elle ne modifie ni l'épaisseur du film microscopique correspondant au mouillage partiel ni la température de transition de mouillage du premier ordre : la température de transition de mouillage du premier ordre entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet frustré (défini au chapitre II) est alors égale à la température de transition de mouillage du premier ordre entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet du même système sans interaction à longue portée [5,15].

Bien entendu, l'incorporation perturbative des interactions de van der Waals dans la théorie de Cahn est décisive. En effet, seule cette prise en compte des interactions à longue

portée permet d'expliquer la succession de deux transitions de mouillage, dans le cas du mouillage des alcanes sur l'eau, et l'existence, entre les deux transitions, d'un état de mouillage complet frustré [5,17]. Cependant, cette approche perturbative ne permet pas de savoir si les interactions de van der Waals ont une influence sur la température de transition de mouillage du premier ordre : celle-ci reste en effet prédite par la théorie de Cahn non modifiée.

VI.2 Echec des prédictions quantitatives de la théorie de Cahn dans le cas du mouillage des alcanes sur l'eau

Ragil *et al.* [15,16] et Dobbs [29] ont appliqué la théorie de Cahn au cas du mouillage des alcanes sur l'eau. Nous allons voir que ces études ont entraîné des prédictions des températures de mouillage du premier ordre assez éloignées des résultats expérimentaux. Dans la théorie de Cahn, le substrat est assimilé à une paroi inerte analogue à un solide (interface infiniment mince). Dans le cas, qui nous intéresse ici, du mouillage des alcanes sur l'eau, le substrat est l'eau. L'hypothèse d'une paroi inerte reste cependant justifiée, car les solubilités mutuelles des alcanes et de l'eau sont très faibles dans le domaine de températures considéré. A titre d'exemple, la solubilité du pentane dans l'eau est égale à $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ à 25°C, et à $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ à 50°C [41]. Inversement, la solubilité de l'eau dans le pentane est de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ à 25°C [42,43]. L'interface eau/alcanes peut même être considérée comme une interface « solide/fluide » dans la mesure où elle est très peu épaisse (d'épaisseur inférieure à 3 Å), les systèmes eau/alcanes étant étudiés loin de leurs points critiques de démixtion.

Comme nous l'avons vu au paragraphe (VI.1.1) l'application de la théorie de Cahn à un système réel nécessite la connaissance de l'équation d'état du binaire L/V, de l'évolution avec la température du paramètre d'influence m , et d'une expression de l'énergie de contact $\Phi(C_S)$ entre le substrat et l'adsorbat.

En ce qui concerne les propriétés volumiques des alcanes, l'équation d'état de Peng-Robinson [44] offre une description très satisfaisante (cf. chapitre V et son *Annexe*) et permet, à partir de l'équation (VI.12), d'exprimer la densité volumique d'énergie libre $f(C)$ du binaire L/V à la concentration C et à la température T [24] :

$$f(C) = -CRT \ln \left[\frac{1}{bC} - 1 \right] - \frac{a(T)C}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{1 + bC(1 + \sqrt{2})}{1 + bC(1 - \sqrt{2})} \right] \quad \text{Eq. (VI.31)}$$

où les coefficients $a(T)$ et b sont définis à l'Annexe du chapitre V.

Pour le paramètre d'influence m , Carey *et al.* [24] obtiennent, par régression linéaire de leurs mesures, entre 20°C et 90°C, des tensions superficielles des n -alcane de longueur de chaîne comprise entre 6 et 16 atomes de carbone, la relation empirique suivante, qui relie la valeur de m à la température T aux coefficients $a(T)$ et b de l'équation d'état de Peng-Robinson :

$$m = 3,78.10^{-17} a (T)^{2b} + 7,25.10^{-20} \quad (\text{en } \text{J.m}^5.\text{mol}^{-8/3}) \quad \text{Eq. (VI.32)}$$

Notons que Ragil *et al.* [15,16] et Dobbs [29] ont également utilisé cette relation empirique hors de son strict domaine de validité en température ainsi que pour l'étude du butane et du pentane.

Enfin, l'énergie de contact $\Phi(C_S)$ entre l'eau et l'alcane peut être calculée [15,16] à partir de la théorie de Cahn et de mesures de la tension superficielle de l'eau en contact avec différentes pressions partielles de vapeurs de l'alcane considéré. En effet, on peut dériver l'équation (VI.9) par rapport à la densité C_V de la phase vapeur [16] :

$$\frac{d\gamma}{dC_V} = -\sqrt{m/2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right)_{C_V} \int_{C_V}^{C_S} \frac{C - C_V}{\sqrt{\Delta f(C, \phi)}} dC \quad \text{Eq. (VI.33)}$$

Les mesures de tension superficielle de l'eau peuvent être mises sous la forme $\gamma(C_V)$ et permettent donc de déterminer la dérivée $d\gamma/dC_V$ en un point de densité C_V et correspondant à une tension superficielle $\gamma(C_V)$. La densité de surface C_S est alors la seule inconnue de l'équation (VI.33), qui peut être résolue numériquement [16]. L'équation (VI.9) permet alors de calculer l'énergie de contact $\Phi(C_S)$ correspondante.

Ragil *et al.* calculent ainsi l'énergie de contact des alcanes compris entre le butane et l'octane [15,16] à partir de mesures de tension superficielle de l'eau en présence de vapeurs sèches de butane à 11°C, 15°C, 25°C, et 50°C [45], et de vapeurs sèches d'alcanes compris entre le pentane et l'octane à 15°C [46]. En principe, l'énergie de contact est différente pour chaque alcane, mais Dobbs a montré [29], à partir des énergies de contact calculées par Ragil *et al.* [15,16], que, pour tous les alcanes compris entre le butane et l'octane, elle peut se mettre sous une forme commune, du même type que celle du modèle (VI.14) :

$$\frac{\Phi(C_S) - \gamma_0}{\lambda P_C} = -h_1^* b C_S - \frac{g^*}{2} b^2 C_S^2 \quad \text{Eq. (VI.34)}$$

où γ_0 est la tension superficielle de l'eau pure sans vapeur d'alcane, P_C est la pression critique de l'alcane considéré (donnée figurant dans le paragraphe (III.4.2.c)), $h_1^* \approx 5,45$ et $g^* \approx -5,58$ sont des constantes sans dimension communes à tous les alcanes (compris entre le butane et l'octane), et où λ a la dimension d'une longueur et dépend des propriétés de l'alcane considéré selon [29] :

$$\lambda = \frac{\sqrt{m P_C}}{b} \quad \text{Eq. (VI.35)}$$

Les calculs d'énergie de contact entre l'eau et le butane à 11°C, 15°C, 25°C, et 50°C par Ragil *et al.* [15,16] montrent que la fonction $-(d\Phi/dC)\sqrt{2m}$ ne dépend pratiquement pas de la température. Si l'on extrapole ce résultat à tous les alcanes compris entre le butane et l'octane, on peut construire le portrait de phases de Cahn relatif au mouillage de chacun de ces alcanes sur l'eau, et en déduire, pour chaque alcane, une prédiction théorique de la température de transition de mouillage du premier ordre sur l'eau. Ragil *et al.* [15,16] et Dobbs [18,29] ont ainsi calculé les températures théoriques de transition de mouillage du premier ordre $T_{wl}^{théo}$, rassemblées dans le tableau (VI.1) suivant.

La seule différence entre les calculs de Ragil *et al.* et ceux de Dobbs tient à la forme choisie pour l'énergie de contact. Bien que, dans les deux cas, les énergies de contact proviennent des mêmes mesures de tension superficielle [45,46], Ragil *et al.* [15,16] ont choisi un polynôme de degré quatre en C_s , obtenu suivant la méthode de régression des moindres carrés, alors que Dobbs [29] a utilisé l'expression quadratique (VI.34).

ALCANE	$T_{wl}^{théo}$ (°C) Ragil <i>et al.</i> [16]	$T_{wl}^{théo}$ (°C) Dobbs [18,29]	T_{wl}^{exp} (°C) (cf. chapitre IV)
Butane	-73	-65	Non mesuré
Pentane	-30	-29	25
Hexane	20	-3	73 ± 6
Heptane	35	24	138 ± 12
Octane	Non calculé	48	Non mesuré

Tableau (VI.1) : comparaison des prédictions théoriques [16,18,29] et des déterminations expérimentales des températures de transition de mouillage du premier ordre des alcanes sur l'eau.

Les déterminations théoriques de $T_{wl}^{théo}$ par Ragil *et al.* [16] et par Dobbs [18,29] diffèrent très peu, mais sont très sensiblement éloignées des valeurs T_{wl}^{exp} déterminées expérimentalement (cf. chapitre IV) : l'erreur absolue est de l'ordre de 50°C pour le pentane, de l'ordre de 60°C pour l'hexane, et de l'ordre de 100°C pour l'heptane.

On peut donc légitimement parler d'échec de la prédiction quantitative des températures de transition de mouillage du premier ordre des alcanes sur l'eau par la théorie de Cahn à l'aide de données expérimentales de tension superficielle de l'eau en présence de vapeur sèche d'alcanes [18]. En outre, la théorie de Cahn n'est pas bien adaptée à la description des états de surface de faible adsorption, ce qui se traduit par le fait qu'elle est incapable de reproduire la loi empirique de Henry [18], comme nous allons le voir au paragraphe suivant. Cela constitue donc deux raisons fondamentales pour essayer d'améliorer la théorie de Cahn.

VI.3 Modification de la théorie de Cahn et application au mouillage des alcanes sur l'eau

Notons tout d'abord que cette modification de la théorie de Cahn est l'œuvre de Harvey Dobbs [18], avec qui nous avons collaboré lors de son stage post-doctoral à l'Université de Leuven (Belgique), dans le groupe de Joseph Indekeu.

VI.3.1 Nature de la modification

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe (VI.1.1.a), l'expression (VI.2) de la théorie de Cahn, ne retenant que le premier terme (le gradient au carré) d'un développement de Taylor, comporte l'hypothèse implicite suivante : le gradient de densité est faible sur tout le domaine d'intégration [33]. Mais cette condition n'est pas satisfaite à la surface du substrat, où existent de forts gradients de densité [18].

Intéressons-nous à la limite des faibles pressions partielles de vapeur V . Dans cette limite, la densité de la phase vapeur C_V est faible et la **loi empirique de Henry** prévoit un comportement linéaire de la différence $\gamma_0 - \gamma$ entre la tension superficielle γ_0 du substrat isolé et la tension superficielle γ en présence de vapeur de densité C_V , en fonction de C_V , lorsque C_V tend vers 0 [18]. On peut montrer que la théorie de Cahn est incompatible avec cette loi de Henry. En effet, dans la limite des faibles densités de vapeur, la fonction $\Delta f(C, C_V)$ peut se mettre sous la forme suivante, qui correspond au gaz parfait [18] :

$$\Delta f(C, C_V) \approx CRT \ln\left(\frac{C}{C_V}\right) - RT(C - C_V) \quad \text{Eq. (VI.36)}$$

Dans la limite où C_V tend vers 0, $|gC_S|$ est négligeable devant h_l . Le comportement asymptotique de $\gamma_0 - \gamma$, dans le cadre de la théorie de Cahn et du modèle de Landau (VI.14) de l'énergie de contact, est alors le suivant [18] :

$$\gamma_0 - \gamma \approx \frac{h_l^3}{6mRT \ln\left(\frac{h_l^2}{2mRTC_V}\right)} \quad \text{Eq. (VI.37)}$$

Dobbs montre même qu'aucune expression simple de l'énergie de contact $\Phi(C_S)$ ne permet de satisfaire la loi de Henry dans le cadre de la théorie de Cahn [18].

Dans la mesure où la loi de Henry n'est pas un principe inviolable de la thermodynamique, cet échec ne signifie pas que la théorie de Cahn est fondamentalement fautive, mais tout simplement qu'elle n'est pas utilisable dans la limite des états de faible adsorption sur le substrat [18]. Dans la mesure où les transitions de mouillage du premier ordre mettent généralement en œuvre un état de faible adsorption sur le substrat (l'état de mouillage partiel), il n'est pas surprenant que la théorie de Cahn ne permette pas de calculer

de façon fiable les températures de transition de mouillage du premier ordre des alcanes sur l'eau (cf. paragraphe (VI.2)).

Ce problème peut être résolu si on utilise un modèle discret de gaz sur réseau, dont il apparaît que la théorie de Cahn n'est que la limite continue [33]. Un tel modèle satisfait parfaitement la loi empirique de Henry [18,33]. Dans ce modèle, on considère que la densité est uniforme dans tout plan parallèle à la surface du substrat et l'on divise le demi-espace $z \geq 0$ en une infinité de couches d'épaisseur Δz et de densité uniforme, parallèles à la surface du substrat. La densité superficielle d'énergie libre de surface du système s'écrit alors [18] :

$$\gamma[\{C_i\}] = \Phi(C_s) + \sum_{i=0}^{\infty} \Delta z \left\{ \Delta f(C_s, C_v) + \frac{1}{2} m \left(\frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta z} \right)^2 \right\} \quad \text{Eq. (VI.38)}$$

où, quel que soit l'entier naturel i non nul, C_i est la densité de la couche comprise entre $z = i\Delta z$ et $z = (i+1)\Delta z$, et où $C_0 = C_s$ et $C_{\infty} = C_v$.

L'équation (VI.38) se réduit à l'équation (VI.2) de la théorie de Cahn dans la « limite continue » $\Delta z \rightarrow 0$. Cependant, un tel passage à la limite continue n'est pas nécessairement justifié pour un fluide moléculaire, notamment en ce qui concerne la couche la plus proche du substrat [18]. Le modèle de gaz sur réseau (VI.38) est compatible avec la loi de Henry, mais son utilisation est beaucoup moins simple que celle de la théorie de Cahn. Dobbs a donc proposé un compromis, qui consiste à retenir la première couche discrète ($i=0$) et à passer à la limite continue pour les couches suivantes [18] :

$$\begin{aligned} \gamma[C] = \Phi(C_s) + \Delta z \left\{ \Delta f(C_s, C_v) + \frac{1}{2} m \left(\frac{C_1 - C_s}{\Delta z} \right)^2 \right\} \\ + \int_{\Delta z}^{\infty} \left[\Delta f(C, C_v) + \frac{1}{2} m \left(\frac{dC}{dz} \right)^2 \right] dz \end{aligned} \quad \text{Eq. (VI.39)}$$

où $C_1 = C(z = \Delta z)$.

Nous parlerons par la suite, pour cette équation (VI.39), de **théorie de Cahn modifiée** [18]. Pour trouver le profil de densité qui minimise cette fonctionnelle, la même méthode que celle utilisée pour la théorie de Cahn non-modifiée s'applique, notamment la technique de résolution graphique par portraits de phases (cf. paragraphe (VI.1.1)) [18].

Encore faut-il s'assurer que cette théorie de Cahn modifiée vérifie bien la loi de Henry. Dans la limite des faibles densités de vapeur C_v , la densité peut être considérée, à part dans la première couche, qui est en contact avec le substrat, comme pratiquement égale à C_v [18], de telle sorte que :

$$\gamma[C] \approx \Phi(C_s) + \Delta z \Delta f(C_s, C_v) + \frac{1}{2} m \frac{(C_s - C_v)^2}{\Delta z} \quad \text{Eq. (VI.40)}$$

En minimisant (VI.40) par rapport à C_s , à l'aide de l'équation (VI.36), on trouve, dans la limite $C_v \rightarrow 0$ [18] :

$$C_s \approx C_v e^{h_1/(RT \Delta z)} \quad \text{Eq. (VI.41)}$$

soit
$$\gamma_0 - \gamma \approx C_V RT \Delta z (e^{h_1 / (RT \Delta z)} - 1) \quad \text{Eq. (VI.42)}$$

La différence $\gamma_0 - \gamma$ est donc linéaire en C_V lorsque C_V tend vers 0. La théorie de Cahn modifiée vérifie donc bien la loi empirique de Henry [18]. La théorie de Cahn modifiée est donc capable de décrire les états de surface de faible adsorption. On peut donc espérer obtenir de meilleures prédictions en ce qui concerne les températures de transitions de mouillage du premier ordre.

VI.3.2 Application au mouillage des alcanes sur l'eau : diagramme de phases théorique

On peut calculer les températures de transitions de mouillage du premier ordre des alcanes sur l'eau à l'aide de la théorie de Cahn modifiée et les comparer aux résultats expérimentaux (cf. chapitre IV).

L'équation (VI.34) est utilisée pour l'énergie de contact, mais la résolution de l'équation (VI.39) par portraits de phases nécessite la donnée de l'épaisseur Δz de la première couche, de densité C_S . La température de transition calculée à partir de cette théorie dépend fortement de ce choix de l'épaisseur Δz [18]. Si l'on veut que la théorie de Cahn modifiée ait une valeur prédictive, il ne faut pas que cette épaisseur soit considérée comme un paramètre ajustable. Cette première couche, d'épaisseur Δz , correspond à la première couche de molécules adsorbées sur le substrat. Il semble alors raisonnable de choisir comme épaisseur Δz , pour un alcane donné, le diamètre de sphère dure σ de cet alcane. Les valeurs de σ sont rassemblées en *Annexe* du chapitre V pour les alcanes compris entre le butane et le décane.

Les températures de transition de mouillage du premier ordre T_{wl}^{modif} obtenues numériquement à l'aide de cette théorie de Cahn modifiée et des mêmes données expérimentales d'adsorption des alcanes que précédemment [16], dans le cas du mouillage sur l'eau des alcanes pour lesquels on dispose de résultats expérimentaux, c'est-à-dire le pentane (C5), l'hexane (C6), et l'heptane (C7), sont les suivantes [18] :

$$T_{wl}^{modif} (C5) \approx 36^\circ\text{C}$$

$$T_{wl}^{modif} (C6) \approx 82^\circ\text{C}$$

$$T_{wl}^{modif} (C7) \approx 126^\circ\text{C}$$

Ces calculs théoriques sont en bon accord avec les températures de transition expérimentales, rassemblées dans le tableau (VI.1) précédent. La théorie de Cahn modifiée permet donc de prédire les températures de transition de mouillage du premier ordre des alcanes sur l'eau avec une erreur absolue d'environ $\pm 10^\circ\text{C}$, ce qui est un progrès quantitatif considérable par rapport à la théorie de Cahn non-modifiée (tableau (VI.1)).

Ces calculs théoriques de T_{w1} (Eq. (VI.39)), ainsi que les calculs de T_{w2} effectués au chapitre V à l'aide de la théorie DLP des interactions de van der Waals (Eq. (V.64)), permettent d'obtenir les températures théoriques de transition de mouillage des alcanes sur l'eau et de les comparer aux résultats expérimentaux du chapitre IV, regroupés sur le diagramme de phases (IV.9). Le diagramme de phases (VI.7) représente l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques ainsi obtenus.

