Instabilité d'une interface en présence de gradients de potentiel chimique

J. Friedel

► To cite this version:

J. Friedel. Instabilité d'une interface en présence de gradients de potentiel chimique. Journal de Physique Lettres, 1980, 41 (10), pp.251-254. 10.1051/jphyslet:019800041010025100 . jpa-00231772

HAL Id: jpa-00231772

<https://hal.science/jpa-00231772>

Submitted on 1 Jan 1980

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.

Classification
Physics Abstracts
64.00

Instabilité d'une interface en présence de gradients de potentiel chimique

J. Friedel

Laboratoire de Physique des Solides (*), Université Paris-XI, 91405 Orsay, France

(Reçu le 3 mars 1980, accepté le 26 mars 1980)

Résumé. — On étudie les conditions d'instabilité d'une interface entre deux phases en présence de gradients de potentiel chimique. On montre les limites du concept de tension interfaciale « dynamique » dans l'étude de ce problème.

Abstract. — The conditions of instability of an interface between two phases are studied, in the presence of gradients of chemical potentials. The limitations of the concept of a « dynamical » interfacial tension in studying this problem are emphasized.

Introduction. — Dans de nombreuses réactions métal-laitier, on observe temporairement des conditions où l'interface est très aisément déformable, conduisant à une tendance à l'émulsification [1, 2, 3].

Ce phénomène a été décrit par une annulation correspondante de la tension interfaciale métal-laitier [1]. Il a été attribué à la présence dans la couche interfaciale de gradients opposés de concentration concernant deux constituants [4].

Le but de cette note est de montrer, sur un modèle simple, que des gradients de potentiels chimiques aux interfaces peuvent effectivement conduire à une instabilité de celles-ci, mais que les notions de tension superficielle « effective » ou « dynamique » sont mal adaptées à décrire cette instabilité. Le problème discuté ici est en fait analogue à d'autres instabilités de surface (instabilité de croissance dendritique) ou de volume (décomposition spinodale).

1. Stabilité d'une interface entre deux phases dont les énergies libres varient dans l'espace (état stationnaire). — Nous considérons deux phases A, B immiscibles avec une interface initialement plane sur l'aire S le long du plan xy . Ces deux phases ont des volumes totaux donnés. Nous cherchons les conditions de stabilité de l'interface sous l'effet d'une tension interfaciale γ constante, quand les phases A et B ont des énergies libres $G_{i=A,B}$ dont les valeurs, indépendantes du temps, varient dans des directions z normales à S .

Nous donnons à l'interface un petit déplacement parallèle à z : $u(x, y)$. La tension interfaciale γ donne une augmentation d'énergie libre :

$$\gamma \Delta S = \gamma \left[\int_{S'} \frac{dx dy}{\cos \alpha} - \int_S dx dy \right]$$

α angle de la normale de S' avec oz ,

$$= \gamma \left[\int_{S'} \sqrt{1 + \text{grad}^2 u} dx dy - \int_S dx dy \right].$$

Pour une forme de distorsion donnée et une amplitude croissante à partir de zéro, un développement donne

$$\gamma \Delta S = \frac{\gamma}{2} \int_S \text{grad}^2 u dx dy + O_3(\text{grad } u).$$

Si on analyse u en Fourier ($\mathbf{k}$ et $\mathbf{r}$ parallèles à xy) :

$$u = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1)$$

Fig. 1. — Interface AB perturbée de S en S' .

[AB interface, shifted from S to S' .]

(*) Laboratoire associé au C.N.R.S.

on a, pour une distorsion de forme *statique* (ondes stationnaires, donc u réel et $u_k = u_k^*$) :

$$\gamma \Delta S = \frac{\gamma}{2} \sum_k |u_k|^2 k^2 S + O_3(u_k k). \quad (2)$$

Si d'autre part l'énergie libre par unité de volume de chaque phase varie avec z :

$$G_i = G_i^0 + G_i^{0'} z + G_i^{0''} \frac{z^2}{2} + \dots, \quad (3)$$

l'énergie libre de volume du système varie, par le déplacement de S en S' , de

$$\begin{aligned} \Delta G = \int (G_B - G_A) dx dy dz &= (G_B^0 - G_A^0) \\ &\times \int_S u dx dy + (G_B^{0'} - G_A^{0'}) \int_S \frac{u^2}{2} dx dy \\ &+ (G_B^{0''} - G_A^{0''}) \int_S \frac{u^3}{3} dx dy + \dots \end{aligned}$$

Le terme ΔG_1 en $G_B^0 - G_A^0$ est nul pour tout déplacement $u(x, y)$ qui conserve les volumes de A et B.

