

Tensions superficielles à l'échelle nano

Résumé La tension superficielle est un très ancien concept scientifique. Notre connaissance sur des systèmes interfaciaux repose essentiellement sur la thermodynamique des interfaces fondée par Gibbs pour des systèmes macroscopiques, il y a plus d'un siècle. Cet article montre qu'il est possible d'étendre sa théorie à l'échelle nano en introduisant les nouveaux concepts de deux tensions superficielles distinctes, l'une différentielle et l'autre intégrale.

Mots-clés Tension superficielle, interface fluide-solide, thermodynamique des systèmes de petite taille, adsorption de fluide, équation d'adsorption généralisée.

Abstract Surface tensions at nanoscale

Surface tension is a venerable scientific concept. Our current knowledge about interfacial systems is based essentially on the thermodynamics for interfaces founded by Gibbs more than one century ago. This article shows that it is possible to extend his theory to nanoscale by introducing the new concepts of differential and integral surface tensions.

Keywords Surface tension, fluid-solid interface, thermodynamics of small systems, fluid adsorption, generalized adsorption equation.

Belle énigme que de faire le lien entre les gouttes d'eau sur un nénuphar, des bulles de champagne et la montée d'eau dans un tube capillaire. Tous ces phénomènes sont liés à une grandeur appelée tension superficielle, l'un des plus anciens concepts scientifiques. L'observation de l'action capillaire, documentée par Léonard de Vinci, remonte à la fin du XV^e siècle [1]. Pierre-Simon de Laplace a étudié l'action capillaire au début du XIX^e siècle [2] et on lui doit la relation de la différence de pressions entre l'intérieur et l'extérieur d'une goutte d'eau à sa tension superficielle. Cette relation est encore largement utilisée dans la théorie de nucléation pour la transition de phase gaz-liquide ou celle de la cavitation dans un liquide. Thomas Young était arrivé au même résultat que de Laplace mais ne l'a pas mis en équation [3]. Or, il nous a légué la célèbre équation qui relie l'angle de contact d'une goutte liquide sur un substrat solide aux différentes tensions superficielles en jeu [3]. Cette équation joue encore un rôle important dans l'étude du mouillage [4]. Il y a plus d'un siècle que Josiah Willard Gibbs a introduit la définition thermodynamique de la tension superficielle [5]. La validité de sa thermodynamique des interfaces n'a jamais été mise en question jusqu'à présent. Bien avant l'ère des nanosciences et nanotechnologies, Terrell Leslie Hill s'est posé, au milieu du XX^e siècle, la question sur la possibilité d'étendre la thermodynamique aux systèmes de petite taille [6-7]. La motivation initiale de Hill était de pouvoir appliquer la thermodynamique

aux systèmes biologiques tels que des cellules individuelles. Mais Hill n'a jamais inclus la tension superficielle dans sa théorie, ni considéré d'éventuelles conséquences sur celle-ci dues à la réduction de taille du système.

Actuellement, la nanotechnologie est en plein essor. Grâce à la miniaturisation, nous avons des ordinateurs et des smartphones de plus en plus performants mais de plus en plus petits en taille. Ces avancées technologiques lancent aussi des défis pour comprendre le nano-monde. Après une longue période de quasi-oubli, il y a un regain d'intérêt pour la théorie de Hill, rebaptisée nanothermodynamique [8]. Son fondement et ses différentes prédictions sont actuellement scrutés à l'aide de simulations numériques [9-11]. Mais sa vérification expérimentale n'est toujours pas à l'ordre du jour car la nouvelle fonction clé introduite par Hill, « subdivision potential », ne semble pas être mesurable expérimentalement. Ceci met un frein à l'acceptation générale et à la large application de sa nanothermodynamique.

Récemment, nous avons montré qu'une voie alternative à celle de Hill est possible [12], en partant du constat suivant. Quand un système se rétrécit, de plus en plus de molécules se trouvent à sa surface. La partie superficielle prend une part de plus en plus grande dans le potentiel thermodynamique du système (voir la figure). Il est donc important de bien prendre