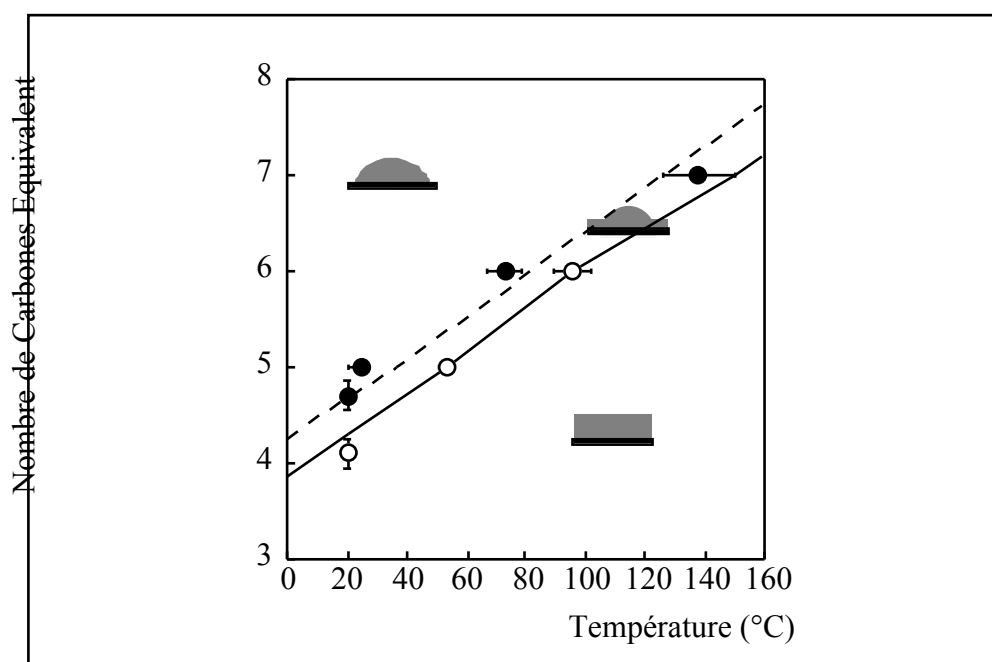


Figure (VI.7) : diagramme de phases expérimental et théorique de mouillage des alcanes purs et des mélanges d'alcanes sur l'eau. La droite en traits pointillés représente les prédictions théoriques de températures de transition de mouillage du premier ordre obtenues à l'aide de la théorie de Cahn modifiée [18]. La courbe en trait plein correspond aux prédictions théoriques de températures de transition de mouillage critique obtenues au chapitre V par annulation des constantes de Hamaker calculées dans le cadre de la théorie DLP.

Les températures de transitions de mouillage du premier ordre (disques noirs) ainsi que les températures de transition de mouillage critique (cercles vides) déterminées expérimentalement sont en excellent accord avec les prédictions théoriques.

Nous disposons donc désormais, avec la théorie de Cahn modifiée [18] et la théorie DLP (cf. chapitre V), de deux approches performantes pour étudier théoriquement les transitions de mouillage de systèmes réels, soumis à des interactions à courte et à longue portée. Les données nécessaires à l'utilisation de la théorie de Cahn modifiée sont l'équation d'état du binaire L/V considéré, une expression du paramètre d'influence, des mesures de tension superficielle du substrat S en présence de vapeur sèche V (ou toute autre mesure permettant de déterminer l'énergie de contact entre le substrat et l'adsorbat), et la taille des molécules de la phase L.

VI.3.3 Influence des interactions à longue portée sur la température de transition de mouillage du premier ordre dans le cas du mouillage de l'hexane sur l'eau salée

Nous disposons désormais d'outils pour chercher à comprendre, tout au moins qualitativement, le diagramme de phases (IV.2) obtenu expérimentalement pour le mouillage de l'hexane sur l'eau salée par Shahidzadeh *et al.* [47]. Ce diagramme de phases représente les températures de transition de mouillage du premier ordre et de mouillage critique de l'hexane sur l'eau salée en fonction de la salinité de l'eau. Les températures de transitions de mouillage critique sont en très bon accord avec les calculs de constantes de Hamaker [47]. La seule partie difficile à interpréter de ce diagramme de phases concerne donc la diminution de la température de transition de mouillage du premier ordre observée lors d'une augmentation de la salinité de l'eau [47].

Dans la mesure où nous ne disposons pas de mesures de tension de surface de l'eau salée en présence de vapeur sèche d'hexane à plusieurs pressions partielles, il nous est impossible de déterminer l'énergie de contact Φ entre l'hexane et l'eau salée et donc d'utiliser la théorie de Cahn modifiée pour calculer directement l'évolution de la température de transition de mouillage du premier ordre en fonction de la salinité.

Par contre, l'existence d'une couche de déplétion à la surface de l'eau salée [48], c'est-à-dire d'une couche microscopique d'eau dans laquelle la concentration en ions est très faible, permet d'évaluer la modification $\Delta\Phi$ de l'énergie de contact entre le substrat (l'eau) et la première couche moléculaire d'adsorbat (l'hexane). Il s'agit en fait de la variation $\Delta\Phi$ liée à la modification des interactions de van der Waals au sein de la phase aqueuse due à l'ajout de sel (NaCl) [49]. En effet, l'ajout de sel augmente l'indice de réfraction de la phase aqueuse, ce qui modifie la valeur de l'énergie libre d'attraction entre la phase aqueuse et la première couche d'hexane adsorbée, d'épaisseur σ . La variation d'énergie de contact $\Delta\Phi$ due à l'ajout de sel dans la phase aqueuse peut se calculer dans le cadre de la théorie DLP des interactions de van der Waals (chapitre V) en considérant un modèle à quatre milieux (cf. paragraphe (V.2.2)) : un milieu semi-infini constitué de vapeur, une couche moléculaire d'hexane d'épaisseur σ , une couche de déplétion d'eau pure d'épaisseur δ , et un milieu semi-infini constitué d'eau salée. En utilisant les formules de Mahanty et Ninham [50] relatives à un tel modèle (cf. équations (V.48) et (V.49)), on trouve une variation $\Delta\Phi$ négative, quelle que soit la salinité de l'eau et l'épaisseur δ de la couche de déplétion.

Cette différence d'énergie de contact $\Delta\Phi$ est proportionnelle à la densité C_s de la couche moléculaire d'hexane, donc, la variation de la quantité $-(1/\sqrt{2m})d\Phi/dC_s$, qui intervient dans les portraits de phases de Cahn, vaut approximativement : $-(1/\sqrt{2m})\Delta\Phi/C_s$. Dans le cadre du modèle (VI.14) de l'énergie de contact, cela équivaut à une augmentation du champ de surface h_1 , ce qui correspond, sur un portrait de phases de type (VI.2), à une diminution de l'aire A_1 et à une augmentation de l'aire A_2 . L'application de la règle des aires équivalentes implique alors une variation ΔT_{w1} négative de la température de transition de mouillage du premier ordre, due à l'ajout de sel dans la phase aqueuse.

Il reste encore à déterminer l'épaisseur δ de la couche de déplétion en fonction de la salinité [NaCl] de la phase aqueuse. Cette épaisseur a été calculée par Onsager et Samaras [48] dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel des électrolytes. La figure (VI.8) représente l'évolution de cette épaisseur δ en fonction de la concentration en NaCl. Notons que, même si

cela n'apparaît pas en échelle de concentrations linéaire, l'épaisseur de la couche de déplétion diverge à salinité nulle.

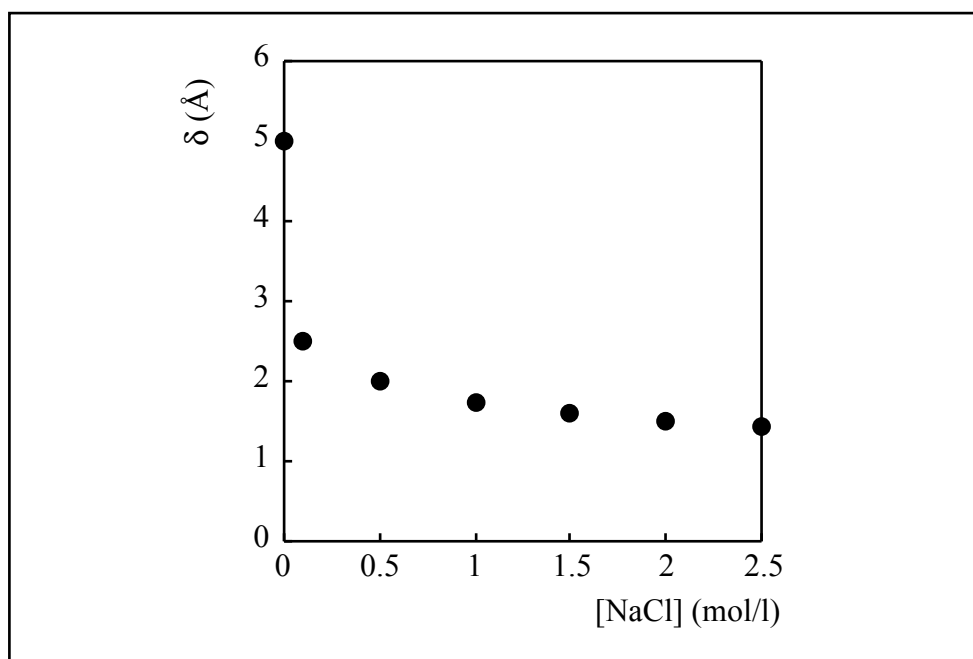


Figure (VI.8) : épaisseur de la couche de déplétion en fonction de la concentration en NaCl de la solution aqueuse.

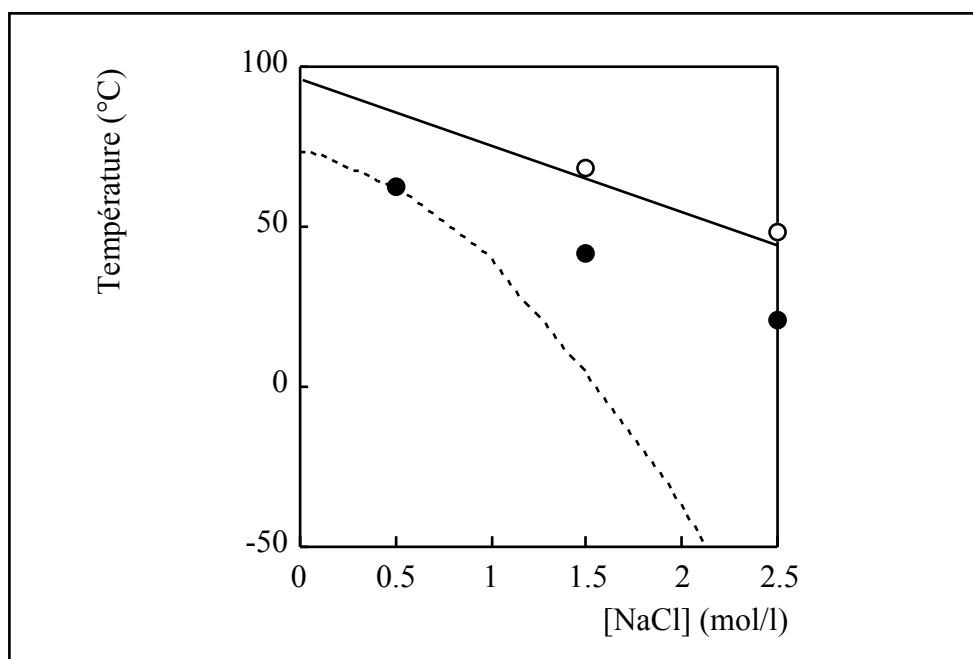


Figure (VI.9) : diagramme de phases expérimental et théorique de mouillage de l'hexane sur l'eau salée. Les cercles vides représentent les températures expérimentales de transition de mouillage critique, et les disques noirs les températures expérimentales de transition du premier ordre.

Le diagramme de phases théorique qui résulte de ces calculs est représenté sur la figure (VI.9). Il représente les températures de transitions de mouillage de l'hexane sur l'eau salée en fonction de la concentration en NaCl de l'eau. Le calcul de l'annulation de la constante de Hamaker (trait continu) est en très bon accord avec les températures de transition de mouillage critique expérimentales. La courbe en trait pointillé correspond au calcul, exposé dans ce paragraphe, de la diminution de température ΔT_{w1} , calculée à partir de la théorie DLP et de la théorie de Cahn due à l'ajout de NaCl dans l'eau par rapport à la température de transition de mouillage du premier ordre de l'hexane sur l'eau pure (73°C). On note un accord qualitatif entre ce calcul et le comportement expérimental ainsi qu'un accord quantitatif pour les concentrations en NaCl inférieures à 1 mol/l. Le désaccord quantitatif à plus haute salinité peut être lié au fait que la théorie de Debye-Hückel n'est pas adaptée aux électrolytes de forte concentration [50]. Par ailleurs, nous n'avons considéré que la variation $\Delta\Phi$ due à la modification des interactions de van der Waals, mais nous ne savons rien de la modification des interactions à courte portée liée à l'ajout de sel dans l'eau. Rien ne prouve que cette contribution à $\Delta\Phi$ des interactions à courte portée est négligeable.

En conclusion, l'influence des interactions de van der Waals sur l'énergie de contact permet de comprendre, au moins qualitativement, le comportement de mouillage de l'hexane sur l'eau salée.

VI.4 Conclusion de l'étude de la théorie de Cahn

La théorie de Cahn [1], bien que réservée au cas abstrait de systèmes sans interaction à longue portée entre le substrat et l'adsorbat, s'avère non seulement utile pour la compréhension fondamentale des transitions de mouillage dans les systèmes réels, mais aussi très performante pour la prédiction des températures de transition de mouillage du premier ordre, comme nous venons de le voir dans le cas du mouillage des alcanes sur l'eau.

L'incorporation perturbative des interactions de van der Waals entre le substrat et l'adsorbat [4,5] permet en effet de comprendre l'observation d'une succession de deux transitions de mouillage lors de l'étude du mouillage des alcanes sur l'eau (chapitre IV).

En outre, une légère modification de la théorie de Cahn, afin de tenir compte des états de surface de faible adsorption [17,18], permet de calculer les températures de transition de mouillage du premier ordre des alcanes sur l'eau et donne des résultats en très bon accord avec les mesures expérimentales du chapitre IV [17].

Pour conclure, notons qu'en tant que théorie de champ moyen, la théorie de Cahn ne tient pas compte des fluctuations thermiques d'interface. Lors de l'étude du mouillage des alcanes sur l'eau, le système est loin de tout point critique et il est tout à fait légitime de négliger les fluctuations. Par contre, nous allons voir au chapitre suivant, que, dans certaines situations, les fluctuations peuvent avoir une grande influence sur les transitions de mouillage critiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3667 (1977).
- [2] J.W. Cahn et J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).
- [3] J.D. van der Waals, traduction en Allemand : Z. Physik. Chem. 13, 657 (1894).
- [4] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J.O. Indekeu and D. Bonn, Phys. Rev. Lett. 77, 1532 (1996).
- [5] J.O. Indekeu, K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta and J. Meunier, J. Stat. Phys. 95, 1009 (1999).
- [6] R. Pandit and M. Wortis, Phys. Rev. B 25, 3226 (1982).
- [7] R. Pandit, M. Schick and M. Wortis, Phys. Rev. B 26, 5112 (1982).
- [8] H. Nakanishi and M. E. Fisher, Phys. Rev. Lett. 49, 1565 (1982).
- [9] S. Dietrich, in : *"Phase transitions and critical Phenomena"*, Vol.12, ed. C.Domb and J.L. Lebowitz (Academic, London, 1988).
- [10] E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam et J. Treiner, Phys. Rev. Lett. 67, 1007 (1991).
- [11] J. Dupont-Roc, M. Himbert, N. Pavloff and J. Treiner, J. Low Temp. Phys. 81, 31 (1990).
- [12] E. Cheng, M.W. Cole, J. Dupont-Roc, W.F. Saam et J. Treiner, Rev. Mod. Phys. 65, 557 (1993).
- [13] J.W. Schmidt and M.R. Moldover, J. Chem. Phys. 84, 4563 (1986).
- [14] D.Bonn, H. Kellay and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 73, 3560 (1994).
- [15] K. Ragil, *"Mouillage critique des alcanes sur l'eau"*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, Oct. 1996.
- [16] K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta and J. Meunier, J. Chem. Phys. 105, 5160 (1996).
- [17] E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J.O. Indekeu, D. Bonn and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 85, 1282 (2000).
- [18] H. Dobbs, soumis à J. Chem. Phys.
- [19] R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. 52, 1429 (1984).
- [20] R. Lipowsky, Phys. Rev. B 32, 1731 (1985).
- [21] J.O. Indekeu and A. Robledo, Phys. Rev. E 47, 4607 (1993).
- [22] A. Robledo and J.O. Indekeu, Europhys. Lett. 25, 17 (1994).
- [23] R. Lipowsky, D. Kroll et R.K.P. Zia, Phys. Rev. B 27, 4499 (1983).
- [24] B.S. Carey, L.E. Scriven and H.T. Davis, AIChE J. 24, 1076 (1978).
- [25] J.S. Rowlinson and B. Widom, in: *"Molecular theory of Capillarity"*, (Oxford University, New-York/London, 1982).
- [26] Lord Rayleigh, Phil. Mag. 30, 285 (1890).
- [27] H. Margenau and G.M. Murphy, in : *"The Mathematics of Physics and Chemistry"*, (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1943).
- [28] H. Sagan, in : *"Introduction to the Calculus of Variations"*, (McGraw-Hill Book Company, New York, 1969).
- [29] H. Dobbs, Langmuir 15, 2586 (1999).
- [30] P.G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. 57, 827 (1985).
- [31] J.O. Indekeu, Phys. Scr. T35, 31 (1991).
- [32] L. Landau, E. Lifchitz, in : *"Physique Statistique"*, (ed. Mir, Moscou, 1967).
- [33] A. Maritan, G. Langie and J.O. Indekeu, Physica A 170, 326 (1991).
- [34] J.O. Indekeu, Acta Physica Polonica B 26, 1065 (1995).
- [35] V. Privman, J. Chem. Phys. 81, 2463 (1984).
- [36] C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. B 35, 1822 (1987).
- [37] C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. Lett. 58, 587 (1987).

- [38] C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. B 37, 5252 (1988).
- [39] J.O. Indekeu and J.M.J. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett. 75, 1618 (1995).
- [40] J.O. Indekeu and J.M.J. van Leeuwen, Physica C 251, 290 (1995).
- [41] L.C. Price, Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 60, 213 (1976).
- [42] C. Black, G.G. Joris and H.S. Taylor, J. Chem. Phys. 16, 537 (1948).
- [43] J. Polak and B.C. Lu, Can. J. Chem. 51, 4018 (1973).
- [44] D.Y. Peng and D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 15, 59 (1976).
- [45] C. Jho, D. Nealon, S. Shogbola and A. King, J. Colloid Interface Sci. 65, 141 (1978).
- [46] F. Hauxwell and R.H. Ottewill, J. Colloid Interface Sci. 34, 473 (1970).
- [47] N. Shahidzadeh, D. Bonn, K. Ragil, D. Broseta and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 80, 3992 (1998).
- [48] L. Onsager and N.N.T. Samaras, J. Chem. Phys. 2, 528 (1934).
- [49] E. Bertrand, D. Bonn and J. Meunier, à paraître dans Phys. Rev. Lett.
- [50] J. Mahanty and B.W. Ninham, in : *"Dispersion Forces"*, (Academic Press, London, 1976).

VII EFFET DES FLUCTUATIONS D'INTERFACE SUR LES TRANSITIONS DE MOUILLAGE

Nous avons étudié au cours des chapitres précédents l'influence des interactions à courte portée et à longue portée sur les transitions de mouillage, aussi bien à travers l'étude expérimentale du mouillage des alcanes sur l'eau (chapitre IV) que par l'intermédiaire de calculs théoriques (chapitres V et VI). Il existe un autre type d'interaction entre interfaces, dont l'origine est radicalement différente de celle des précédents, mais qui met en jeu des énergies du même ordre de grandeur dès que la tension de surface de l'une des deux interfaces impliquées dans le film de mouillage diminue d'un ou plusieurs ordres de grandeur. Il s'agit d'une interaction répulsive induite par les fluctuations thermiques d'interface.

