II. Du contact interatomique, au contact statique entre surfaces :

1) rapels: forces d'interaction intermoléculaire.

— cf. tableau $\qquad U(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}$. descript° empirique.

2) Interaction particule / surface, et interaction entre surfaces indéformables.

Nous allons comparer la portée des forces d'interaction entre particules, à celle des forces d'interaction entre une particule et un ensemble de particules à l'origine d'un solide (indéformable), puis lorsque les particules sont agencées de part et d'autre sur 2 surfaces.

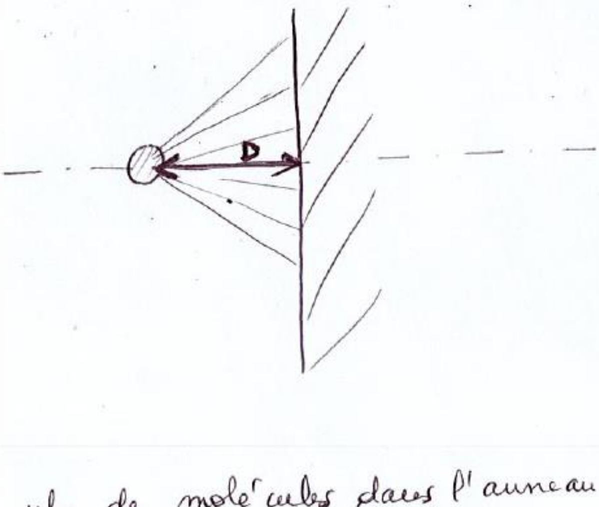
2-a) Molecule – surface interaction.

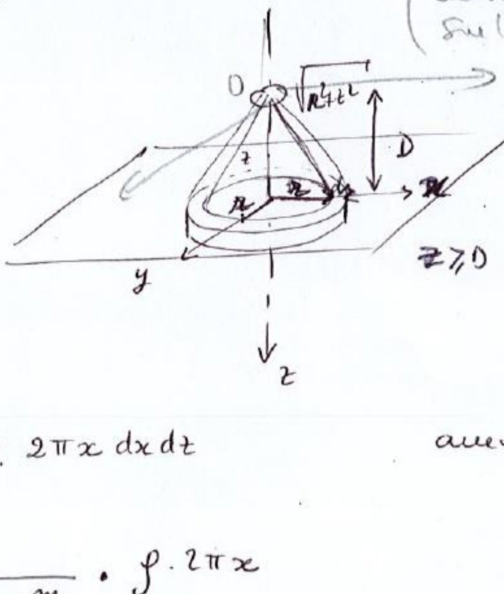
Supposons un potentiel d'interaction interatomique du type :

$$U(r) = -\frac{C}{r^m}$$ + hypothèse d'additivité des énergies d'interaction.

Calculons l'énergie d'interaction entre une molécule et une surface, en sommant les énergies d'interaction interatomique – On ne tient pas compte ici de la déformation possible de la cas de l'interaction d'une molecule avec une surface plane. | surface = c'est un effet purement géométrique

(centre les axes sur la particule)





volume $2\pi x \, dx \, dz$

$z \geq D$

nbre de molécules dans l'anneau $= \rho . 2\pi x \, dx \, dz$ $\qquad$ avec $\rho \equiv \frac{N}{V}$ nbre de mol. par unité de vol

$$\text{d'où } U(D) = \int_{z=D}^{\infty} dz \,.\int_{x=0}^{\infty} dx \,. \frac{-C}{(x^2+z^2)^{\frac{m}{2}}} \,. \rho . 2\pi x$$

$$= -2\pi C \rho \,. \int_{z=D}^{\infty} dz \int_{x=0}^{\infty} dx \frac{x}{(x^2+z^2)^{\frac{m}{2}}}$$

on pose $u = x^2 + z^2$
$du = 2x\,dx + \underline{2z\,dz}$.

$$U(D) = -2\pi C\rho . \int_{z=D}^{\infty} dz . \int_{u=z^2}^{\infty} \frac{du}{2 . u^{\frac{m}{2}}}$$

$$= -2\pi C\rho . \int_{z=D}^{\infty} dz \left[\frac{u^{1-\frac{m}{2}}}{2-m} \right]_{z^2}^{\infty}$$

si $1 - \frac{m}{2} < 0$
soit $\underline{2 < m}$.