Le second terme donne, avec (1)

$$\Delta G_2 = (G_B^{0'} - G_A^{0'}) \sum_{k,k'} \frac{1}{2} u_k u_{k'} \int_S e^{i(k+k')r} dx dy.$$

A des termes correctifs près associés aux conditions aux limites sur S et qui croissent moins vite que S , on peut écrire, dans les mêmes conditions

$$\Delta G_2 = (G_B^{0'} - G_A^{0'}) \sum_k \frac{1}{2} |u_k|^2 S. \quad (4)$$

Ce terme domine ΔG s'il n'est pas nul. Ainsi le terme suivant s'écrit

$$\begin{aligned} \Delta G_3 = (G_B^{0''} - G_A^{0''}) \int_S \frac{u^3}{6} dx dy &= (G_B^{0''} - G_A^{0''}) \times \\ &\times \sum_{k,k',k''} \frac{1}{6} u_k u_{k'} u_{k''} \int_S e^{i(k+k'+k'')r} dx dy. \end{aligned}$$

A des termes correctifs de surface près, on peut de nouveau écrire

$$\begin{aligned} \Delta G_3 = (G_B^{0''} - G_A^{0''}) \times \\ \times \sum_{k,k',k''} \frac{1}{6} u_k u_{k'} u_{k''} S \delta(k + k' + k'') \end{aligned} \quad (5)$$

qui est effectivement négligeable vis-à-vis de (4) si les u_k sont petits.

En comparant (2) et (4), on voit que l'interface plane est stable si, pour u petit donc au deuxième ordre en u :

$$\gamma \Delta S + \Delta G > 0$$

soit

$$\frac{1}{2} \sum_k |u_k|^2 S [k^2 \gamma + G_B^{0'} - G_A^{0'}] > 0. \quad (6)$$

On voit que :

a) Si $G_B^{0'} - G_A^{0'} > 0$, l'interface est *stable* (Fig. 2a).

b) Si $G_B^{0'} - G_A^{0'} < 0$, l'interface est *instable* pour toute distorsion de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ supérieure à

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma}{G_A^{0'} - G_B^{0'}}} \quad (\text{Fig. 2b}). \quad (7)$$

Les distorsions les plus instables sont alors celles de plus grande longueur d'onde ($\lambda \simeq$ taille de S).

Fig. 2. — Condition de stabilité de l'interface.

[Stability condition for the interface.]

c) Le critère (6) peut s'écrire

$$\gamma_e > 0$$

si l'on introduit la *tension interfaciale effective* :

$$\gamma_e = \gamma + \frac{1}{k^2} (G_B^{0'} - G_A^{0'}). \quad (8)$$

Mais il est clair que cette tension interfaciale *dépend de la longueur d'onde de la perturbation*. D'autre part γ_e devient *négative*, et non nulle, quand l'interface est instable. γ_e ne se comporte donc pas comme une tension interfaciale classique.

2. Stabilité d'une interface entre deux phases dont les énergies libres prennent soudain des gradients dans l'espace (état dynamique). — Le cas des laitiers correspond plutôt à une interface plane entre deux phases dont on modifie brutalement au temps $t = 0$ les énergies libres G_i :

— pour $t < 0$, les G_i ont des valeurs constantes dans le temps et dans l'espace ;

— pour $t > 0$, les G_i prennent de nouvelles valeurs constantes dans le temps mais variant avec z .

Si alors $G_B^{0'} - G_A^{0'} > 0$, l'interface restera stable.