Nous étudierons d'abord, au paragraphe (VII.1), cette interaction interfaciale de façon théorique, puis, au paragraphe (VII.2), nous la mesurerons par l'intermédiaire de son effet sur l'épaisseur d'un film de mouillage. Nous utiliserons à cet effet la particularité qu'ont les molécules tensioactives d'abaisser la tension de surface entre une phase aqueuse et une phase organique. Enfin, l'influence de cette interaction sur les transitions de mouillage sera abordée au paragraphe (VII.3).

VII.1 Répulsion interfaciale due aux fluctuations d'interface

VII.1.1 Description théorique des fluctuations d'interface

L'interface entre deux fluides, sous l'effet de l'agitation thermique, subit des **fluctuations thermiques** de position, encore appelées **ondes capillaires** [1,2]. De ce fait, deux interfaces proches l'une de l'autre sont soumises à une interaction mutuelle stérique répulsive [1], que nous décrirons avec plus ample détail au paragraphe suivant. La **tension de surface** σ n'est pas la seule grandeur énergétique qui caractérise l'interface. Il faut également introduire un module élastique de courbure, ou **rigidité de courbure** κ , toujours positive, et un module élastique Gaussien $\bar{\kappa}$, tous deux définis par la formule phénoménologique suivante, due à Helfrich [3], qui exprime la densité g d'énergie élastique de courbure par unité de surface :

$$g = \frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2 - c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \quad \text{Eq. (VII.1)}$$

où c_0 est la courbure spontanée de l'interface et c_1 et c_2 ses courbures principales. Le premier terme du membre de droite de cette relation, toujours positif, exprime simplement le fait qu'une interface possède une courbure spontanée c_0 , et qu'il existe un coût énergétique associé à l'existence d'une courbure $(c_1 + c_2)$ de l'interface différente de c_0 . Lorsque des molécules tensioactives sont présentes à l'interface, la courbure spontanée de l'interface est généralement liée à la géométrie de ces molécules. Le second terme, de signe lié à celui du module Gaussien, est d'origine purement topologique, et exprime la préférence de l'interface pour une configuration de courbure Gaussienne $c_1 c_2$ positive ou négative.

Les fluctuations de position hors du plan (x,y) de l'interface peuvent être décrites par les déplacements $u(\mathbf{r})$, où $\mathbf{r} = (x,y)$ et $u = z$ est la troisième coordonnée cartésienne de l'espace [1,4]. Les fluctuations $u(\mathbf{r})$ peuvent être décomposées en modes thermiques complexes de fluctuation, ou **ondes capillaires** :

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{Eq. (VII.2)}$$

où $u_{-\mathbf{q}}$ est le complexe conjugué de $u_{\mathbf{q}}$, et où, pour un élément d'aire $A = L^2$ de l'interface, le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ vaut :

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\sqrt{A}} (m, n) \quad \text{Eq. (VII.3)}$$

où m et n sont des entiers relatifs (non simultanément nuls).

L'énergie totale de déformation G_{tot} s'écrit [4] :

$$G_{\text{tot}} = \sum_{\mathbf{q}} (\kappa \mathbf{q}^4 + \alpha \mathbf{q}^2) |u_{\mathbf{q}}|^2 A \quad \text{Eq. (VII.4)}$$

Si l'on considère que les modes de fluctuation sont indépendants [5], alors, d'après le théorème d'équipartition, l'énergie moyenne de déformation par paire de modes $(-\mathbf{q}, \mathbf{q})$ est $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Ainsi, l'amplitude quadratique moyenne du mode $(-\mathbf{q}, \mathbf{q})$ est [1,4] :

$$\langle |u_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{A(\kappa \mathbf{q}^4 + \alpha \mathbf{q}^2)} \quad \text{Eq. (VII.5)}$$

L'amplitude quadratique moyenne des fluctuations peut alors s'écrire sous la forme d'une intégrale sur tous les modes physiquement accessibles [1] :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{A}{(2\pi)^2} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} 2\pi q \langle |u_{\mathbf{q}}|^2 \rangle dq \quad \text{Eq. (VII.6)}$$

soit

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{dq}{\kappa q^3 + \sigma q} \quad \text{Eq. (VII.7)}$$

où $q_{\min}$ est une coupure aux grandes échelles de longueur (sans laquelle l'intégrale (VII.7) diverge) et $q_{\max}$ une coupure aux petites échelles de longueur.

La coupure aux grandes échelles est naturellement donnée par l'aire A de l'élément d'interface considéré [1] :

$$q_{\min} = \frac{\pi}{\sqrt{A}} \equiv \frac{\pi}{L} \quad \text{Eq. (VII.8)}$$

Par contre, pour la coupure aux petites échelles, il faut introduire une longueur moléculaire a (du même ordre de grandeur que la longueur de corrélation ξ définie au paragraphe (I.3.3.b)) :

$$q_{\max} = \frac{\pi}{a} \quad \text{Eq. (VII.9)}$$

L'intégration de l'équation (VII.7) permet d'exprimer l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations en fonction des deux vecteurs d'onde de coupure :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\sigma} \ln \left[\frac{1 + \frac{\sigma}{\kappa q_{\min}^2}}{1 + \frac{\sigma}{\kappa q_{\max}^2}} \right] \quad \text{Eq. (VII.10)}$$

L'ordre de grandeur de la rigidité de courbure κ étant $k_B T$, et la tension de surface σ étant au plus de l'ordre du mN.m^{-1} , la quantité $\pi \sqrt{\frac{\kappa}{\sigma}}$, homogène à une longueur, vaut au moins $60 \text{ \AA}$, à la température ambiante. Il est donc tout à fait légitime, a étant une longueur moléculaire, de négliger a devant la quantité précédente, ce qui revient à négliger $\frac{\sigma}{\kappa q_{\max}^2}$ devant 1 dans l'équation (VII.10), qui devient [1] :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\sigma} \ln \left[1 + \frac{\sigma}{\kappa q_{\min}^2} \right] \quad \text{Eq. (VII.11)}$$

VII.1.2 Modèle théorique de la répulsion interfaciale due aux fluctuations d'interface

Lorsqu'une interface soumise aux fluctuations thermiques décrites au paragraphe précédent est située à proximité d'une paroi rigide, les collisions entre l'interface et la paroi engendrent une interaction répulsive [1,4]. La forme de la pression ainsi exercée par l'interface fluctuante sur la paroi a été étudiée par Helfrich dans le cas d'une membrane sans tension de surface ($\sigma=0$) [1]. Le modèle théorique correspondant a été généralisé à une interface de tension de surface σ non nulle par Kellay *et al.* [6]. La paroi considérée n'est pas nécessairement solide ; il peut s'agir, et ce sera le cas dans la suite du chapitre, d'une interface de grande tension de surface, et sujette de ce fait à des fluctuations de très faible amplitude. En effet, la limite de l'expression (VII.11) pour les grandes tensions de surface σ est nulle. Ainsi, à proximité d'une interface de faible tension de surface, une interface de grande tension de surface apparaît comme plane et peut être assimilée à une paroi plane rigide.

Cette interaction stérique répulsive est aussi appelée **répulsion entropique** [1,4]. Il s'agit tout simplement d'un effet de volume exclu, c'est-à-dire d'un phénomène de nature entropique. En effet, du fait de la présence d'une paroi rigide, certains modes de fluctuations de l'interface sont supprimés, ce qui est défavorable du point de vue entropique [4] : l'interaction répulsive permet de compenser la diminution de l'entropie de l'interface due à la diminution du nombre de modes de fluctuation accessibles, de telle sorte que l'énergie libre soit bien minimale à l'équilibre.

Si la paroi rigide est située à une distance l de l'interface considérée, alors le déplacement u défini précédemment est restreint à l'intervalle $-l \leq u \leq l$, ce qui entraîne la relation :

$$\langle u^2 \rangle = \mu l^2 \quad \text{Eq. (VII.12)}$$

où μ est une constante numérique inférieure à 1 d'ordre de grandeur unité [4] ; pour Helfrich [1], l'approximation la plus raisonnable est $\mu \approx 1/6$.

Selon Helfrich [1], l'interface fluctuante peut être divisée en éléments carrés d'aire $A = L^2$, indépendants les uns des autres. On peut alors traiter chaque carré comme une particule libre d'un gaz parfait unidimensionnel. La théorie cinétique des gaz permet d'exprimer la force exercée par une telle particule libre sur la paroi distante de l : $k_B T / (2l)$ [1]. La pression $\Pi_H(l)$ exercée par les fluctuations de l'interface sur la paroi située à une distance l s'écrit alors [1] :

$$\Pi_H(l) = \frac{k_B T}{2lL^2} \quad \text{Eq. (VII.13)}$$

En comparant les relations (VII.11) et (VII.8) d'une part et la relation (VII.12) d'autre part, on peut exprimer la longueur L du côté de l'élément d'aire considéré [6] :

$$L^2 = \frac{\pi^2 \kappa}{\sigma} \left[\exp\left(\frac{2\pi\sigma l^2}{3k_B T}\right) - 1 \right] \quad \text{Eq. (VII.14)}$$

On obtient alors, en utilisant l'équation (VII.13), l'expression de la **pression de disjonction théorique due aux fluctuations** entre les deux interfaces distantes de l , correspondant au modèle de Helfrich [1] généralisé par Kellay *et al.* [6] :

$$\Pi_H(l) = \frac{\sigma}{\left(\frac{\kappa}{k_B T}\right)} \frac{1}{2\pi^2 l \left[\exp\left(\frac{2\pi}{3k_B T} \sigma l^2\right) - 1 \right]} \quad \text{Eq. (VII.15)}$$

Cette pression de disjonction présente une décroissance avec la distance l entre interfaces, qui n'est ni une décroissance exponentielle ni une décroissance algébrique. Plus exactement, la portée de cette interaction dépend très fortement de la tension de surface σ de l'interface fluctuante.

Lorsque la tension de surface σ est grande (supérieure à environ 10 mN.m⁻¹), l'expression (VII.15) se réduit, pour les distances l supérieures à environ 1 nm, à :

$$\Pi_H(l) \propto \left[\exp\left(\left(\frac{l}{l_0}\right)^2\right) \right]^{-1} \quad \text{Eq. (VII.16)}$$

Pour $\sigma \approx 10$ mN.m⁻¹, à température ambiante (i.e. environ 20°C), la longueur l_0 vaut environ $4 \cdot 10^{-10}$ m, soit 4 Å, et a donc le même ordre de grandeur que la longueur de corrélation (environ 5 Å) qui intervient dans le potentiel effectif d'interaction à courte portée (I.25) entre les deux interfaces qui bordent un film de mouillage. Cela signifie que la pression de disjonction théorique due aux fluctuations est, dans la limite des grandes tensions de surface, à encore plus courte portée que les interactions dites « à courte portée » (cf. paragraphe (I.3.3.b)). La portée de cette pression de disjonction due aux fluctuations est d'ailleurs d'autant plus courte que la tension de surface de l'interface est grande.

Lorsque la tension de surface σ tend vers 0 (i.e. lorsqu'elle est inférieure à environ 10⁻³ mN.m⁻¹), alors elle disparaît de l'expression (VII.15) de la pression de disjonction théorique due aux fluctuations. En effet, après développement limité de l'exponentielle, cette pression de disjonction devient :

$$\Pi_H(l) \approx \frac{3(k_B T)^2}{4\pi^3 \kappa l^3} \quad \text{Eq. (VII.17)}$$

Cette expression, qui correspond au cas traité par Helfrich [1], c'est-à-dire à l'interaction entropique entre une interface sans tension de surface et une paroi rigide, a exactement la même portée que le premier terme du développement (I.24) de la pression de disjonction due aux interactions « à longue portée » de van der Waals. A température constante, l'amplitude de la pression de disjonction de (VII.17) due aux fluctuations est alors contrôlée exclusivement par la rigidité de courbure κ de l'interface.

La figure (VII.1) représente la pression de disjonction théorique due aux fluctuations d'interface (Eq. (VII.15)) dans le cas d'une interface de rigidité de courbure égale à $k_B T$, pour différentes valeurs de la tension de surface.

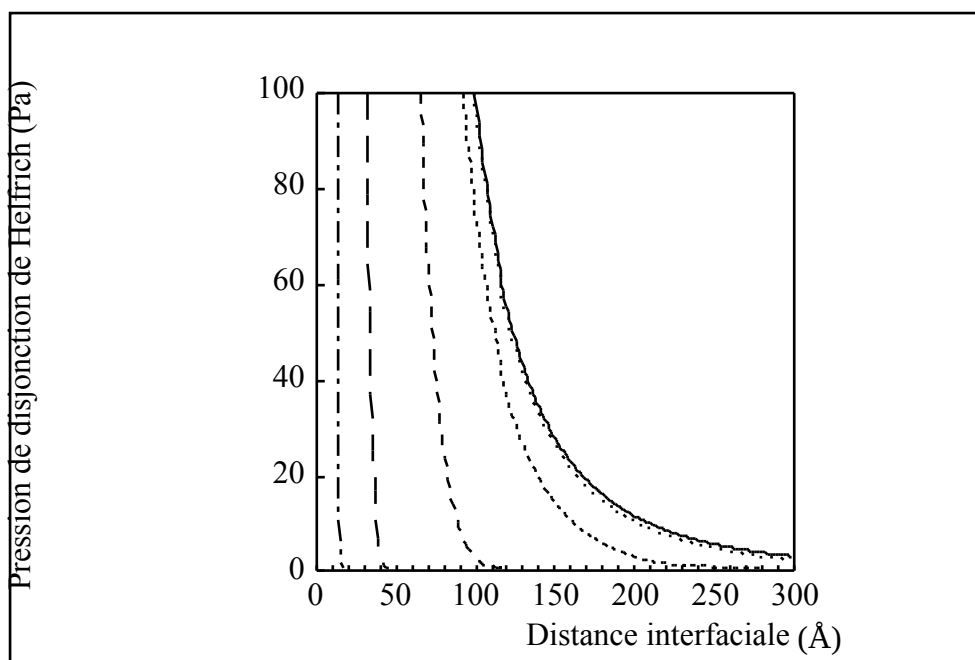


Figure (VII.1) : Pression de disjonction théorique due aux fluctuations d'interface en fonction de la distance interfaciale. Les différentes courbes correspondent, de gauche à droite, à $\sigma = 10 \text{ mN.m}^{-1}$, $\sigma = 1 \text{ mN.m}^{-1}$, $\sigma = 10^{-1} \text{ mN.m}^{-1}$, $\sigma = 10^{-2} \text{ mN.m}^{-1}$, $\sigma = 10^{-3} \text{ mN.m}^{-1}$, et $\sigma \rightarrow 0$ (i.e. une décroissance algébrique).

VII.2 Détermination expérimentale de la pression de disjonction due aux fluctuations d'interface dans le cas d'un film de mouillage

Nous allons mesurer la pression de disjonction répulsive due aux fluctuations d'interface dans le cas d'un film de mouillage et la comparer avec le modèle théorique [1,6] étudié au paragraphe (VII.1). L'existence de cette répulsion interfaciale due aux fluctuations a déjà été mise en évidence expérimentalement par Kellay *et al.* [6] dans le cas d'un film de mouillage. Afin que notre étude puisse être quantitative, il est indispensable de choisir un système expérimental que nous savons décrire précisément en termes d'interactions entre interfaces. Il est notamment indispensable d'utiliser un système expérimental dans lequel le film de mouillage est suffisamment épais pour que les interactions entre interfaces à courte portée, que nous ne savons pas décrire précisément, puissent être négligées. Dans la mesure où nous l'avons déjà étudié expérimentalement dans des conditions où les fluctuations d'interface sont négligeables (chapitre IV) et où nous avons étudié théoriquement les

interactions de van der Waals correspondantes (chapitre V), le mouillage des alcanes sur l'eau, en particulier dans l'état de mouillage complet frustré (films mésoscopiques), semble particulièrement adapté à cette étude quantitative de la pression de disjonction due aux fluctuations d'interface. L'utilisation de molécules tensioactives d'AOT (cf. paragraphe (III.4.1.c)) permet d'abaisser de plusieurs ordres de grandeur la tension interfaciale eau/alcane et donc d'augmenter considérablement la portée de la répulsion stérique due aux fluctuations de cette interface. L'observation directe de l'effet des fluctuations sur l'épaisseur du film de mouillage est alors possible.

Kellay *et al.* ont étudié le mouillage de l'octane et du décane sur l'eau en présence d'AOT [6,7] et ont mis en évidence, à cette occasion, l'existence d'une pression de disjonction répulsive entre l'interface eau/alcane et l'interface alcane/vapeur due aux fluctuations de l'interface eau/alcane. Du point de vue quantitatif, ces auteurs ont supposé l'équation (VII.15) applicable aux films de mouillage et l'ont utilisée pour décrire la pression de disjonction due aux fluctuations, et ils n'ont considéré que le premier terme $-W/(6\pi l^3)$ de l'équation (I.24) pour décrire la pression de disjonction due aux interactions de van der Waals (W étant la constante de Hamaker du système) [6]. Nous allons reprendre ces mesures et les compléter en étudiant le mouillage de l'hexane sur l'eau en présence d'AOT. Notre étude quantitative sera alors différente de celle de Kellay *et al.* [6,7] : ayant calculé (au chapitre V) les deux termes de la pression de disjonction (I.24) due aux interactions de van der Waals, nous allons déterminer la pression de disjonction expérimentale due aux fluctuations et la comparer au modèle (VII.15). Nous étudierons ainsi l'applicabilité de ce modèle théorique au cas des films de mouillage.

VII.2.1 Description qualitative de l'effet des fluctuations d'interface sur un film de mouillage

Nous allons étudier, à 20°C, l'effet des fluctuations d'interface sur le mouillage de trois alcanes qui mouillent partiellement l'eau pure à cette température (cf. chapitre IV) : l'hexane ($n_C=6$), l'octane ($n_C=8$) et le décane ($n_C=10$). A cet effet, une molécule tensioactive, l'AOT (cf. paragraphe (III.4.1.c)), est préalablement dissoute dans l'eau. La concentration en AOT dans l'eau est la même pour toutes les expériences : 7.10^{-3} mol/l, ce qui est bien supérieur à la concentration micellaire critique (notée cmc) du tensioactif (de l'ordre de 3.10^{-3} mol/l à salinité nulle) [7].

L'effet de la dissolution d'AOT dans l'eau est de diminuer les tensions de surface entre l'eau et l'alcane et entre l'eau et la vapeur d'alcane, par adsorption d'un film de molécules tensioactives sur les deux interfaces correspondantes. Pour les trois alcanes étudiés, la tension eau/alcane passe d'environ 50 mN.m⁻¹ dans le cas de l'eau pure à environ 2 mN.m⁻¹ dans le cas d'une solution d'AOT de concentration supérieure à la cmc [8]. La tension eau/vapeur reste élevée : elle passe d'environ 72 mN.m⁻¹ sans AOT à environ 26 mN.m⁻¹ avec AOT [8]. L'AOT ne s'adsorbant pas à l'interface alcane/vapeur, la tension superficielle de l'alcane ne dépend pas de la concentration en AOT. Cette tension superficielle étant une fonction croissante du nombre de carbones n_C de l'alcane considéré [8], on distingue deux

types de comportement pour le mouillage des alcanes sur les solutions d'AOT à 20°C. Pour les alcanes « longs », on retrouve exactement le même état de mouillage que sur l'eau pure : le mouillage partiel (coefficient d'étalement à l'équilibre strictement négatif). Pour les alcanes « courts » qui sont dans l'état de mouillage partiel sur l'eau pure à 20°C, c'est-à-dire de longueur n_C supérieure ou égale 6, l'état d'équilibre en présence de molécules d'AOT est l'état de mouillage complet frustré (coefficient d'étalement à l'équilibre quasiment nul, d'après l'équation (IV.2)). La limite entre ces deux types de comportement se situe au niveau de l'undécane ($n_C=11$) [6,7]. Le cas intermédiaire de l'undécane est difficile à situer. En effet, nous n'obtenons pas de signal ellipsométrique stationnaire lorsque nous déposons une goutte d'undécane sur une solution aqueuse d'AOT.