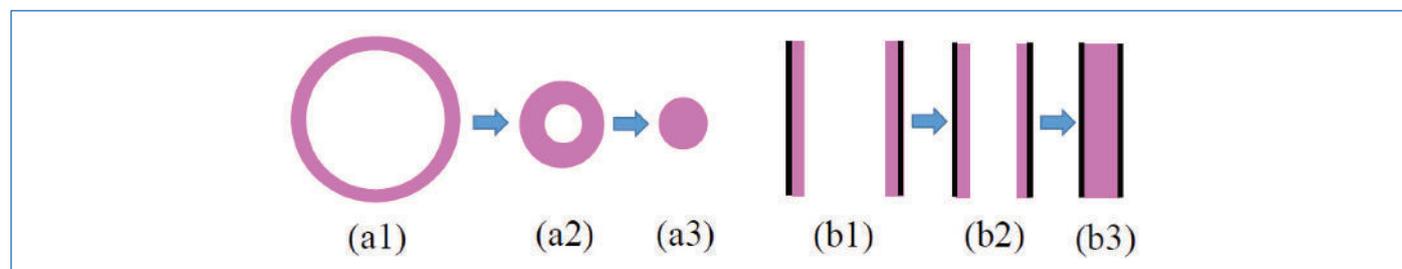


Illustration du changement de rapport de la zone superficielle ou interfaciale (en rose) par rapport au volume total du système. Cas A : la taille d'un système sphérique diminue de cas (a1) à cas (a3) ; pour ce dernier, la zone superficielle envahit le système entier. Cas B : un fluide confiné dans un pore à doubles parois parallèles ; l'épaisseur de pore diminue de cas (b1) à cas (b3) ; pour ce dernier, la zone interfaciale envahit le système entier.

en compte la contribution superficielle pour décrire correctement des petits systèmes. Lorsque la taille diminue au point que la zone superficielle envahit le système tout entier (voir les cas (a3) et (b3) de la *figure*), on peut naturellement se demander si la notion de tension superficielle est encore valable et s'il est encore possible de la définir proprement. Notre étude récente donne une réponse par l'affirmatif [12] et montre les modifications nécessaires à apporter à la thermodynamique des interfaces de Gibbs.

Quand on part du grand potentiel, Ω , pour formuler la thermodynamique des interfaces de Gibbs, l'équation fondamentale s'écrit :

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu + \gamma d\mathcal{A} \quad (1)$$

où $S, V, N, \mathcal{A}, T, p, \mu$ et γ représentent respectivement entropie, volume, nombre de particules, aire d'interface, température, pression, potentiel chimique et tension superficielle (pour rappel, $\Omega = F - \mu N$, F étant l'énergie libre de Helmholtz). Le choix des variables indépendantes de cette formulation correspond bien aux conditions expérimentales pour l'adsorption de fluides dans des milieux poreux. Le cas B dans la *figure* est un modèle simplifié d'un fluide confiné que nous considérons ici. La tension superficielle est donnée par :

$$\gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{A}} \right)_{\mu, T, V} \quad (2)$$

Pour un système macroscopique et homogène, le grand potentiel est donné par :

$$\Omega^h = -p^h V \quad (3)$$

L'exposant h indique qu'il s'agit des grandeurs de la phase homogène. Par exemple, p^h n'est pas nécessairement égale à la pression du fluide confiné (c'est-à-dire, p , dans l'éq. 1), même lorsque la phase adsorbée à l'intérieur d'un pore et la phase homogène à l'extérieur du pore sont en équilibre chimique, c'est-à-dire ayant le même potentiel chimique. À part la définition donnée dans l'éq. 2, Gibbs en a proposé aussi une autre en décomposant le grand potentiel d'un système interfacial en deux contributions, l'une volumique et l'autre superficielle :

$$\Omega(T, \mu, V, \mathcal{A}) = -p^h(T, \mu)V + \hat{\gamma}(T, \mu)\mathcal{A} \quad (4)$$

Gibbs croyait que ces deux définitions (éq. 2 et éq. 4) sont identiques. Ceci est vrai si $\hat{\gamma}$ est une fonction de μ et de T uniquement, ce qui est le cas pour les systèmes macroscopiques.

Quand la zone interfaciale envahit le système entier (cas (b3) de la *figure*, par exemple), il est tout à fait plausible d'imaginer que $\hat{\gamma}$ peut dépendre aussi de la superficie de l'interface. Dans ce cas, on doit modifier l'éq. 4 à la forme suivante :

$$\Omega(T, \mu, V, \mathcal{A}) = -p^h(T, \mu)V + \hat{\gamma}(T, \mu, \mathcal{A})\mathcal{A} \quad (5)$$

En dérivant, par rapport à \mathcal{A} , les deux côtés de l'éq. 5, on obtient :

$$\gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{A}} \right)_{\mu, T, V} = \hat{\gamma} + \mathcal{A} \left(\frac{\partial \hat{\gamma}}{\partial \mathcal{A}} \right)_{\mu, T, V} \quad (6)$$

qui montre que $\gamma \neq \hat{\gamma}$ dans ce cas. En adoptant la terminologie et la notation de Hill, nous appelons γ la tension superficielle différentielle, définie par l'éq. 2, et $\hat{\gamma}$ la tension superficielle intégrale, définie par l'éq. 5 (notée avec un accent circonflexe). Pour des systèmes macroscopiques, la définition différentielle d'une variable intensive donne toujours le même résultat que sa définition intégrale. Par contre, ceci n'est plus vrai pour des petits systèmes, ce qui est l'une de leurs caractéristiques. Il existe aussi une troisième définition pour la tension superficielle en termes de $p_N(z)$ et $p_T(z)$ (composantes du tenseur de pression, perpendiculaire et

parallèle à l'interface) :