$$= \frac{2\pi C\rho}{(m-2)} \int_{z=D}^{\infty} dz \; z^{2-m}$$

$$= + \frac{2\pi C\rho}{(m-2)(m-3)} . \left[z^{3-m} \right]_{z=D}^{\infty}$$

$$= - \frac{2\pi C\rho}{(m-2)(m-3)} . D^{3-m}$$

si $3 - m < 0$
soit $\boxed{3 < m}$.

d'où l'énergie d'interaction molécule / surface plane :

$$U(D) = \frac{-2\pi C\rho}{(m-2)(m-3)} . \frac{1}{D^{m-3}}$$

(intégrer sur tout le volume du solide sous-jacent) $D^m \to D^{m-3}$

Exemple : forces de van der waals ($m = 6$)

$$U(D) = - \frac{\pi C\rho}{6} . \frac{1}{D^3}$$

$\Rightarrow$ + longue portée du fait du grand nombre d'atomes en ~~surface~~ interaction.

+ force correspondante $F = - \frac{\partial U}{\partial D} = - \frac{\pi C\rho}{2} . \frac{1}{D^4}$

$\hookrightarrow$ Volume effectif d'interaction $= - \frac{C}{D^m} \times \rho \times \frac{2\pi D^3}{(m-2)(m-3)}$ soit $V_{eff} \propto D^3$. portée limitée.

$\hookrightarrow$ Energie de « surface » ? Au contact.

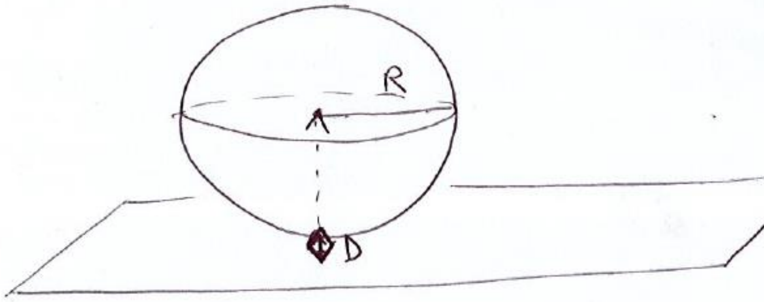
cas où $D = \sigma$ et $\rho = \frac{\sqrt{2}}{\sigma^3}$, surfaces au contact, avec densité max.

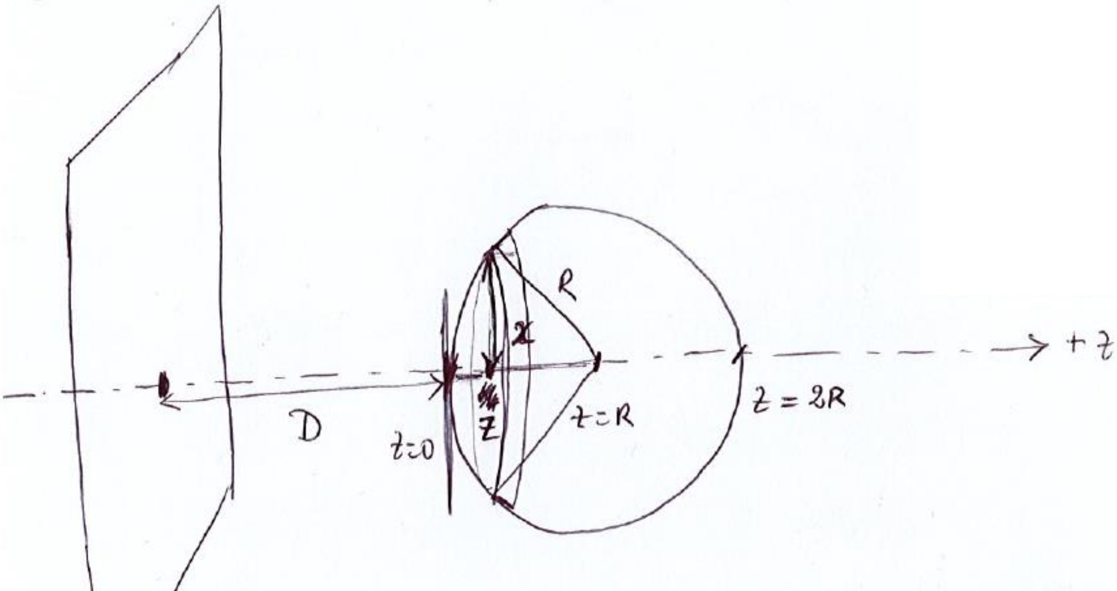
$$U(\sigma) = - \frac{\pi C \sqrt{2}}{6} . \frac{1}{\sigma^6} \quad (\text{cf. vdw}) \quad \simeq \boxed{- \frac{C}{\sigma^6} \times (0{,}74)}$$