Les trois alcanes que nous allons étudier (hexane, octane et décane) sont donc dans l'état de mouillage complet frustré sur les solutions aqueuses d'AOT à 20°C. Cela correspond à la coexistence d'une lentille d'alcane avec un film de mouillage mésoscopique. Nous allons mesurer par ellipsométrie l'épaisseur de ce film de mouillage complet frustré en fonction de la tension interfaciale eau/alcane. En effet, il est possible de faire varier cette tension de surface en ajoutant de petites quantités de sel (chlorure de sodium : NaCl) dans la solution aqueuse d'AOT [7]. La tension interfaciale entre l'alcane et la solution aqueuse de NaCl et d'AOT est indépendante de la concentration en AOT, dans la limite où cette concentration reste supérieure à la cmc de l'AOT [7]. La figure (VII.2) représente la tension de surface à 20°C entre l'hexane et une solution aqueuse d'AOT et de NaCl, que nous avons mesurée à Hull, dans le groupe de recherche de B. Binks, avec la méthode de la goutte tournante (cf. paragraphe (III.3.3)), en fonction de la concentration en NaCl de la solution aqueuse.

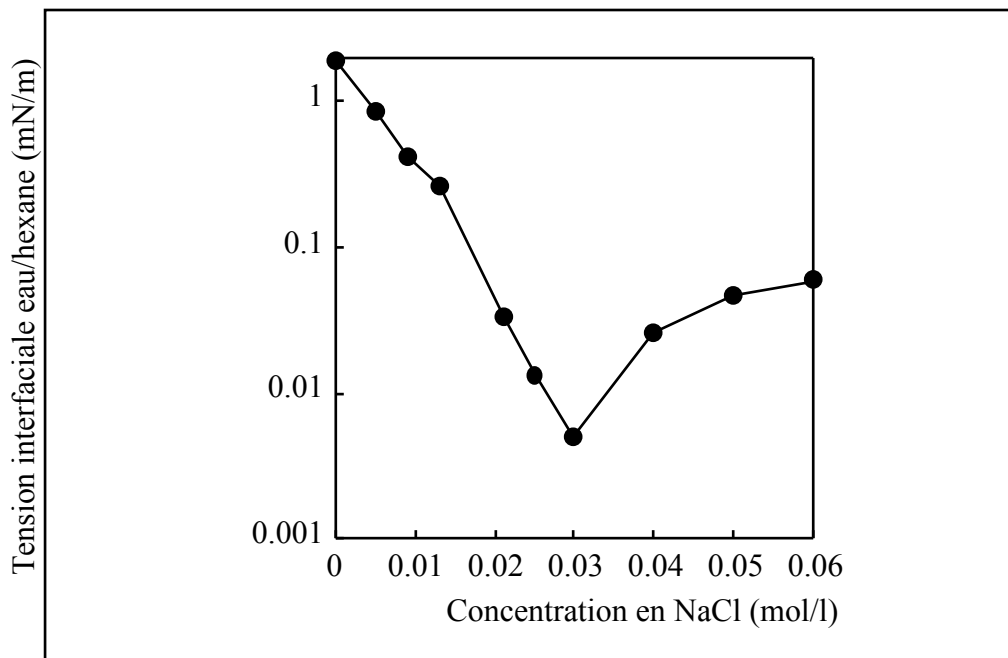


Figure (VII.2) : évolution en échelle semi-logarithmique de la tension interfaciale entre l'hexane et une solution aqueuse d'AOT et de NaCl en fonction de la concentration en NaCl.

On observe un minimum de la tension de surface pour une concentration d'environ 0,03 mol.l⁻¹ de NaCl. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de l'octane et du décane

[6,7]. A titre de comparaison, la figure (VII.3) regroupe les mesures de Kellay *et al.*, pour l'octane et le décane, et les nôtres, pour l'hexane, sur un même graphique. La valeur de la concentration en NaCl pour laquelle la tension interfaciale est minimale augmente avec le nombre de carbones n_C de l'alcane, mais les allures des courbes obtenues pour les divers alcanes étudiés sont tout à fait semblables.

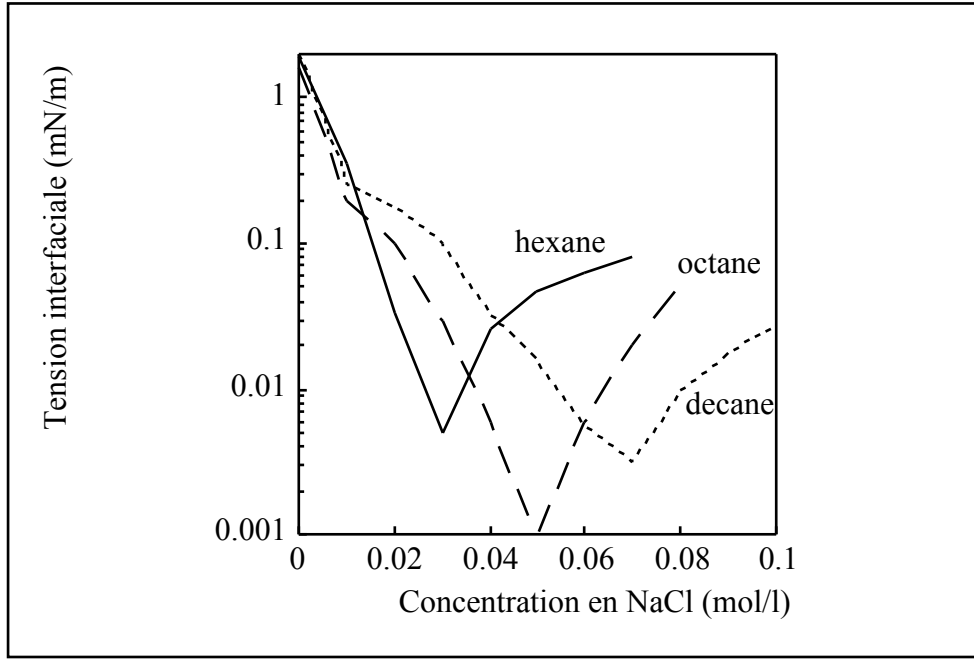


Figure (VII.3) : évolution en échelle semi-logarithmique de la tension interfaciale entre un alcane et une solution aqueuse d'AOT et de NaCl en fonction de la concentration en NaCl, dans le cas de l'hexane, de l'octane [6], et du décane [6].

Nous avons également déterminé par ellipsométrie l'évolution de l'épaisseur du film de mouillage complet frustré d'alcane en fonction de la concentration en NaCl. L'ellipticité $\bar{\rho}_0$ de l'interface entre la solution aqueuse et l'air est d'abord mesurée : sa valeur est d'environ $-80 \cdot 10^{-5}$, quelle que soit la salinité de la solution aqueuse. Une goutte d'alcane est ensuite déposée à la surface de l'eau dans la cellule de mesure en téflon, décrite au paragraphe (III.1.4.a). Après quelques minutes de fluctuations transitoires du signal, une ellipticité stationnaire $\bar{\rho}$ est atteinte. L'ellipticité $\bar{\rho} - \bar{\rho}_0$ du film d'alcane, représentée sur la figure (VII.4) dans le cas de l'hexane et mesurée par Kellay *et al.* pour l'octane et le décane [6], est la somme de deux contributions. La première contribution $\bar{\rho}^R$ est liée à la rugosité de l'interface fluctuante eau/alcane, située à une distance d de l'interface alcane/vapeur considérée comme rigide. Cette contribution est négligeable à salinité nulle et augmente au fur et à mesure que la tension de surface diminue. On peut l'estimer à l'aide d'une somme d'ondes capillaires en utilisant les notations du paragraphe (VII.1). Meunier obtient ainsi l'équation [9] :

$$\bar{\rho}^R = -\frac{\pi}{2\lambda_{rs}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{n_2^2 \sqrt{n_0^2 + n_1^2}} \sum_q \frac{(n_0^2 - n_2^2)(n_0^2 - n_2^2/2) + (n_0^2 + n_2^2)(n_0^2 + n_2^2/2) e^{2dq}}{(n_0^2 - n_2^2)(n_2^2 - n_1^2) + (n_0^2 + n_2^2)(n_2^2 + n_1^2) e^{2dq}} q \langle |u_q|^2 \rangle$$

Eq. (VII.18)

Après calcul, il s'avère que le résultat numérique de l'équation (VII.18) ne dépend pratiquement pas de la distance d . La seconde contribution $\bar{\rho}^E$, liée à l'épaisseur d du film d'alcane, est, d'après la formule de Drude (Eq. (III.23)), proportionnelle à d . L'épaisseur d du film d'hexane ainsi déterminée est représentée sur la figure (VII.5).

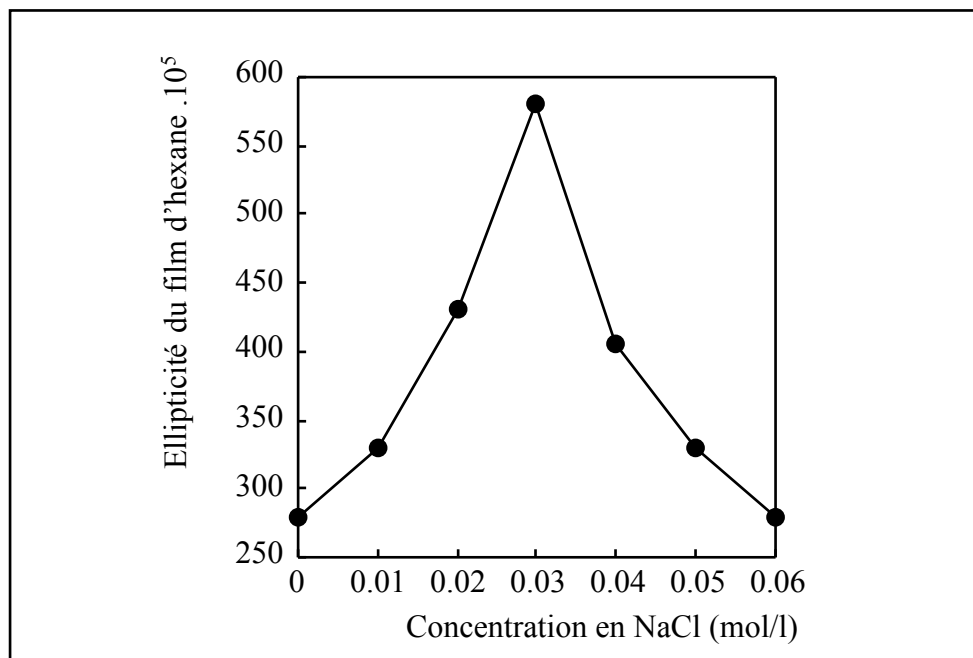


Figure (VII.4) : évolution de l'ellipticité d'un film d'hexane sur une solution aqueuse d'AOT et de NaCl en fonction de la concentration en NaCl.

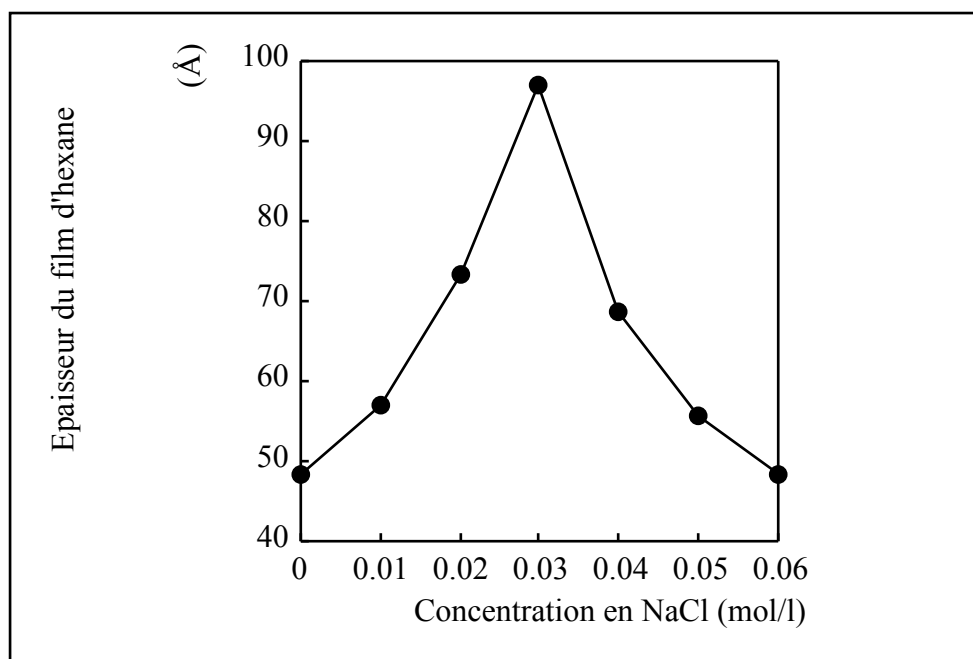


Figure (VII.5) : évolution de l'épaisseur d'un film d'hexane sur une solution aqueuse d'AOT et de NaCl en fonction de la concentration en NaCl.

L'épaisseur du film d'hexane sur une solution aqueuse d'AOT et de NaCl présente un maximum pour une concentration d'environ 0,03 mol/l de NaCl, ce qui correspond à la concentration pour laquelle la tension de surface entre l'hexane et la solution aqueuse est minimale.

Le fait que le minimum de tension interfaciale et le maximum d'épaisseur du film d'alcane se produisent pour la même concentration en NaCl a déjà été observé par Kellay *et al.* dans le cas de l'octane et du décane [6,7]. Ces auteurs ont expliqué ce phénomène comme suit : l'épaisseur du film de mouillage est déterminée par la compétition entre l'effet attractif dû aux interactions de van der Waals et l'effet répulsif dû aux fluctuations de l'interface eau/alcane [6]. En effet, les concentrations d'AOT et de NaCl utilisées sont bien trop faibles pour modifier les propriétés volumiques, et notamment l'indice de réfraction, de la phase aqueuse. Ainsi, la pression de disjonction due aux interactions de van der Waals est indépendantes de la (faible) concentration en NaCl. Par contre, la répulsion stérique due aux fluctuations d'interface est d'autant plus grande que la tension de surface entre l'alcane et la solution aqueuse est faible. C'est pourquoi, lorsque cette tension interfaciale est minimale, la répulsion stérique et donc l'épaisseur du film sont maximales.

VII.2.2 Détermination expérimentale de la pression de disjonction due aux fluctuations et confrontation au modèle théorique

Dans la mesure où nous savons calculer précisément la pression de disjonction due aux interactions de van der Waals (cf. chapitre V), il est possible d'étudier de façon quantitative l'effet des fluctuations interfaciales sur un film de mouillage d'alcane à 20°C.

Nous ne nous intéressons ici qu'à des films d'alcane d'au moins 30 Å, ce qui permet de négliger les interactions à courte portée (à décroissance de type exponentiel). Ainsi la pression de disjonction totale $\Pi(l)$ n'est la somme que de deux contributions, $\Pi_{vdW}(l)$ due aux interactions de van der Waals, et $\Pi_{fluc}(l)$ due aux fluctuations d'interface :

$$\Pi(l) = \Pi_{vdW}(l) + \Pi_{fluc}(l) \quad \text{Eq. (VII.19)}$$

Par définition (Eq. (I.19)), à l'équilibre, la pression de disjonction totale est nulle (et de dérivée par rapport à l négative). Donc, lorsque l'on mesure l'épaisseur l_{eq} du film d'alcane à l'équilibre, la pression de disjonction expérimentale due aux fluctuations est donnée par :

$$\Pi_{fluc}(l_{eq}) = -\Pi_{vdW}(l_{eq}) \quad \text{Eq. (VII.20)}$$

Or, la pression de disjonction (I.24) due aux interactions de van der Waals, calculée au chapitre V, est de la forme :

$$\Pi_{vdW}(l) = -\frac{W}{6\pi l^3} + \frac{B}{4\pi l^4} \quad \text{Eq. (VII.21)}$$

où la constante B est positive, donnant lieu à un terme répulsif, et où la constante de Hamaker W est positive (terme attractif).

Les constantes W et B ont été calculées à 20°C au chapitre V, dans le cas de l'hexane, de l'octane et du décane et sont en accord avec les comportements expérimentaux des alcanes sur l'eau observés au chapitre IV. Nos mesures de l'épaisseur d'équilibre l_{eq} du film d'hexane sur une solution d'AOT et de NaCl à différentes salinités (figure (VII.5)) ainsi que les mesures ellipsométriques de Kellay *et al.* [6] concernant l'octane et le décane, permettent donc de déterminer, à l'aide des calculs de W et B, les pressions de disjonction de fluctuations correspondantes pour chacun des trois alcanes considérés. La figure (VII.6) représente ces pressions de disjonction.

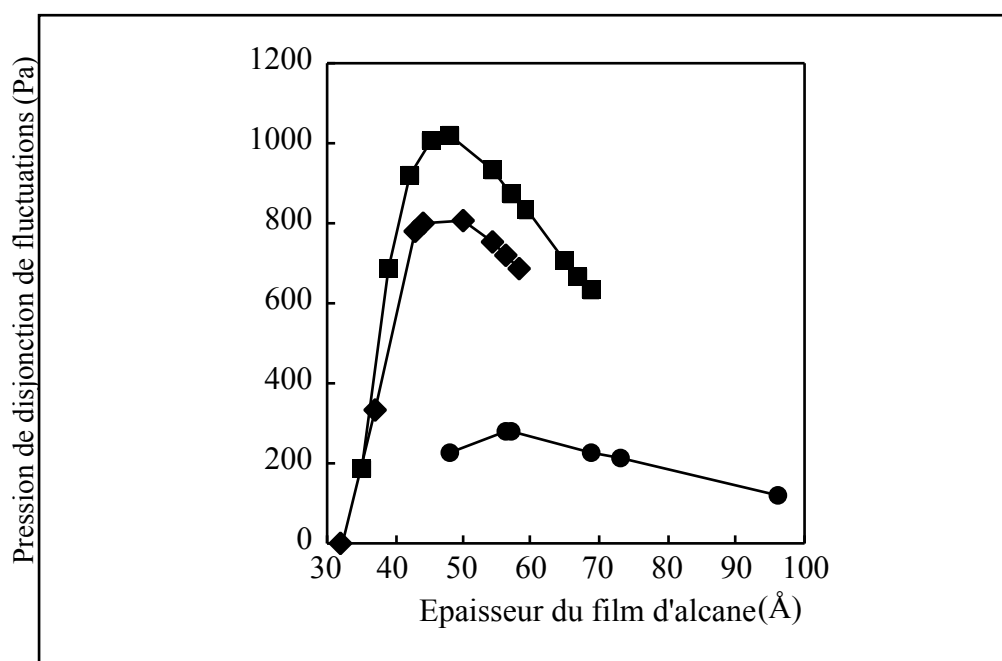


Figure (VII.6) : pression de disjonction de fluctuations correspondant à chaque épaisseur de film d'alcane mesurée dans le cas de l'hexane (cercles), de l'octane (losanges) et du décane (carrés).