Si par contre $G_B^0 - G_A^0 < 0$ pour $t > 0$, les perturbations de plus grandes longueurs d'onde seront les plus instables. Mais elles mettront le plus long temps à s'établir, parce qu'elles demandent des transferts de matière sur les plus grandes distances. Les perturbations tendront donc à se concentrer au voisinage d'une longueur d'onde λ_M supérieure à λ_c (équation (7)), mais inférieure à la taille de S , et en fait du même ordre que λ_c .

En effet le transport de matière peut être :

- une diffusion d'interface ;
- une diffusion de volume ;
- pour les liquides, une convection.

La figure 3 schématise ces trois types de transport, avec des notations évidentes. Dans les trois cas, c'est le transport dans le milieu le plus lent qui limite la vitesse d'évolution. L'estimation de λ_M sera différente dans chacun de ces cas. Nous donnons une estimation d'ordre de grandeur de λ_M dans le cas b.

Fig. 3. — Flux de matière pour un déplacement de l'interface de S en S' .

[Flux of matter for a shift of the interface from S to S' .]

Nous supposons qu'une seule composante de Fourier de u se développe :

$$u = 2 u_k \cos \mathbf{k} \mathbf{r}. \quad (9)$$

En ordre de grandeur, le flux d'atomes J arrivant sur un quart de longueur d'onde CD ou partant d'un quart de longueur d'onde DE et sur l'unité de longueur le long de Oy est :

$$J \simeq \frac{\lambda}{4 b^3} \frac{du_k}{dt} \quad (10)$$

(b^3 = volume atomique).

La loi d'Einstein donne pour la vitesse de diffusion d'un atome :

$$v_i = \frac{D_i F}{k_B T}$$

où D_i est le coefficient de diffusion dans la phase i et la force thermodynamique F est le gradient de

potentiel chimique qui entraîne les atomes parallèlement au plan xy de DE à CD . En ordre de grandeur, la différence d'énergie libre $\Delta G(u_k) + \gamma \Delta S(u_k)$ donne une force par unité de surface

$$\begin{aligned} F_S &= -\frac{1}{S} \frac{d(\Delta G + \gamma \Delta S)}{du} = -u_k (k^2 \gamma + G_B^0 - G_A^0) \\ &= -u_k k^2 \gamma_e. \end{aligned}$$

Lors du transfert d'un atome de DE en CD , cette force fait un travail $F_S b^3$. D'où

$$F \simeq \frac{4}{\lambda} F_S b^3 \simeq -\frac{4}{\lambda} u_k k^2 \gamma_e b^3.$$

Finalement, en considérant le flux du milieu le plus lent

$$J = v_i \frac{\lambda}{4 b^3} \simeq -\frac{D_i}{k_B T} u_k k^2 \gamma_e b. \quad (11)$$

Et

$$\frac{du_k}{dt} \simeq v_i \simeq -\frac{2}{\pi} \frac{k^3 \gamma_e b^3}{k_B T} D_i u_k.$$

D'où

$$u_k(t) = u_k(0) \exp(-Ct) \quad (12)$$

avec

$$C = \frac{2}{\pi} \frac{k^3 \gamma_e b^3}{k_B T} D_i. \quad (13)$$

Nous tirons de ces équations les conclusions suivantes :

a) Il faut une fluctuation $u_k(0)$ pour déformer l'interface plane instable.

b) Ce sont les fluctuations pour lesquelles $\gamma_e < 0$ qui s'amplifient.

c) Si $G_B^0 - G_A^0 < 0$, de toutes les fluctuations à $\lambda > \lambda_c$ qui s'amplifient, celles qui le font le plus vite minimisent C , donc

$$k^3 \gamma_e = k(k^2 \gamma + G_B^0 - G_A^0).$$

$dC/dk_M = 0$ donne (Fig. 4) :

$$3 k_M^2 \gamma + G_B^0 - G_A^0 = 0$$

Fig. 4. — Définition de k_c et k_M .

[Definition of k_c and k_M .]

donc

$$\lambda_M = \sqrt{3} \lambda_c.$$

d) A cette longueur d'onde, la tension interfaciale effective est *fortement négative* :

$$\gamma_e(k_M) = -2\gamma.$$

e) L'équation (12) n'est valable que tant que u_k est assez faible pour qu'on néglige les termes du 3^e ordre (5) qui produisent des couplages de mode et compliquent la forme de la distorsion.