$= U(\sigma) - U(\infty)$

Energie nécessaire pour séparer la particule du plan.

2-b) Sphère-surface et Sphère-sphère interaction.





$$x^2 + (R-z)^2 = R^2 \Leftrightarrow x^2 = z.(2R-z).$$

volume of a thin circular section of area $\pi . x^2$ and thickness dz

$$= \pi . x^2 . dz \quad = \pi . z(2R-z) . dz$$

(?) check....
cf. Lumbroso.
electrostatique

d'où le nombre de molécules contenues dans cette section

$$= \rho_S \, \pi z (2R-z) dz$$ avec $\rho = \frac{N}{V}$, à une distance $(D+z)$ du plan.

d'où l'énergie totale =

nbre

à cause de la courbure

$$U(D) = \int_{z=0}^{2R} dz . \frac{\rho_{S_{\text{sphère}}} \pi z (2R-z)}{(D+z)^{m-3}} \times \frac{-2\pi C \rho_{Mur}}{(m-2)(m-3)}$$

interaction molécule/plan.

↳ à calculer.

$$\int_{z=0}^{2R} dz \cdot \frac{\overbrace{(2Rz - z^2)}^{u}}{\underbrace{(D+z)^{m-3}}_{v'}}$$

Calcul exact

$$\frac{d}{dz}\left[\frac{1}{(D+z)^{m-4}\cdot(4-m)}\right] = \frac{d}{dz}\left[\frac{(D+z)^{4-m}}{4-m}\right] = (D+z)^{3-m}$$

intégration par parties

$$\left[\frac{2Rz - z^2}{(D+z)^{m-4}\cdot(4-m)}\right]_{z=0}^{2R} - \int_{z=0}^{2R} dz \cdot \frac{2R - 2z}{(D+z)^{m-4}\cdot(4-m)}$$

$$= 0 - \frac{2}{4-m}\cdot\int_{t=0}^{2R} dz \cdot \frac{\overbrace{(R-z)}^{u}}{\underbrace{(D+z)^{m-4}}_{v'}}$$

intégrat° par parties

$$= -\frac{2}{4-m}\cdot\left\{\left[\frac{R-z}{(D+z)^{m-5}\cdot(5-m)}\right]_0^{2R} + \int_{t=0}^{2R} dz \cdot \frac{+1}{(D+z)^{m-5}\cdot(5-m)}\right\}$$

$$= -\frac{2}{4-m}\cdot\left\{\frac{-R}{(D+2R)^{m-5}\cdot(5-m)} - \frac{R}{D^{m-5}\cdot(5-m)} + \left[\frac{1}{(5-m)(6-m)(D+z)^{m-6}}\right]_0^{2R}\right\}$$

$$= -\frac{2}{4-m}\cdot\left\{\frac{-R}{(D+2R)^{m-5}\cdot(5-m)} - \frac{R}{D^{m-5}\cdot(5-m)} + \frac{1}{(5-m)(6-m)\cdot(D+2R)^{m-6}} - \frac{1}{(5-m)(6-m)\cdot D^{m-6}}\right\}$$

= résultat exact.