Les courbes de la figure (VII.6) peuvent prêter à confusion car il ne s'agit pas de courbes de pression de disjonction de fluctuations à tension de surface fixe. En effet, chaque épaisseur correspond à une valeur différente de la salinité et donc de la tension de surface. Pour chaque alcane, les plus faibles épaisseurs mesurées correspondent aux tensions de surface les plus grandes, et donc à des pressions de disjonction de fluctuations à très courte portée. Ceci explique les allures « non-intuitives » des courbes représentées sur la figure (VII.6).

Afin de comparer ces pressions de disjonction expérimentales au modèle théorique de Helfrich, décrit par l'équation (VII.15), il est nécessaire de connaître la rigidité de courbure κ de l'interface entre la solution aqueuse et l'alcane, saturée en molécules tensioactives. Définissons la pression de disjonction totale théorique à l'aide du modèle (VII.15) :

$$\Pi_{\text{théo}}(l) = \Pi_{\text{vdW}}(l) + \Pi_{\text{H}}(l) \quad \text{Eq. (VII.22)}$$

Pour une rigidité de courbure κ donnée, l'épaisseur théorique $l_{\text{éq}}^{\text{théo}}$ du film d'alcane à l'équilibre est donnée par l'annulation de $\Pi_{\text{théo}}$ avec une dérivée par rapport à l négative (par définition de la pression de disjonction). Il est donc possible de comparer l'évolution de l'épaisseur expérimentale $l_{\text{éq}}$ d'équilibre du film d'hexane en fonction de la salinité avec l'épaisseur théorique $l_{\text{éq}}^{\text{théo}}$ pour diverses valeurs de la rigidité de courbure. Cette comparaison est représentée sur la figure (VII.7) pour l'hexane.

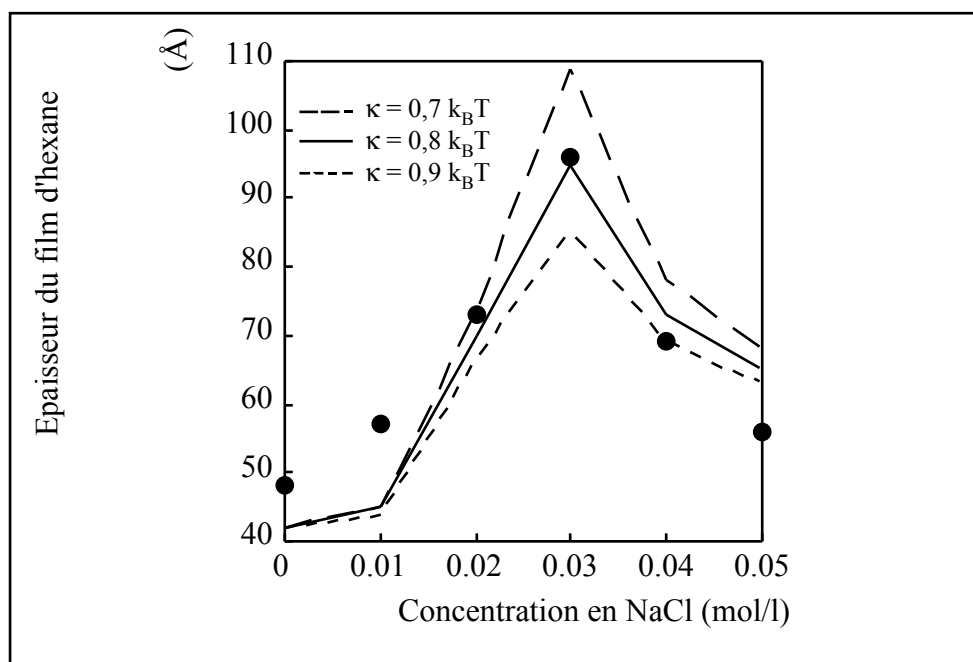


Figure (VII.7) : comparaison de l'épaisseur expérimentale (disques noirs) du film d'hexane avec l'épaisseur théorique calculée à partir du modèle (VII.15), pour différentes valeurs de la rigidité de courbure (différentes courbes).

La figure (VII.7) montre la très grande sensibilité de la prédiction théorique de l'épaisseur du film d'alcane vis-à-vis de la valeur de la rigidité de courbure. L'évolution expérimentale de l'épaisseur du film d'hexane en fonction de la salinité est bien décrite par la prédiction théorique si la rigidité de courbure (indépendante de la concentration en NaCl) est prise égale à environ $0,8 k_B T$.

Cette comparaison fournit ainsi une méthode de détermination de la rigidité de courbure κ . Les figures (VII.8) et (VII.9) représentent cette comparaison entre épaisseurs expérimentales et épaisseurs théoriques à différentes rigidités de courbure, pour l'octane et le décane, respectivement.

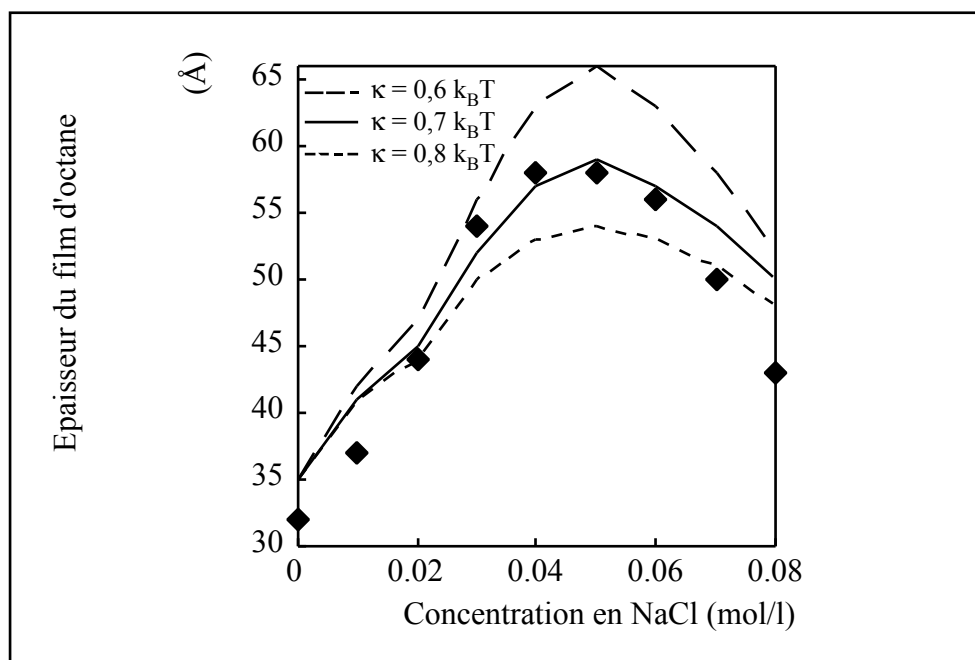


Figure (VII.8) : comparaison de l'épaisseur expérimentale (losanges) du film d'octane avec l'épaisseur théorique calculée à partir du modèle (VII.15), pour différentes valeurs de la rigidité de courbure (différentes courbes).

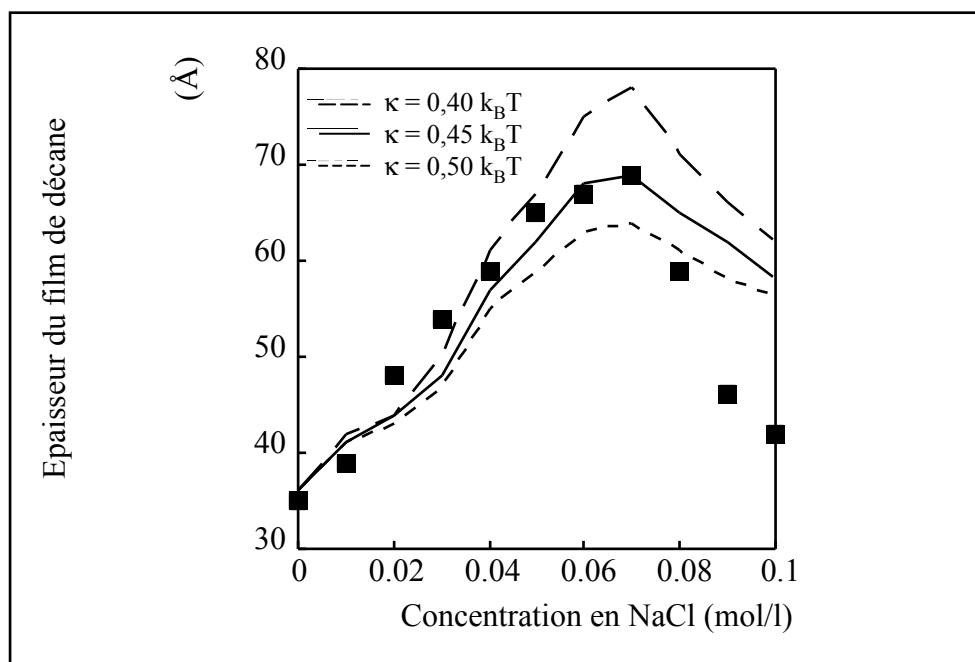


Figure (VII.9) : comparaison de l'épaisseur expérimentale (carrés) du film de décane avec l'épaisseur théorique calculée à partir du modèle (VII.15), pour différentes valeurs de la rigidité de courbure (différentes courbes).

Les trois figures précédentes mettent en évidence la pertinence du modèle théorique (VII.15) pour décrire la répulsion interfaciale due aux fluctuations et permettent de déterminer la rigidité de courbure κ de l'interface eau/alcanes saturée en AOT pour chacun des trois alcanes étudiés. Les déviations observées à haute salinité, particulièrement dans le cas du décane (figure (VII.9)), sont très probablement dues aux difficultés rencontrées pour mesurer précisément la tension interfaciale, par la méthode de la goutte tournante, pour ces concentrations en NaCl.

Sur la figure (VII.10), nous comparons les rigidités de courbure ainsi déterminées à leurs mesures par ellipsométrie par Binks *et al.* [10]. Les barres d'erreur de nos mesures tiennent compte de l'incertitude sur les valeurs de W et de B calculées au chapitre V ; cette incertitude est due à l'influence du modèle choisi pour décrire les spectres de constante diélectrique (cf. chapitre V).

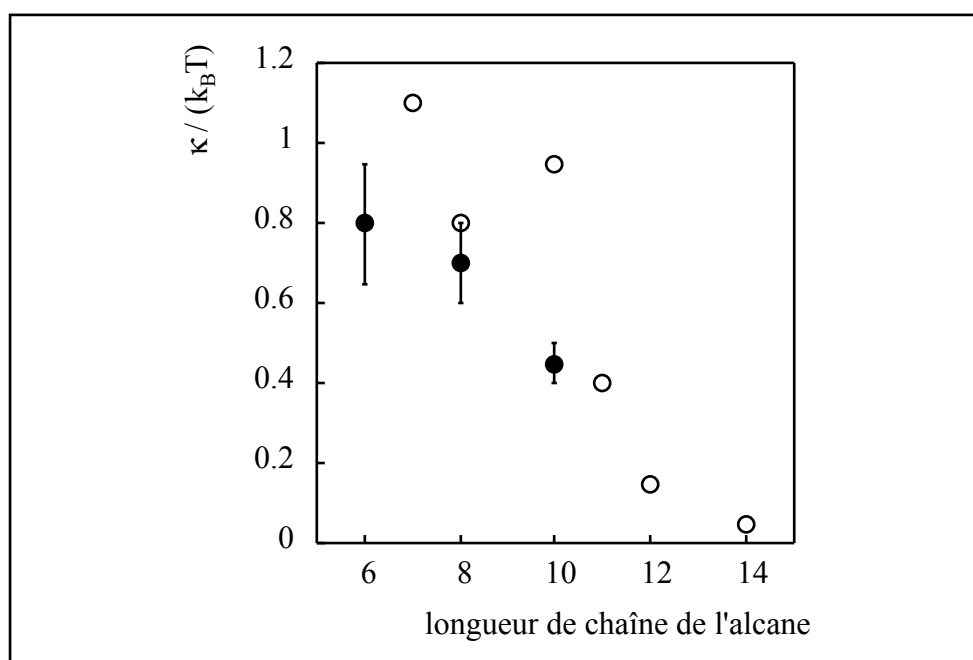


Figure (VII.10) : comparaison des rigidités de courbure (cercles pleins) obtenues à l'aide des figures (VII.7), (VII.8) et (VII.9) avec les rigidités de courbures mesurées par Binks *et al.* [10] (cercles vides).

Les rigidités de courbure du film d'AOT à l'interface eau/alcanes déterminées par comparaison entre épaisseurs de films de mouillage expérimentales et théoriques, donnent des résultats comparables à ceux obtenus par une méthode différente, à partir de mesures ellipsométriques directes sur l'interface eau/alcanes [10]. Cette similarité entre des valeurs obtenues avec des méthodes entièrement indépendantes est une preuve *a posteriori* de la qualité du modèle théorique de Helfrich. On peut cependant noter que l'évolution de la rigidité de courbure en fonction de la longueur de chaîne de l'alcanes considéré est plus régulière dans le cas de notre détermination indirecte que dans celui des mesures ellipsométriques de Binks *et al.* [10]. Ceci traduit probablement le fait que, dans le cas de l'heptane ($n_C=7$), de l'octane ($n_C=8$) et du décane ($n_C=10$), l'AOT forme avec l'eau et l'alcanes une phase lamellaire [10], ce qui rend les mesures ellipsométriques sur l'interface eau/alcanes plus difficiles.

Maintenant que nous connaissons la rigidité de courbure de l'interface eau/alcanes pour chacun des trois alcanes considérés, il est possible de comparer directement les pressions de disjonction de fluctuations déterminées expérimentalement (et représentées sur la figure (VII.6)) avec l'expression théorique (VII.15). Afin de pouvoir tracer les pressions de disjonction théoriques correspondant aux trois alcanes sur une seule courbe (figure (VII.11)), nous définissons une pression de disjonction réduite Π_{fluc}^* et une épaisseur réduite l^* par les relations suivantes :

$$\Pi_{\text{fluc}}^* = \Pi_{\text{fluc}} \frac{\kappa l}{\sigma k_B T} \quad \text{Eq. (VII.23)}$$

$$l^* = l \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \quad \text{Eq. (VII.24)}$$

Ces grandeurs réduites Π_{fluc}^* et l^* sont sans dimension. Le modèle théorique (VII.15) se traduit avec ces grandeurs réduites par la même expression pour tous les alcanes :

$$\Pi_H^*(l^*) = \frac{1}{2\pi^2 \left[\exp\left(\frac{2\pi}{3} l^{*2}\right) - 1 \right]} \quad \text{Eq. (VII.25)}$$

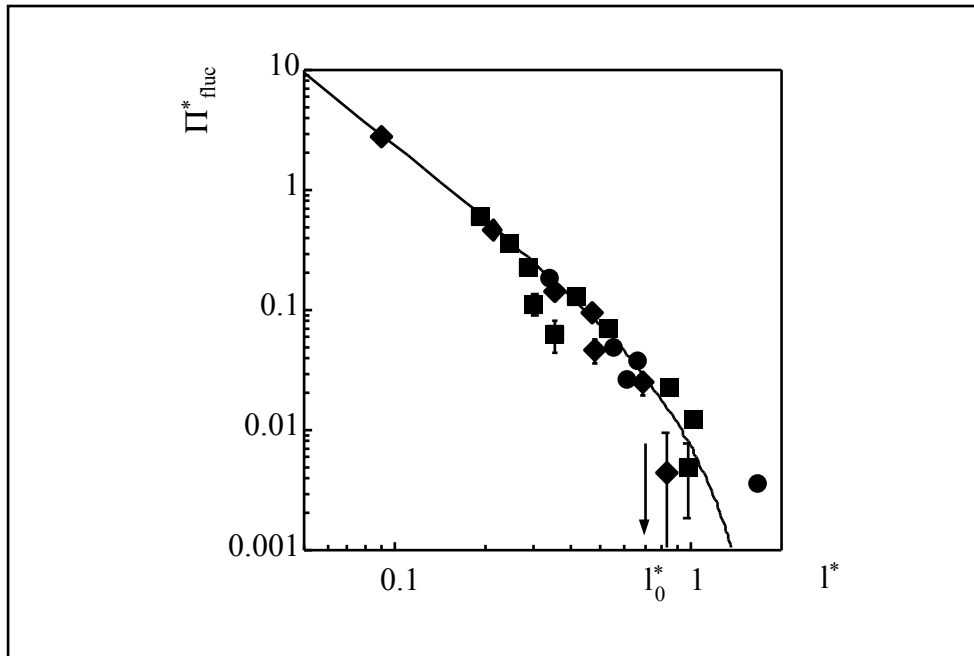


Figure (VII.11) : comparaison entre les valeurs expérimentales de la pression de disjonction de fluctuations réduite pour l'hexane (cercles), l'octane (losanges), et le décane (carrés) et le modèle théorique (VII.25) (courbe).

La comparaison entre les pressions de disjonction de fluctuations réduites des trois alcanes et le modèle théorique (VII.25) est représentée en échelles logarithmiques sur la figure (VII.11). Les mesures à salinité nulle ne sont pas représentées car elles correspondent à des pressions de disjonction trop faibles pour être déterminées avec précision. Les barres d'erreur qui apparaissent sur la figure (VII.11) ont la même origine que celles de la figure (VII.10), c'est-à-dire l'incertitude sur le calcul de W et B (cf. chapitre V).

Les points expérimentaux correspondant aux trois alcanes étudiés sont très bien décrits par le modèle théorique. Ce modèle (VII.15) pour la répulsion entropique due aux fluctuations d'interface est donc parfaitement adapté au cas des films de mouillage [11]. La validité de ce modèle avait déjà été mise en évidence expérimentalement, pour $\sigma = 0$, dans le cas des membranes multilamellaires [12], mais n'avait jamais été mise à l'épreuve pour un film de mouillage.

Pour les faibles valeurs de l'épaisseur réduite l^* , ce qui correspond aux faibles valeurs d'épaisseur ou de tension de surface, la pression de disjonction réduite de Helfrich décroît de façon algébrique avec la distance réduite l^* , ce qui résulte de l'équation (VII.17), qui, en termes de grandeurs réduites, s'écrit :

$$\Pi_H^*(l^*) = \frac{3}{4\pi^3 l^{*2}} \quad \text{Eq. (VII.26)}$$

La transition entre ce régime à décroissance algébrique, linéaire en coordonnées logarithmiques, et le régime Gaussien décrit par l'équation (VII.25) s'effectue pour une épaisseur réduite $l_0^* \approx 0,7$, désignée par une flèche verticale sur la figure (VII.11). Physiquement, il s'agit de la transition entre un régime dominé par la rigidité de courbure ($l^* \leq l_0^*$) et un régime dominé par la tension de surface ($l^* \geq l_0^*$).

VII.3 Transitions de mouillage en présence de fluctuations d'interface

Nous avons étudié expérimentalement le cas d'un film de mouillage délimité par l'interface L/V de grande tension de surface et l'interface S/L dont la tension de surface σ est abaissée par la présence de molécules tensioactives. Plus généralement, considérons le cas d'un film de mouillage délimité par une interface I_1 de grande tension de surface et une interface « critique » I_2 (c'est-à-dire impliquant deux phases proches de leur point critique) de basse tension de surface, σ . Nous avons montré, au paragraphe précédent que le modèle théorique (VII.15) décrivait de façon tout à fait satisfaisante l'évolution expérimentale de la pression de disjonction due aux fluctuations de l'interface I_2 en fonction de la tension de

surface σ et de la distance l entre les deux interfaces. On peut dès lors se demander quelle est l'influence de cette interaction interfaciale supplémentaire sur les transitions de mouillage. Il semble alors naturel, comme au chapitre II, de distinguer le cas des transitions de mouillage avec interactions exclusivement à courte portée et celui des transitions de mouillage avec interactions à courte et à longue portée.