3. **Conclusion.** — L'existence de gradients de l'énergie libre normalement à l'interface de deux phases en contact peut favoriser ou s'opposer à la déformation de cette interface, suivant le signe de la différence de ces gradients. Cet effet chimique peut être inclus, pour les petites déformations d'une interface initialement plane, par le remplacement de la tension d'interface par une tension effective. Cette tension effective dépend de la longueur d'onde de la déformation et déstabilise les interfaces planes aux grandes longueurs d'onde pour un signe convenable de la différence des gradients d'énergies libres.

Cette analyse s'applique vraisemblablement aux mesures de tension interfaciale « dynamique » par l'aplatissement de gouttes sphériques d'une phase dans l'autre, sous l'effet de la pesanteur, dans des conditions telles que les transferts de matières d'une phase dans l'autre sont lents et les gradients d'énergie libre imposés par les conditions aux limites sur des distances de l'ordre de la goutte.

Sans détailler une analyse en harmoniques sphériques qui mériterait d'être faite, on peut prédire que la déformation de la goutte sous l'effet de la pesanteur mettra en jeu une tension d'interface « dynamique » analogue à celle donnée par (8) où

$k \simeq \pi/R$, R rayon de la goutte. On prédit donc que la tension dynamique varie linéairement en R^{-2} , tant qu'elle reste positive.

Les instabilités de l'interface *peuvent* provenir de l'effet de gradients d'énergie libre analysé ici. Pour une interface plane, il suffit que la différence des gradients ait le signe convenable. La tension d'interface devient alors *négative* aux grandes longueurs d'onde et amplifie rapidement toute déviation initiale par rapport à la planéité exacte. Une longueur d'onde privilégiée se développe plus que les autres, dont la valeur dépend du mécanisme de diffusion ou de convection, mis en jeu pour le transfert de matière et de chaleur. Seul l'effet du transport de matière par diffusion est explicité ici. Une référence à de telles instabilités de convection se trouve dans l'article de revue de Sanfeld *et al.* [5]. Elles sont *distinctes* des instabilités de convection de volume de Rayleigh Taylor [6] et des instabilités de surface liées à la variation de la tension d'interface avec la composition chimique (effet Marangoni) [7, 8]. Il serait utile d'approfondir les cas d'instabilité par convection au voisinage de l'interface, qui jouent probablement un rôle essentiel dans de nombreux processus d'émulsification d'intérêt notamment métallurgiques [1], chimie physique et biologiques.

Les hypothèses simplificatrices utilisées ici (en particulier gradients d'énergie libre fixés dans l'espace, indépendants du temps et des déplacements d'interface, non prise en compte des phénomènes de dégagement et de transport de chaleur) doivent être naturellement approfondies dans des cas d'application, notamment dans le cas usuel des instabilités de convection.

Remerciements. — L'auteur tient à remercier MM. Olette et Riboud d'avoir attiré son attention sur ce problème, et J. Grihlé pour deux remarques.

Bibliographie

- [1] KOZAKEVITCH, P., URBAIN, G. et SAGE, M., *Rev. Métall.* **52** (2) (1955) 161.
- [2] OOI, H., NOZAKI, T. et YOSHII, H., *Trans. ISI Japan* **14** (1974) 9.
- [3] RIBOUD, P. V. et LUCAS, L. D., IRSID Rapport PCM 79. N 80.
- [4] DEFAY, R. et SANFELD, A., *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **70** (6) (1973) 895.
- [5] SANFELD, A., STEINCHEN, A. N., HENNENBERG, M., BISCH, P. M., VAN LAMSWEERDE-GALLEZ, D. and DALLE-VEDOVE, W., *Lecture Notes Phys.* (Dyn. Inst. fluid Interfaces) **105** (1979) 167.
- [6] CHANDRASEKHAR, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability* (Clarendon Press, Oxford) 1961.
- [7] STERNLONG, C. V. and SCRIVEN, L. E., *AIChE J.* **5** (1959) 514.
- [8] HENNENBERG, M., LISCH, P. M., VIGNES-ADLER, M. and SANFELD A., *Lecture Notes Phys.* (Dyn. Inst. fluid Interfaces) **105** (1979) 229.