pour R>>D Facile

$$\simeq -\frac{2}{4-m}\cdot\left\{\cancel{\frac{-R}{(5-m)\cdot(2R)^{m-5}}} - \frac{R}{(5-m)\cdot D^{m-5}} + \cancel{\frac{1}{(5-m)(6-m)\cdot(2R)^{m-6}}} - \cancel{\frac{1}{(5-m)(6-m)\cdot D^{m-6}}}\right\}$$

$\boxed{\text{ssi } m>5}$

terme dominant.

pour D>>R +délicat

$$\simeq -\frac{2}{4-m}\cdot\left\{\cancel{\frac{-R}{(5-m)\cdot D^{m-5}}} - \cancel{\frac{R}{(5-m)\cdot D^{m-5}}} + \frac{1}{(5-m)(6-m)\cdot D^{m-6}} - \frac{1}{(5-m)(6-m)\cdot D^{m-6}}\right\}$$

→ insuffisant. faire un développt limité.

faire un développt limité !

soit $U(D) = \dfrac{-2\pi^2 . C . \rho^2}{(m-2)(m-3)} \cdot \displaystyle\int_{z=0}^{2R} dz \cdot \dfrac{z\cdot(2R-z)}{(D+z)^{m-3}}$; $(m>3)$

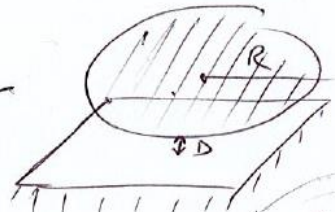
Bilan :

pour $R \gg D$: seules les petites valeurs de z ($z \simeq D$) contribuent à l'intégrale

$$U(D) \simeq -\frac{2\pi^2 . C . \rho^2}{(m-2)(m-3)} \cdot \int_{z=0}^{\infty} \frac{2R . z . dz}{(D+z)^{m-3}}$$

Hamaker Constant

si $m>5$

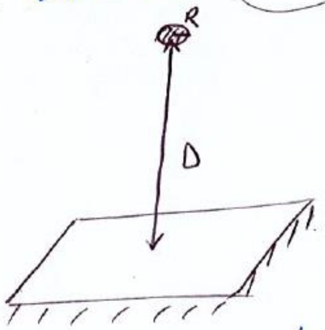


cf. calcul exact

$$\simeq \frac{-4\pi^2 . C . \rho^2 . R}{(m-2)(m-3)(m-4)(m-5) . D^{m-5}}$$

← volume solide $\propto D^3$ + courbure $\propto D^2$ $\propto \dfrac{R}{D}$ si van der Waals

pour $R \ll D$: $(D+z) \simeq D$



$$U(D) \simeq \frac{-2\pi^2 . C . \rho^2}{(m-2)(m-3)} \cdot \int_{z=0}^{2R} \frac{z.(2R-z)}{D^{m-3}} . dz$$

cf. particule ≃.

$$\simeq -\frac{2\pi^2 . C . \rho^2}{(m-2)(m-3)} \cdot \left[\frac{2R . \frac{z^2}{2} - \frac{z^3}{3}}{D^{m-3}}\right]_{z=0}^{2R}$$

$$\simeq -\frac{2\pi^2 . C . \rho^2}{(m-2)(m-3)} \cdot \frac{4/3 . R^3}{D^{m-3}}$$ - cf. calcul exact d'ailleurs.

$\propto \dfrac{R^3}{D^3}$ si van der Waals

↳ à comparer avec résultat préc. molécule/surface

cas général : fonction + élaborée (somme de lois de puissance).

remarque : - taille de la sphère est importante.

- si $R \ll D$ $\quad U(D) \simeq -\dfrac{2\pi C \rho}{(m-2)(m-3)} \cdot \dfrac{(4/3 . \pi . R^3 . \rho)}{D^{m-3}}$

à comparer avec

$$U(D) \simeq -\frac{2\pi C\rho}{(m-2)(m-3)} \cdot \frac{1}{D^{m-3}}$$ pour molécule/surface.

en fait, $\frac{4}{3} . \pi R^3 . \rho$ = nombre de molécules dans la sphère

→ sommer toutes les interactions molécule / surface.