Dans le cas d'une transition de mouillage du premier ordre, la pression de disjonction (VII.15) due aux fluctuations étant répulsive, elle ne modifie pas fondamentalement le potentiel effectif (I.25) entre interfaces. Selon sa portée (c'est-à-dire selon la valeur de la tension interfaciale σ considérée), elle ne fait que renforcer le caractère répulsif du premier ou du troisième terme du potentiel (I.25). Le potentiel effectif entre interfaces est donc toujours caractérisé par la succession, par ordre de portée croissante, d'un terme répulsif, d'un terme attractif et d'un autre terme répulsif. Le caractère du premier ordre de la transition de mouillage n'est donc aucunement modifié.

Par contre, l'existence d'une transition de mouillage critique, comme nous l'avons vu aux chapitres II et VI, avec ou sans interactions à longue portée, résulte de la conjonction de conditions bien plus restrictives. Il est donc intéressant d'étudier l'influence des fluctuations d'interface sur les transitions de mouillage critiques, avec ou sans interactions à longue portée.

VII.3.1 Cas des transitions de mouillage critiques avec interactions à courte portée

Nous avons vu au chapitre VI que la dimension supérieure critique est la dimension au-dessus de laquelle les fluctuations thermiques peuvent être négligées. Cela signifie que, lorsque la dimension du système étudié est strictement supérieure à cette dimension supérieure critique, une théorie de champ moyen, c'est-à-dire une théorie qui ne tient pas compte des fluctuations, permet de décrire le comportement du système, et notamment de calculer ses exposants critiques corrects. Dans le cas d'une transition de mouillage critique avec interactions à courte portée, la dimension supérieure critique vaut exactement 3 (cf. paragraphe (VI.1.1.a)), et il est donc impossible de dire *a priori* si les fluctuations thermiques d'interface doivent être prises en considération lors de l'étude d'une telle transition [13-16].

L'étude des transitions de mouillage critiques sans interaction de van der Waals a été abordée aux paragraphes (II.1.2) et (VI.1.1.b) dans le cadre d'une théorie de champ moyen : la théorie de Cahn. Dans cette approche, la transition de mouillage critique avec interactions à courte portée peut être modélisée par un potentiel interfacial de la forme suivante [13-15] :

$$V(l) = \alpha e^{-l/\xi} + \beta e^{-2l/\xi} \quad \text{Eq. (VII.27)}$$

où le paramètre β est positif et où ξ est la longueur de corrélation. La température T_w de transition de mouillage critique est la température pour laquelle le premier terme, de portée ξ , change de signe : $\alpha \approx \alpha_0 (T - T_w)$ [14], où α_0 est une constante positive (qui s'exprime en $\text{N.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ainsi, le premier terme du potentiel (VII.27) est attractif pour une température

$T < T_w$ et répulsif pour $T > T_w$, et le second, de portée $\xi/2$, est répulsif ($\beta > 0$). Ce potentiel de champ moyen (VII.27) donne une divergence logarithmique de l'épaisseur du film de mouillage à la transition de mouillage (cf. Eq. (II.15)). La traduction du potentiel (VII.27) en termes de pression de disjonction est :

$$\Pi(l) = \frac{\alpha}{\xi} e^{-l/\xi} + \frac{2\beta}{\xi} e^{-2l/\xi} \quad \text{Eq. (VII.28)}$$

Il s'agit donc de comparer cette pression de disjonction de champ moyen à la pression de disjonction (VII.15) due aux fluctuations thermiques.

Si la tension de surface σ est grande lors de la transition de mouillage, c'est-à-dire si la température T_w est éloignée de la température critique T_C des deux phases impliquées dans l'interface I_2 , le potentiel de répulsion stérique (VII.15) étant à décroissance rapide avec une portée inférieure à la longueur de corrélation ξ (cf. paragraphe (VII.1)), la transition de mouillage critique reste critique. Les exposants critiques sont alors modifiés par la présence des fluctuations, mais la transition de mouillage critique correspond toujours à l'annulation du terme attractif α [17]. Quant à la divergence de l'épaisseur du film de mouillage, elle comprend, en plus du terme logarithmique dominant, un tout petit terme correctif en $\ln(|\alpha|)$ [17].

Dans l'autre cas limite, si la tension de surface σ est très faible (typiquement inférieure à $10^{-3} \text{ mN.m}^{-1}$), c'est-à-dire si la température de mouillage T_w est très proche de la température critique T_C du binaire impliqué dans l'interface I_2 , la répulsion stérique due aux fluctuations de cette interface I_2 est à longue portée, et sa décroissance avec la distance interfaciale est algébrique. De ce fait, l'effet des fluctuations d'interface est du même type que celui d'une interaction interfaciale de van der Waals répulsive [18] : une transition de mouillage critique devient alors du premier ordre (cf. figure (II.4)).

Les fluctuations d'interface peuvent donc avoir pour effet, selon la valeur de la différence ($T_C - T_w$), soit de modifier les exposants critiques de la transition de mouillage critique, soit de la transformer en transition de mouillage du premier ordre. Les mêmes conclusions sont obtenues par divers auteurs [17,19] de façon beaucoup plus formelle, à l'aide de la théorie du groupe de renormalisation, qui tient compte des fluctuations thermiques.

Cependant, Binder *et al.* réalisent une simulation numérique utilisant la méthode de Monte Carlo [20] et trouvent pour la transition de mouillage critique avec interactions à courte portée des exposants critiques en parfait accord avec la théorie de champ moyen : contrairement aux prédictions du groupe de renormalisation [17,19], les fluctuations ne semblent avoir aucun effet.

Expérimentalement, Ross *et al.* [21] observent une transition de mouillage critique avec interactions à courte portée en présence de fluctuations d'interface dans un mélange binaire de nonane et de méthanol. Le fait que ces auteurs observent une transition de mouillage critique malgré la présence d'interactions de van der Waals a déjà été évoqué au paragraphe (II.1.2). Cela est lié au fait que cette transition de mouillage intervienne à une température $T_w \approx 76^\circ\text{C}$ relativement proche de la température critique $T_C \approx 79^\circ\text{C}$ du binaire nonane/méthanol, ce qui permet de négliger la contribution des interactions de van der Waals par rapport à celles des autres interactions. Cet écart de 3°C entre T_C et T_w correspond à une

tension de surface $\sigma \approx 4.10^{-2} \text{ mN.m}^{-1}$ [21] à la température T_w . Le fait que ces auteurs observent une transition de mouillage critique confirme le fait que cette valeur de σ n'est pas assez faible pour que la transition critique devienne du premier ordre. En étudiant également la façon dont l'angle de contact tend vers 0 à la transition, Ross *et al.* [21] mesurent un exposant critique de chaleur spécifique conforme aux prédictions de champ moyen. Là encore, aucun effet des fluctuations n'est mis en évidence.

L'explication la plus probable de ce désaccord entre les observations expérimentales [21] et les résultats obtenus dans le cadre de la théorie du groupe de renormalisation [17,19], qui prévoit une modification des exposants critiques due aux fluctuations, réside dans la notion de « domaine critique ». Les résultats de la théorie du groupe de renormalisation n'ont de validité que dans ce domaine critique, au voisinage immédiat de la température T_w de transition de mouillage critique. Si, dans le cas du système étudié par Ross *et al.* [21], le domaine critique est très peu étendu, alors il se peut que les températures atteintes expérimentalement ne soient pas suffisamment proches de T_w pour permettre d'étudier ce domaine critique. Or, pour observer des films de mouillage seulement deux fois plus épais que les films d'environ 100 Å qu'ils observent, Ross *et al.* montrent qu'ils devraient faire des mesures à une température T telle que $T_w - T \approx 10^{-3} \text{ K}$, ce qui n'est pas réalisable dans leurs expériences [21]. Rien ne permet *a priori* de savoir si les exposants critiques du système en question dans le domaine critique sont conformes à la théorie du groupe de renormalisation [17] ou suivent la prédiction de champ moyen [22]. La question reste ouverte. La seule certitude est que cette transition de mouillage critique devient du premier ordre dans la limite asymptotique des grandes épaisseurs de film, à cause de la décroissance algébrique (avec la distance) des interactions de van der Waals.

VII.3.2 Cas des transitions de mouillage critiques avec interactions à longue portée

Nous avons vu au paragraphe (VI.1.3) que la dimension supérieure critique des transitions de mouillage critiques avec interactions de van der Waals vaut 7/3, et est donc strictement inférieure à trois. On peut donc négliger les fluctuations thermiques lors de l'étude d'une telle transition en dimension trois. Nous allons confirmer ce résultat à l'aide du modèle (VII.15), décrit au paragraphe (VII.1) et validé expérimentalement au paragraphe (VII.2), de la pression de disjonction due aux fluctuations thermiques d'interface.

Les transitions de mouillage critiques dues à un changement de comportement des interactions de van der Waals ont été étudiées en détail tout au long de cette thèse. Elles correspondent à la divergence de l'épaisseur d'un film de mouillage mésoscopique et, les interactions à courte portée étant négligeables aux épaisseurs considérées, à une pression de disjonction de la forme :

$$\Pi_{\text{vdW}}(l) = -\frac{W}{6\pi l^3} + \frac{B}{4\pi l^4} \quad \text{Eq. (VII.29)}$$

où la constante B est positive et varie peu avec la température, donnant lieu à un terme répulsif, et où la constante de Hamaker W change de signe à la température T_{w2} de transition

de mouillage critique : W est positive (terme d'attraction entre les deux interfaces) aux températures $T < T_{w2}$ et négative (terme de répulsion) aux températures $T > T_{w2}$.

Dans la mesure où la pression de disjonction (VII.15) de répulsion stérique est, quelle que soit la tension de surface non nulle σ , de portée inférieure ou égale à celle du premier terme de la pression de disjonction (VII.29) des interactions de van der Waals, le caractère critique d'une transition de mouillage n'est pas modifié par la présence de fluctuations d'interface. La répulsion stérique due aux fluctuations ne fait que renforcer le caractère répulsif du second terme de la pression (VII.29). Seul le cas limite théorique d'une interface I_2 sans tension de surface ($\sigma = 0$), pour lequel la température T_0 d'annulation du terme attractif en $1/l^3$ de la pression de disjonction totale est modifiée par la présence de la pression de disjonction (VII.17) due aux fluctuations d'interface, peut éventuellement donner lieu à une inhibition de la transition de mouillage critique jusqu'à la température critique T_C où l'interface I_2 disparaît. C'est le cas si $\sigma = 0$ et $T_0 \geq T_C$.

Hormis dans ce dernier cas (irréalisable expérimentalement), la nature d'une transition de mouillage critique avec interactions à longue portée n'est donc pas modifiée par la présence de fluctuations d'interface.

VII.4 Conclusion

Au cours de cette étude de l'effet des fluctuations sur les transitions de mouillage, nous avons mesuré la pression de disjonction répulsive, due aux fluctuations thermiques d'interface, qui s'exerce entre les deux interfaces d'un film de mouillage. Nous avons étudié, comme système expérimental, le cas du mouillage des alcanes sur l'eau en présence de molécules tensioactives. Cette étude expérimentale nous a permis de vérifier, dans le cas des films de mouillage, la pertinence du modèle théorique [1,6] décrit au paragraphe (VII.1) pour cette interaction répulsive entre interfaces.

L'étude de l'influence de cette interaction supplémentaire, due aux fluctuations thermiques d'interface, sur les transitions de mouillage nous a conduit à distinguer les cas des transitions de mouillage avec et sans interaction à longue portée de van der Waals. Nous avons conclu que la transition de mouillage critique due au changement de signe des interactions à longue portée entre interfaces n'était pas modifiée par la présence de fluctuations (paragraphe (VII.3.2)). Par contre, le cas du mouillage critique en présence exclusive d'interactions à courte portée est plus complexe, la transition de mouillage critique pouvant être transformée en transition du premier ordre par les fluctuations (paragraphe (VII.3.1)). Tout dépend, dans ce dernier cas, de la tension de surface de l'interface qui fluctue, et donc de la « distance », en températures, entre la température de transition de mouillage et la température critique du binaire impliqué dans cette interface fluctuante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. Helfrich and R.-M. Servuss, *Nuovo Cimento* 3D, 137 (1984).
- [2] W. Helfrich, *J. Physique (Paris)* 46, 1263 (1985).
- [3] W. Helfrich, *Phys. Lett. A* 43, 409 (1973).
- [4] W. Helfrich, in : *"Liquids at interfaces"*, Les Houches, Session XLVIII, 1988, ed. J. Charvolin, J.F. Joanny and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [5] J. Meunier, *J. Physique (Paris)* 48, 1819 (1987).
- [6] H. Kellay, J. Meunier and B.P. Binks, *Phys. Rev. Lett.* 69, 1220 (1992).
- [7] H. Kellay, *"Relations entre les propriétés d'un film d'AOT et la structure des phases dans le système Saumure-AOT-alcanes"*, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud Centre d'Orsay, Jan. 1993.
- [8] B.P. Binks, *"Ultralow interfacial tensions and microemulsion formation in oil-water-surfactant systems"*, Doctor of Philosophy thesis, University of Hull, Aug. 1986.
- [9] J. Meunier, résultats non publiés.
- [10] B.P. Binks, H. Kellay and J. Meunier, *Europhys. Lett.* 16, 53 (1991).
- [11] E. Bertrand, D. Bonn, H. Kellay, B. Binks and J. Meunier, soumis à *Europhys. Lett.*
- [12] C.R. Safinya, D. Roux, G.S. Smith, S.K. Sinha, P. Dimon, N.A. Clark and A.M. Bellocq, *Phys. Rev. Lett.* 57, 2718 (1986).
- [13] R. Lipowsky, D. Kroll et R.K.P. Zia, *Phys. Rev. B* 27, 4499 (1983).
- [14] E. Brézin, B.I. Halperin and S. Leibler, *J. Physique* 44, 775 (1983).
- [15] M. Schick, in : *"Liquids at interfaces"*, Les Houches, Session XLVIII, 1988, ed. J. Charvolin, J.F. Joanny and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [16] A. Robledo and J.O. Indekeu, *Europhys. Lett.* 25, 17 (1994).
- [17] E. Brezin, B.I. Halperin and S. Leibler, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1387 (1983).
- [18] P.G. de Gennes, *C. R. Acad. Sc. Paris* 297, II-9 (1983).
- [19] C.J. Boulter, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1897 (1997).
- [20] K. Binder, D.P. Landau and D.M. Kroll, *Phys. Rev. Lett.* 56, 2272 (1986).
- [21] D. Ross, D. Bonn and J. Meunier, *Nature* 400, 737 (1999).
- [22] H. Nakanishi and M.E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* 49, 1565 (1982).

VIII APPLICATION A LA RECUPERATION DU PETROLE

Les roches poreuses qui contiennent du pétrole, ou **roches pétrolifères**, sont essentiellement de trois types : les roches mouillées par l'eau, dites hydrophiles, les roches mouillées par le pétrole, dites hydrophobes, et les roches mixtes, c'est-à-dire comprenant des zones de chacun des deux types précédents [1]. Nous nous intéressons ici uniquement au premier cas, celui où la roche poreuse pétrolifère est partout recouverte d'un film d'eau, qui empêche tout contact direct entre la roche et le pétrole. Il s'agit généralement de roches à base de silicates [2].

Dans les conditions de très haute température et très haute pression qui peuvent régner au sein de la roche pétrolifère, le pétrole existe sous forme de fluide monophasique. Au cours de la production de pétrole, la pression dans le gisement s'abaisse assez pour que le pétrole passe dans la région de coexistence liquide/vapeur de son diagramme de phases. L'ingénierie de la récupération du pétrole étudie donc les écoulements triphasiques (eau, huile, gaz) en milieu poreux [3-5]. Les trois phases présentes dans le milieu poreux réservoir sont la phase aqueuse, le pétrole liquide, et la vapeur. Le taux de récupération du pétrole (liquide) lors de l'exploitation d'un gisement dépend naturellement des propriétés hydrodynamiques des trois phases à l'intérieur du milieu poreux [6,7]. Le cas qui nous intéresse ici est celui d'une roche poreuse mouillée par l'eau, pour lequel les propriétés de mouillage du pétrole sur l'eau doivent avoir une influence sur les propriétés hydrodynamiques des diverses phases en présence et donc sur le taux de récupération du pétrole. C'est cette influence des propriétés de mouillage du pétrole sur l'eau sur le taux de récupération dudit pétrole que nous allons étudier.

La façon la plus simple de modéliser expérimentalement, au niveau du laboratoire, la production de pétrole au niveau d'un puits d'extraction consiste à réaliser une expérience de **drainage par gravité**. Le montage expérimental, qui sera décrit en détail au paragraphe (VIII.1), consiste en une colonne remplie de sable hydrophile et saturée en eau et en pétrole. La différence de pression entre l'intérieur du gisement pétrolier et l'atmosphère, qui est la force motrice du pétrole lors de son extraction, y est modélisée par la différence d'énergie potentielle de pesanteur entre le haut et le bas de la colonne.

Le pétrole, bien que constitué en réalité de multiples composés organiques (hydrocarbures saturés ; hydrocarbures insaturés : oléfines, aromatiques) et minéraux (soufre, traces d'ions, de métaux...), est modélisé ici par l'un de ses constituants majoritaires : un hydrocarbure saturé acyclique, encore appelé paraffine, ou **alcane**. Dans la mesure où nous connaissons l'état de mouillage d'un alcane sur l'eau en fonction de sa longueur de chaîne, de la température, de la pression ou de la salinité (cf. chapitre IV), nous pouvons étudier l'influence de l'état de mouillage d'un alcane sur l'eau sur le taux de récupération de cet alcane lors de son drainage par gravité.

VIII.1 Description d'une expérience de drainage par gravité

Nous allons étudier le drainage par gravité d'un alcane à travers une colonne en verre remplie de sable de Nemours, qui est naturellement très hydrophile. La technique utilisée pour suivre l'évolution de la récupération d'alcane au cours du temps est très simple : elle consiste à peser, à intervalles de temps réguliers, la quantité d'alcane qui s'est écoulé de la colonne, en position verticale, depuis l'ouverture de celle-ci, jusqu'à l'obtention d'une masse d'alcane récupérée stationnaire.

Afin que les expériences de drainage par gravité soient les plus reproductibles possible, il convient de préparer, pour chaque expérience, la colonne d'alcane selon un même protocole.

En premier lieu, la colonne doit être remplie de sable avec un tassement le plus uniforme possible. Afin de pouvoir reproduire un tassement semblable pour chaque nouveau remplissage de la colonne, nous avons utilisé un vibreur. Tous les deux centimètres (environ) de hauteur de sable versés dans la colonne, celle-ci est mise au contact du vibreur pendant environ trente secondes. Le vibreur est toujours utilisé à la même fréquence. Notons tout de même que ces précautions ne semblent pas absolument nécessaires, dans la mesure où nous avons observé une très bonne reproductibilité des résultats expérimentaux avec deux façons différentes de tasser le sable, toutes conditions étant égales par ailleurs : le premier tassement correspondait à la procédure décrite précédemment et le second à un tassement obtenu en tapotant la colonne avec un marteau en plastique tous les deux centimètres de sable versés.

Dans tous les cas, quelle que soit la procédure de tassement utilisée, nous avons versé pratiquement la même masse $m_{\text{sab}} \approx 380 \pm 15$ g de sable pour remplir le volume libre $V_{\text{col}} \approx 225 \text{ cm}^3$ de la colonne (d'environ 32 cm de hauteur). Cela signifie que la porosité du milieu poreux constitué par la colonne remplie de sable est approximativement la même dans toutes nos expériences de drainage par gravité. On définit la **porosité** Φ comme le rapport du volume poreux $V_{\text{por}} = V_{\text{col}} - V_{\text{sab}}$, où V_{sab} est le volume de sable versé dans la colonne, sur le volume total V_{col} :

$$\Phi = \frac{V_{\text{por}}}{V_{\text{col}}} \quad \text{Eq. (VIII.1)}$$

Sachant que la masse volumique de notre sable est $\rho_{\text{sab}} \approx 2,65 \text{ g.cm}^{-3}$, on a $V_{\text{sab}} = m_{\text{sab}} / \rho_{\text{sab}} \approx 143 \text{ cm}^3$, d'où $V_{\text{por}} \approx 82 \text{ cm}^3$, et une porosité $\Phi \approx 36\%$.

Une observation directe par microscopie des grains de sable utilisés permet de déterminer approximativement le rayon moyen de la distribution, relativement monodisperse, des grains de sable. On trouve un rayon moyen $\bar{r}_{\text{sab}} \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$. Le volume V_{sab} et la surface A_{sab} de sable correspondant à une masse $m_{\text{sab}} \approx 380$ g de N grains de sable, de masse volumique ρ_{sab} , s'expriment simplement en fonction de $\bar{r}_{\text{sab}}$:

$$V_{\text{sab}} = \frac{4}{3} \pi \bar{r}_{\text{sab}}^3 N \quad \text{Eq. (VIII.2)}$$

et
$$A_{\text{sab}} = 4 \pi \bar{r}_{\text{sab}}^2 N \quad \text{Eq. (VIII.3)}$$

d'où

$$A_{\text{sab}} = \frac{3V_{\text{sab}}}{\bar{r}_{\text{sab}}} = \frac{3m_{\text{sab}}}{\rho_{\text{sab}}\bar{r}_{\text{sab}}} \quad \text{Eq. (VIII.4)}$$

Cela correspond à une surface de sable $A_{\text{sab}} \approx 4,3 \text{ m}^2$, soit une surface spécifique $A_{\text{spé}} = 3/(\rho_{\text{sab}}\bar{r}_{\text{sab}}) \approx 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le sable utilisé, ordre de grandeur confirmé par une mesure d'adsorption de Krypton, effectuée à l'Institut Français du Pétrole, et qui donne $0,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ comme résultat.

La deuxième étape du protocole expérimental consiste, une fois la colonne remplie de sable et fermée par un bouchon équipé d'un robinet à chacune de ses extrémités, à la saturer en eau. Il s'agit de remplir le milieu poreux d'eau en chassant l'air initialement présent dans le volume poreux. Pour ce faire, on relie l'un des robinets, préalablement ouvert, à une trompe à eau, dispositif qui permet d'aspirer avec une différence de pression approximativement constante. L'autre robinet, en position fermée, est relié par un tube flexible (rempli d'eau) à un réservoir d'eau, préalablement dégazée par aspiration pendant environ une heure afin d'en ôter les gaz dissous (dioxygène, dioxyde de carbone ...). Il faut s'assurer qu'aucune bulle d'air ne se trouve ni dans le tube flexible ni au niveau de ce dernier robinet. Lorsque ce robinet est ouvert, la différence de pression imposée par la trompe à eau provoque l'avancée, directement visible, de l'eau dans la colonne. On peut suivre à l'œil nu la progression du front plan entre la zone de sable envahie par l'eau et la zone de sable sec : ce front plan est perpendiculaire à l'axe de la colonne. Lorsque ce front atteint la seconde extrémité de la colonne, l'opération de saturation en eau est terminée. On pèse la colonne avant et après cette opération de saturation de la colonne en eau afin de déterminer, par différence, la masse d'eau m_{eau} présente dans la colonne à ce stade de l'expérience.

L'étape suivante consiste à saturer le milieu poreux en alcane sans y introduire de vapeur. Il s'agit de relier l'un des robinets à un réservoir d'alcane par un tube flexible rempli de cet alcane. Le réservoir d'alcane est alors placé à une altitude supérieure à celle de la colonne, qui est maintenue dans une position verticale, le robinet relié au réservoir d'alcane se trouvant en haut et en position ouverte. Enfin, le robinet du bas est ouvert, et l'alcane s'écoule librement à travers le milieu poreux sous l'influence de la différence d'énergie potentielle de pesanteur entre le réservoir et la colonne. L'alcane déplace ainsi une partie de l'eau initialement contenue dans le milieu et l'on récupère uniquement de l'eau à la sortie de la colonne. Après environ trente minutes, on récupère à la fois de l'eau et de l'alcane, ce qui est visible par l'apparition d'un ménisque dans le récipient de récupération, l'eau étant plus dense que l'alcane, et le déplacement de ce ménisque vers le haut. Ce régime transitoire se poursuit pendant quelques heures, jusqu'à l'établissement d'un régime d'écoulement stationnaire où l'on ne récupère plus, à la sortie de la colonne, que de l'alcane. On dit alors que l'on a atteint la saturation en **eau irréductible** [4]. On note $m_{\text{e},i}$ la masse d'eau irréductible retenue dans le milieu poreux à l'issue de cette étape de saturation en alcane. Par simple pesée, connaissant les densités des deux fluides utilisés, on peut, en considérant que le volume total de fluide à l'intérieur du milieu poreux est conservé au cours de cette étape de saturation en alcane, déterminer la masse $m_{\text{e},i}$ ainsi que la masse $m_{\text{a},i}$ d'alcane présente dans le milieu à l'issue de cette étape. Le rapport $m_{\text{e},i} / m_{\text{eau}}$ est de l'ordre de 30 % (pour la dizaine d'expériences effectuées, ce rapport varie entre 24 % et 33 %), et la masse $m_{\text{a},i}$ d'alcane est comprise entre 40 g et 50 g selon l'expérience.

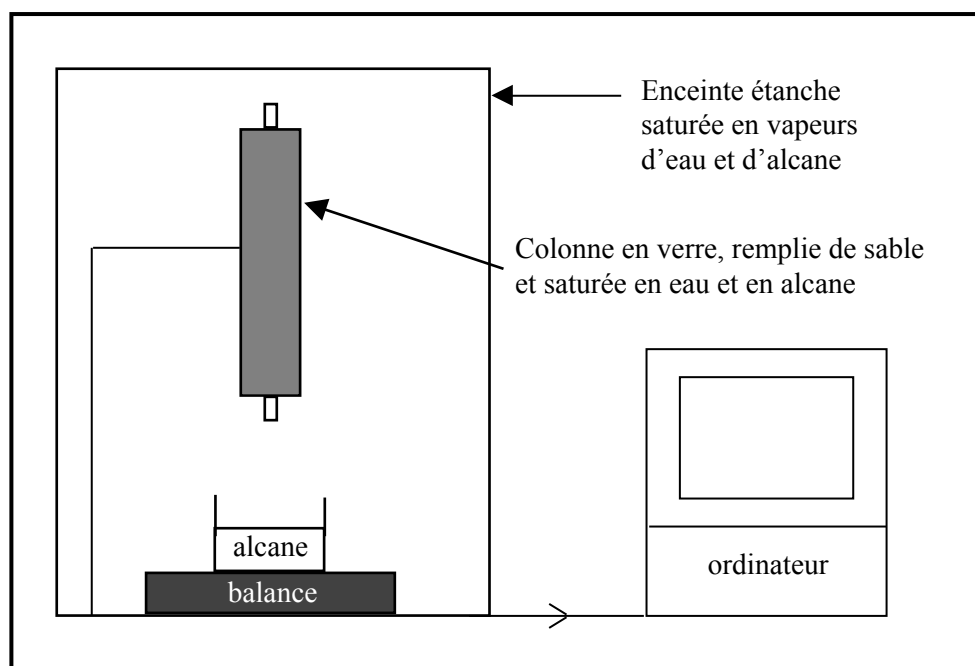


Figure (VIII.1) : représentation schématique du dispositif expérimental de drainage par gravité.

A ce stade, le milieu poreux est prêt et l'expérience de drainage par gravité proprement dite peut commencer. La figure (VIII.1) décrit schématiquement le montage expérimental très simple de cette expérience. Le milieu poreux saturé en alcane est placé en position verticale, le milieu de la colonne étant situé à environ 25 cm du sol. Une balance de 1 mg de précision, reliée à un ordinateur, est placée sous la colonne et est tarée avec un récipient vide, destiné à recevoir l'alcane récupéré. A un instant $t = 0$, les deux robinets de la colonne sont ouverts simultanément et la récupération d'alcane commence. Une mesure de masse est enregistrée dans l'ordinateur toutes les minutes. Afin de limiter l'évaporation de l'alcane au fur et à mesure de sa récupération ainsi que l'éventuelle évaporation d'eau par le haut de la colonne, le milieu poreux et la balance sont placés dans une enceinte étanche en plexiglas, préalablement saturée en vapeurs d'eau et d'alcane à l'aide de bouteilles d'alcane ouvertes et de chiffons imbibés d'eau, disposés plusieurs heures avant le début de l'expérience. Néanmoins, on ne parvient pas à saturer complètement le volume de l'enceinte en alcane, et une évaporation constante d'alcane a lieu au cours de l'expérience. Cette évaporation est visible sur l'enregistrement de masse sous la forme d'une dérive constante du signal. Les masses d'alcane récupéré sont donc corrigées pour tenir compte de cette dérive.

Après une durée de l'ordre de dix heures, on n'observe plus la moindre récupération d'alcane, même après un jour d'attente supplémentaire. On appelle **taux de récupération** d'alcane le rapport entre la masse d'alcane récupérée et la masse initiale $m_{a,i}$ d'alcane. Malgré l'utilisation de l'enceinte étanche, on observe, une fois la récupération terminée, une lente dérive décroissante de la masse mesurée, signalant l'existence d'une évaporation de l'alcane récupéré. L'estimation de cette vitesse d'évaporation, qui se révèle être constante au cours du temps et approximativement identique pour chaque expérience, permet de corriger la masse d'alcane mesurée au cours du temps afin de tenir compte de cette évaporation. La figure (VIII.2) présente un exemple d'évolution de cette masse corrigée au cours du temps. Ce cas particulier est celui de la récupération d'hexane en présence d'eau pure et correspond à une masse initiale d'alcane $m_{a,i} \approx 46$ g.

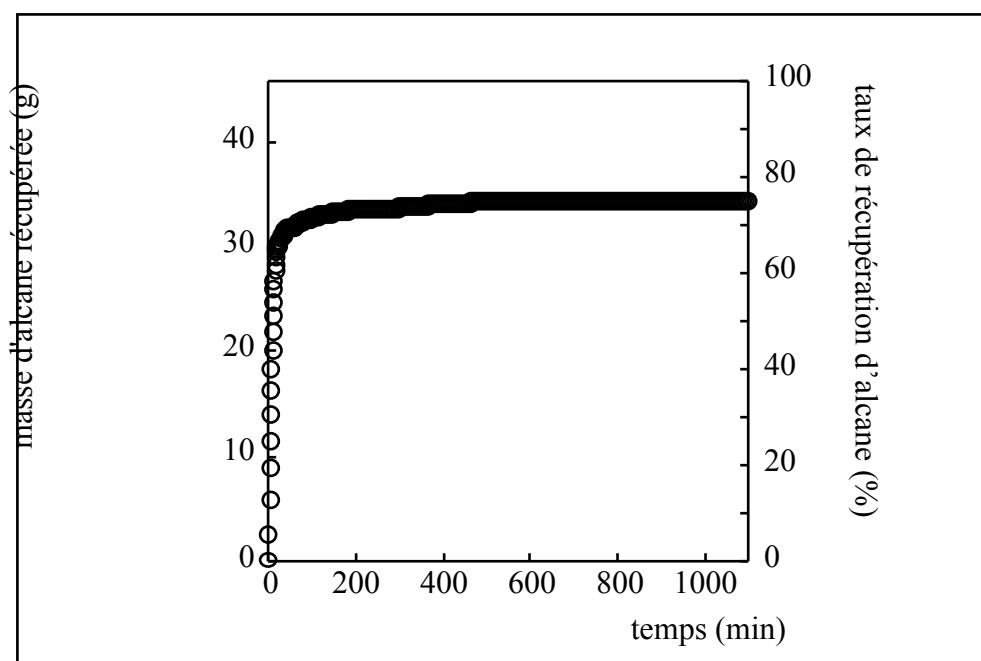


Figure (VIII.2) : évolution typique de la masse d'alcane récupérée et du taux de récupération au cours d'une expérience de drainage par gravité ; il s'agit ici d'une expérience avec de l'eau pure et une quantité initiale d'hexane de 46g.

A l'issue de chaque expérience, il est nécessaire de s'assurer que le récipient de récupération ne contient que de l'alcane, c'est-à-dire qu'aucun ménisque de séparation avec une éventuelle phase aqueuse n'est visible. L'observation d'un tel ménisque signifierait que l'étape de circulation d'alcane dans la colonne, destinée à établir une saturation du milieu poreux en eau irréductible, n'a pas été menée à son terme, et empêcherait de prendre en considération l'expérience en question.

VIII.2 Influence de l'état de mouillage sur la récupération du pétrole

Nous avons choisi d'effectuer les expériences de drainage par gravité à température ambiante (environ 20°C) et de faire varier l'état de mouillage de l'alcane sur l'eau en changeant la salinité de l'eau utilisée pour saturer le milieu poreux. Nous utilisons alors l'hexane comme alcane modélisant le pétrole, car nous connaissons l'état de mouillage de l'hexane sur l'eau salée à 20°C en fonction de la salinité [8]. Nous reprenons à cet effet (figure (VIII.3)) la figure (IV.2).

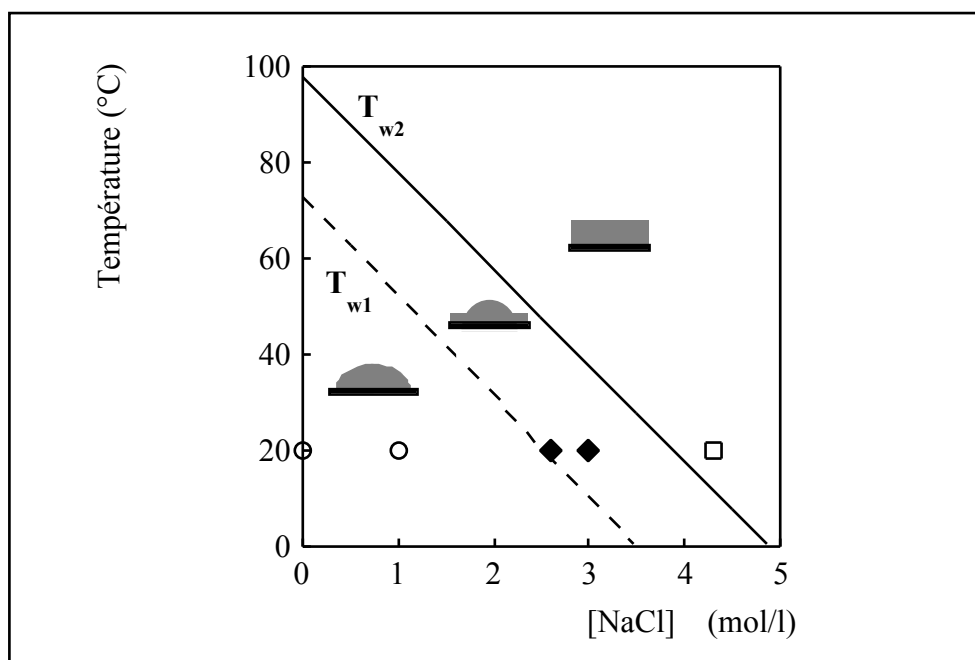


Figure (VIII.3) : diagramme de phases de mouillage de l'hexane sur l'eau salée en fonction de la température et de la salinité de l'eau (cf. légende de la figure (IV.2)). Les points représentés à 20°C correspondent aux concentrations en NaCl utilisées lors des expériences de drainage par gravité. Les cercles correspondent à un état de mouillage partiel de l'hexane sur l'eau salée, les losanges au mouillage complet frustré, et le carré au mouillage complet.

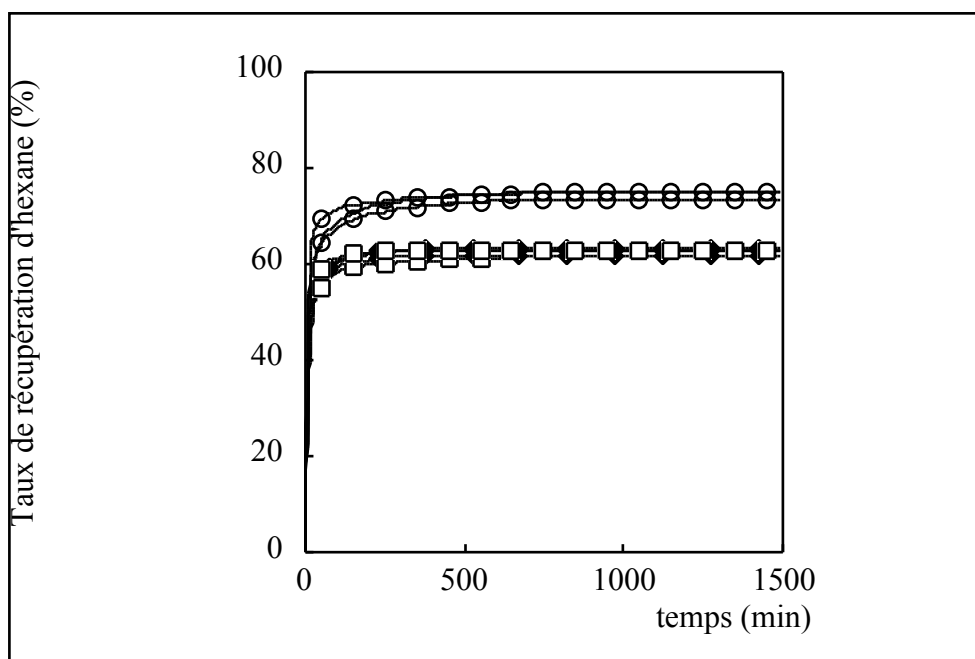


Figure (VIII.4) : évolution temporelle de la récupération d'hexane lors d'expériences de drainage par gravité en milieu poreux mouillé par l'eau ; les cercles représentent les trois expériences en mouillage partiel de l'hexane sur l'eau, les losanges pleins correspondent aux trois expériences en mouillage complet frustré et les carrés aux deux expériences en mouillage complet.

Les expériences en condition de mouillage partiel de l'hexane sur l'eau sont effectuées avec de l'eau pure (à deux reprises) ou avec de l'eau salée d'une concentration de 1 mol/l de NaCl. Les expériences en condition de mouillage complet frustré sont effectuées avec de l'eau salée, à des concentrations en sel de 2,6 mol/l et 3 mol/l (à deux reprises). Enfin, les expériences en condition de mouillage complet sont effectuées avec de l'eau salée à la concentration en NaCl de 4,3 mol/l (à deux reprises). Pour chaque situation de mouillage de l'hexane sur la phase aqueuse, l'une des expériences est effectuée à deux reprises : les résultats obtenus sont alors quasiment identiques. Les expériences de drainage par gravité de l'hexane en milieu poreux mouillé par une solution aqueuse sont donc hautement reproductibles. La figure (VIII.4) regroupe l'ensemble des résultats obtenus lors de ces expériences de drainage par gravité sous la forme de courbes d'évolution du taux de récupération d'hexane en fonction du temps. Pour plus de clarté, un nombre restreint de points est représenté pour chaque courbe.

Les trois expériences en mouillage partiel de l'hexane sur l'eau donnent des résultats pratiquement identiques : elles donnent lieu à la récupération finale d'environ 75 % de la masse d'hexane $m_{a,i}$ initialement présente dans le milieu poreux. Au contraire, les trois expériences en mouillage complet frustré et les deux en mouillage complet de l'hexane sur l'eau salée conduisent toutes les cinq à la récupération finale d'environ 62 % de la masse d'hexane initiale, suivant des évolutions temporelles très proches les unes des autres.

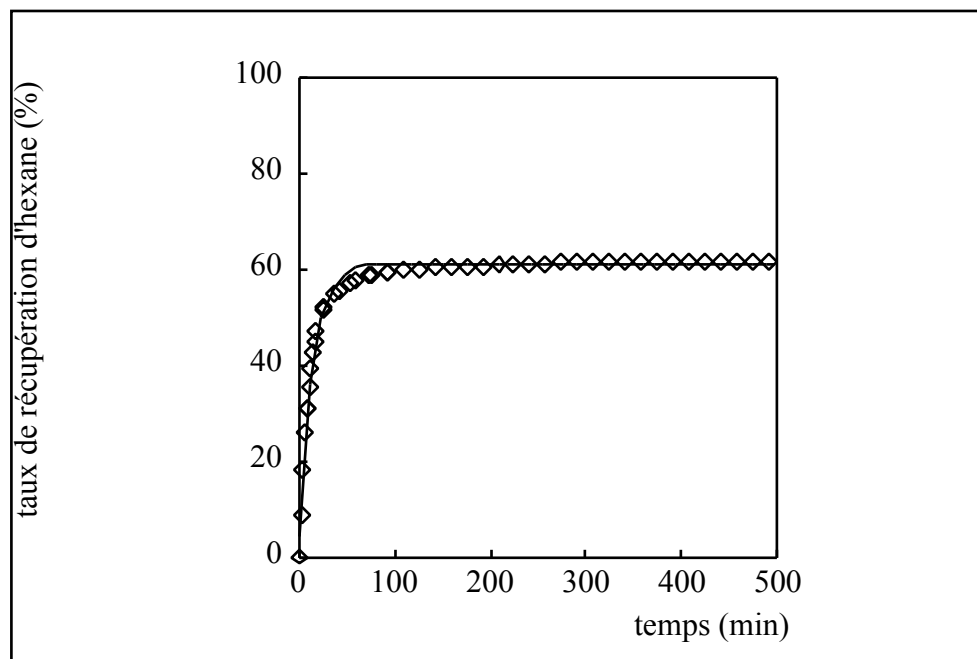


Figure (VIII.5) : ajustement par une fonction de la forme $m_1 - m_2 e^{(-t/\tau)}$ des mesures obtenues lors de l'expérience de drainage par gravité de l'hexane en milieu poreux mouillé par une solution aqueuse de NaCl à 2,6 mol/l ; on trouve : $m_1 \approx 61$ %, $m_2 \approx 57$ %, et $\tau \approx 14$ min.

Notons que l'évolution du taux de récupération en fonction du temps t de chacune de ces expériences peut être assez bien ajustée par une fonction de la forme $m_1 - m_2 e^{(-t/\tau)}$, où m_1 et m_2 sont des constantes sans dimension et τ est le temps caractéristique de l'exponentielle.

Le temps caractéristique ainsi obtenu est du même ordre pour toutes les expériences réalisées, c'est-à-dire compris entre dix et vingt minutes. La figure (VIII.5) représente, à titre d'exemple, un tel ajustement, dans le cas particulier d'une expérience en mouillage complet frustré.

Le principal résultat de cette étude de l'influence de l'état de mouillage de l'alcane sur l'eau sur sa récupération lors d'un drainage par gravité est donc le suivant : la récupération d'alcane est plus importante lorsque l'alcane ne mouille que partiellement l'eau qui recouvre la surface du sable. Par ailleurs, il ne semble y avoir aucune différence entre les états de mouillage complet et complet frustré de l'alcane sur l'eau en ce qui concerne le taux de récupération de cet alcane. La transition de mouillage du premier ordre entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet frustré est donc la seule transition de mouillage importante du point de vue de la récupération d'alcane lors du drainage par gravité.

On peut se demander si cette différence entre la quantité d'hexane récupérée dans l'état de mouillage partiel et la quantité récupérée dans les états de mouillage complet (frustré ou pas), ce qui représente une différence d'environ 4 cm^3 dans nos expériences, ne peut pas simplement s'expliquer par la quantité d'hexane supplémentaire retenue dans le milieu poreux sous la forme d'un film de mouillage, dans le cas du mouillage complet. Evaluons à cet effet la quantité d'hexane présente dans le film de mouillage à la fin d'une expérience de drainage par gravité à $4,3 \text{ mol.l}^{-1}$ de NaCl, en mouillage complet. L'épaisseur du film de mouillage peut être évaluée grâce à la formule (II.16), qui traduit la compétition entre la gravité qui tend à amincir le film et la pression de disjonction de van der Waals, qui tend à l'épaissir. Le milieu de la colonne de drainage étant situé à environ 25 cm du sol, et la constante de Hamaker du système valant environ -5.10^{-22} J (cf. chapitre V), on trouve une épaisseur l de film d'environ 90 Å. Il reste encore à déterminer la surface recouverte par ce film de mouillage d'hexane d'environ 90 Å d'épaisseur.

Sachant que le volume d'eau salée irréductible V_{eau} est d'environ 25 cm^3 lors d'une expérience de drainage par gravité et que la surface totale de sable est A_{sab} (équation (VIII.4)), l'épaisseur moyenne d_{eau} de la couche d'eau qui recouvre les grains de sable est : $d_{\text{eau}} \approx V_{\text{eau}} / A_{\text{sab}} \approx 6 \mu\text{m}$. Vu que d_{eau} est petit devant $\bar{r}_{\text{sab}}$, la surface d'eau en contact avec l'hexane est, en bonne approximation, A_{sab} . De plus, d_{eau} étant une distance macroscopique, le calcul de la constante de Hamaker effectué au chapitre V, pour lequel la phase aqueuse est considérée comme un milieu semi-infini, est parfaitement applicable à la situation étudiée ici, l'influence de la roche étant négligeable à une telle distance (6 μm).

Le volume d'hexane contenu dans la couche de mouillage d'hexane d'épaisseur l et de surface totale A_{sab} est donc $lA_{\text{sab}} \approx 0,04 \text{ cm}^3$. La présence d'une couche de mouillage ne permet donc d'expliquer qu'à peine 1 % de la différence de récupération d'hexane observée entre, d'une part, le cas du mouillage partiel, et, d'autre part, les cas du mouillage complet et du mouillage complet frustré.

L'essentiel de la différence entre les deux comportements observés sur la figure (VIII.4) est donc lié à la quantité d'hexane retenue, dans le milieu poreux, ailleurs que dans le film de mouillage. Le volume d'hexane piégé dans les pores du milieu, sous la forme de gouttes « pendulaires », serait-il plus grand lorsque l'hexane mouille complètement l'eau qui tapisse les pores ? La question semble ouverte.

Une autre étude de drainage par gravité, effectuée par Vizika et Lombard [7], avec le même sable mouillable par l'eau et un montage expérimental tout à fait semblable au nôtre affirme que le taux de récupération de Soltrol 170, un mélange d'hydrocarbures modélisant une coupe de pétrole brut, est plus important lorsque celui-ci mouille complètement l'eau que lorsqu'il ne mouille l'eau que partiellement. Les mesures réalisées par ces auteurs ne sont pas en cause, mais le coefficient d'étalement initial qu'ils utilisent pour déterminer l'état de mouillage du Soltrol 170 sur l'eau salée n'est pas une grandeur d'équilibre et ne permet aucunement de conclure quant à l'état de mouillage d'équilibre du système (cf. paragraphe (IV.3)). En d'autres termes, il est fort probable que les auteurs comparent en fait deux situations de mouillage partiel. En conclusion, dans ces dernières expériences, l'état de mouillage de la phase hydrocarbonée sur l'eau n'est pas vraiment contrôlé, ce qui empêche toute conclusion rigoureuse quant à l'influence de l'état de mouillage sur le taux de récupération d'hydrocarbures après drainage par gravité [7].

VIII.3 Conclusion de l'application à la récupération du pétrole

La récupération du pétrole contenu dans des roches poreuses mouillées par l'eau a été étudiée dans le cadre du drainage par gravité. Nous avons mis en évidence l'effet suivant : le taux de récupération est plus important lorsque le pétrole est en situation de mouillage partiel sur l'eau que lorsque le mouillage est complet ou complet frustré. Donc, du point de vue de l'application à la récupération du pétrole des connaissances fondamentales sur le mouillage, la distinction entre mouillage complet et mouillage complet frustré ne semble pas pertinente, et le signe de la constante de Hamaker (cf. chapitre V) importe peu. Seule la détermination expérimentale de l'annulation du coefficient d'étalement à l'équilibre S , qui permet de localiser la transition entre mouillage partiel et mouillage complet frustré, est pertinente. En effet, nous avons vu au chapitre IV (équation (IV.2)) que la distinction expérimentale entre l'état de mouillage complet et l'état de mouillage complet frustré ne pouvait se faire à partir de l'étude du coefficient S , celui-ci ayant une valeur de l'ordre de $-10^{-4} \text{ mN.m}^{-1}$, trop proche de 0 (mouillage complet) pour en être distinguable, dans le cas du mouillage complet frustré.

Cet effet devrait pouvoir être interprété quantitativement, dans un futur proche, à l'aide de mesures par rayons gamma de la distribution des divers fluides en fonction de la hauteur dans le milieu poreux, pendant le drainage. Ces mesures seront effectuées par Noushine Shahidzadeh au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.-Y. Yang and G.J. Hirasaki, in : *"Proceedings of the Fifth International Symposium on Evaluation of Reservoir Wettability and its Effect on Oil Recovery"*, (Trondheim, 1998).
- [2] L.E. Cuiec, Surfactant Science Series 36, 319 (1991).
- [3] R. Cossé, in : *"Le gisement"*, (Technip, Paris, 1988).
- [4] C. Marle, in : *"Les écoulements polyphasiques en milieux poreux"*, (Technip, Paris, 1990).
- [5] F.A.L. Dullien, in : *"Porous media, fluid transport and pore structure"*, (Academic Press, San Diego, 1992).
- [6] F. Kalaydjian, J.C. Moulu, O. Vizika and P. Munkerud, Soc. Pet. Eng. 26671 (1993).
- [7] O. Vizika and J.M. Lombard, Soc. Pet. Eng. 28613 (1995).
- [8] N. Shahidzadeh, D. Bonn, K. Ragil, D. Broseta and J. Meunier, Phys. Rev. Lett. 80, 3992 (1998).

IX ETUDE DYNAMIQUE DE LA FORMATION D'UN FILM DE MOUILLAGE

En parallèle à l'étude statique des transitions entre états d'équilibre de mouillage, nous avons participé à une collaboration avec Ralf Blossey, physicien théoricien de l'Université de Leuven (Belgique), sur l'étude dynamique de la formation d'un film de mouillage complet dans un système qui présente une transition de mouillage du premier ordre.

Nous avons, à cette occasion, étudié expérimentalement la nucléation et la croissance d'un film de mouillage complet dans un mélange liquide binaire de cyclohexane et de méthanol. L'épaisseur d'équilibre du film de mouillage complet est modifiée en deutérant un ou plusieurs atomes d'hydrogène du méthanol, soit uniquement l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle terminale, soit les quatre atomes d'hydrogène du méthanol, ce qui permet de modifier la différence de densité entre les deux phases liquides. L'étendue en température de l'hystérésis de l'épaisseur du film, phénomène explicité au chapitre II, lors de la transition de mouillage du premier ordre dépend alors fortement de l'épaisseur d'équilibre du film de mouillage complet. Pour les systèmes où cette épaisseur d'équilibre est la plus grande (cyclohexane non-deuté), cette hystérésis s'étend sur plus de 10°C, alors qu'elle disparaît pour les systèmes où cette épaisseur d'équilibre est la plus petite (cyclohexane quatre fois deutéré). Ces observations sont interprétées en calculant l'énergie d'activation de nucléation d'un film de mouillage complet à partir d'un film microscopique. Cette énergie d'activation est d'autant plus grande que le film de mouillage complet est épais. Nous montrons également que la croissance ultérieure du film de mouillage nucléé suit une loi de puissance temporelle, en accord avec un mécanisme théorique de croissance limitée par la diffusion.

CONCLUSION

Au cours de cette thèse, nous avons étudié en détail les divers états de mouillage des alcanes sur l'eau ainsi que les transitions de phase entre ces différents états. Les alcanes faisant partie des composants de base du pétrole, cette étude nous a permis, en premier lieu, de mieux comprendre l'influence, sur le comportement de mouillage du pétrole sur l'eau, des principales variables thermodynamiques à l'intérieur de la roche pétrolière : la température, la pression, la composition du pétrole, et la composition de l'eau. D'un point de vue plus fondamental, l'étude du mouillage des alcanes sur l'eau a contribué à une meilleure compréhension du rôle essentiel des interactions entre interfaces dans les transitions de mouillage.

Utilisant l'ellipsométrie (technique décrite au chapitre III), nous avons déterminé l'évolution avec la température du comportement de mouillage sur l'eau des alcanes compris entre le pentane et l'heptane. Nous avons observé, pour chaque alcane, lors d'une augmentation de la température, la succession de deux transitions de mouillage, permettant de distinguer trois états de mouillage différents. Aux basses températures, l'état d'équilibre est le mouillage partiel, caractérisé par la coexistence d'un film microscopique et d'une lentille résistant à l'étalement. Aux hautes températures, il s'agit du mouillage complet, caractérisé par un film de mouillage macroscopique. Enfin, aux températures intermédiaires, on observe un troisième état de mouillage : le mouillage complet frustré, caractérisé par la coexistence d'un film mésoscopique (d'une centaine d'Ångströms d'épaisseur) et d'une lentille. La première transition de mouillage, entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet frustré est du premier ordre, et la seconde, entre l'état de mouillage complet frustré et l'état de mouillage complet, est une transition de mouillage critique. Ces observations ellipsométriques nous ont permis de tracer un diagramme de phases global de mouillage des alcanes purs sur l'eau en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone de l'alcane (chapitre IV).

Nous avons également étudié le mouillage sur l'eau d'un mélange d'alcanes de composition variable. Ayant choisi un mélange d'hexane (liquide à température et pression ambiantes) et de propane (gazeux à température et pression ambiantes), nous avons fabriqué une cellule d'ellipsométrie capable de résister à des pressions de l'ordre de 10 bar, et utilisé la pression partielle d'alcanes comme paramètre de contrôle. Au cours de ces expériences d'ellipsométrie sous pression variable, nous avons observé, lors d'une augmentation de pression, la même succession de deux transitions de mouillage que dans le cas de l'étude du comportement des alcanes purs en fonction de la température. Ces résultats nous ont permis, à l'aide du concept de nombre de carbones équivalent, d'étendre le diagramme de phases global de mouillage des alcanes purs aux mélanges (peu contrastés) d'alcanes. La particularité de ce diagramme de phases global de mouillage des alcanes sur l'eau est l'absence de point critique terminal dans la fenêtre expérimentale étudiée, c'est-à-dire de point où les lignes de transitions de mouillage du premier ordre et de transitions de mouillage critiques se rencontrent.

Une confrontation de ces résultats expérimentaux et de la théorie DLP des interactions de van der Waals (chapitre V) a permis de confirmer notre interprétation des transitions de mouillage critique observées : la transition de mouillage critique correspond au changement de comportement, avec la température, de l'interaction effective entre interfaces due aux

interactions intermoléculaires de van der Waals. Cette interaction entre interfaces est en effet attractive aux basses températures et répulsive aux hautes températures. Le calcul de la température de changement de signe de la constante de Hamaker fournit une prédiction de la température de transition de mouillage critique en excellent accord avec les observations expérimentales.

En ce qui concerne la transition de mouillage du premier ordre, la théorie de Cahn (chapitre VI), modifiée par H. Dobbs pour tenir compte des états de surface de faible adsorption, permet une prédiction de la température de transition en très bon accord avec les expériences. Par rapport à la théorie de Cahn « classique », la seule donnée supplémentaire requise par cette théorie de Cahn modifiée est la taille des molécules d'alcane étudiées.

Nous avons aussi étudié l'influence sur les transitions de mouillage d'un autre type d'interaction entre interfaces : la répulsion entropique due aux fluctuations d'interface (chapitre VII). Nous avons à cet effet utilisé une molécule tensioactive, l'AOT, capable de diminuer de plusieurs ordres de grandeur la tension interfaciale entre un alcane et l'eau. Nous avons mesuré la pression de disjonction d'interaction entre les deux interfaces bordant un film de mouillage, due aux fluctuations thermiques de l'interface eau/alcane de basse tension interfaciale. Un modèle théorique pour cette interaction de nature entropique entre interfaces a ainsi été vérifié expérimentalement dans le cas du mouillage. Le comportement de cette interaction en fonction de la distance entre interfaces est à plus courte portée que l'interaction entre interfaces due aux interactions intermoléculaires de van der Waals. La conclusion est que la nature des transitions de mouillage critiques en présence d'interactions de van der Waals, observées dans le cas du mouillage des alcanes sur l'eau, n'est pas modifiée par la présence de fluctuations d'interface.

Ces connaissances ont ensuite été mises à profit pour étudier l'influence de l'état de mouillage du pétrole sur l'eau sur le taux de récupération de pétrole lors d'une expérience modèle de drainage par gravité en milieu poreux mouillé par l'eau (chapitre VIII). Nous avons ainsi montré que la récupération d'hydrocarbure lors du drainage par gravité en milieu poreux mouillé par l'eau est plus efficace lorsque l'hydrocarbure ne mouille que partiellement l'eau. La transition de mouillage du premier ordre entre l'état de mouillage partiel et l'état de mouillage complet frustré semble donc être la seule transition de mouillage pertinente du point de vue de la récupération du pétrole. Notre compréhension de ce phénomène est cependant loin d'être complète, et des mesures, par rayon gamma, de la distribution des divers fluides en fonction de la hauteur dans le milieu poreux, à l'issue du drainage, devraient permettre d'interpréter plus quantitativement nos observations.

Enfin, notre étude du mouillage d'un mélange d'alcanes sur l'eau, effectuée avec un mélange (peu contrasté) de propane et d'hexane, a mis en évidence la validité, dans une fenêtre expérimentale limitée, du concept de nombre de carbones équivalent, très utilisé par les ingénieurs du génie pétrolier, dans le cas du mouillage. Une étude d'un mélange beaucoup plus contrasté, nécessitant des pressions beaucoup plus proches de celles qui règnent dans les gisements pétroliers (de l'ordre de 300 bars), serait nécessaire pour étendre l'utilisation du concept de nombre de carbones équivalent à l'ensemble des mélanges d'alcanes, ou la restreindre aux mélanges peu contrastés.

Finalement, l'étude du mouillage des alcanes sur l'eau s'est avéré être une source aussi fertile en matière de développements fondamentaux sur les transitions de mouillage qu'en termes d'application à la récupération du pétrole.