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^L dz [p_N(z) - p_T(z)] \quad (7)$$

d'où l'intégration s'effectue à travers toute l'épaisseur de la zone interfaciale, L , qui est par exemple la distance entre les deux parois confinant dans le cas B de la *figure*. Pour un système macroscopique, la pression est une grandeur scalaire. Pour un système hétérogène, comme par exemple un fluide confiné dans un pore à double paroi comme montré dans le cas B de la *figure*, la pression devient une grandeur tensorielle près des surfaces solides des parois avec la composante perpendiculaire différente de celle parallèle à la surface. Malgré sa forme en intégrale, la définition décrite par l'éq. 7 donne la tension superficielle différentielle [12].

L'équation d'adsorption de Gibbs est un résultat important de sa thermodynamique des interfaces, qui s'écrit :

$$\left(\frac{\partial \hat{\gamma}}{\partial \mu} \right)_T = -\hat{\Gamma} \quad (8)$$

d'où :

$$\hat{\Gamma} = \frac{N - V\rho^h(T, \mu)}{\mathcal{A}} \quad (9)$$

$\hat{\Gamma}$ est l'excès du nombre de molécules d'un fluide adsorbées, par exemple dans les pores d'un solide poreux, par rapport à celui du même fluide en phase homogène ; $\rho^h(T, \mu)$ est sa densité en phase homogène à la même température et au même potentiel chimique. Dans le cas où $\hat{\gamma} \neq \gamma$, nous avons démontré que la tension superficielle intégrale satisfait l'équation d'adsorption généralisée suivante [12] :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_{T, V, \mathcal{A}} = -\hat{\Gamma} \quad (10)$$

Ici, on peut naturellement se demander s'il existe aussi une équation d'adsorption pour la tension superficielle différentielle, γ . Lorsque l'on introduit le concept suivant de l'adsorption différentielle :

$$\Gamma = \hat{\Gamma} + \mathcal{A} \left(\frac{\partial \hat{\Gamma}}{\partial \mathcal{A}} \right)_{\mu, T, V} \quad (11)$$

on peut établir l'équation d'adsorption généralisée suivante pour γ :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_{T, V, \mathcal{A}} = -\Gamma \quad (12)$$

La pression de disjonction, Π (« disjoining pressure »), a été découverte par Boris Vladimirovich Derjaguin dans les années 1930 [13-14]. Nous avons trouvé la relation suivante qui relie les deux tensions superficielles à la pression de disjonction [12] :

$$\hat{\gamma} = \gamma + \Pi \frac{V}{\mathcal{A}} \quad (13)$$

L'importance de ce résultat est double : d'une part il montre que Π est à l'origine des deux tensions superficielles distinctes, et d'autre part il indique une voie possible pour déterminer $\hat{\gamma}$ expérimentalement car Π est mesurable par microscopie à force atomique (AFM).

Les résultats assez formels présentés ici sont tous corroborés par des calculs exacts de mécanique statistique avec un modèle concret [12]. Ce travail montre qu'il est possible d'étendre la thermodynamique des interfaces de Gibbs à l'échelle nano en introduisant les nouveaux concepts de deux tensions superficielles, l'une différentielle et l'autre intégrale, ainsi que les deux adsorptions correspondantes, sans recourir à l'artifice de Hill basé sur des répliques. Cette approche alternative est basée sur des grandeurs qui sont toutes, en principe, mesurables. La mesure des isothermes d'adsorption

est une pratique expérimentale courante. En intégrant l'équation d'adsorption généralisée (éq. 10), on obtient la tension superficielle intégrale. Il est à souligner que beaucoup de méthodes de simulation moléculaire donnent la tension superficielle différentielle. Pour des fluides fortement confinés, ces deux tensions superficielles ne sont pas égales. Des précautions sont à prendre pour inclure la contribution de la pression de disjonction comme indiqué par l'éq. 13 avant de faire la comparaison avec le résultat expérimental obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption. Sans ces précautions, l'interprétation correcte ne serait pas possible. Ainsi, nous espérons que ceci ouvre de belles perspectives pour sa validation expérimentale.

L'avancée conceptuelle présentée ici peut trouver des applications dans les cas où l'interface et le confinement jouent un rôle important, tels que la microfluidique ou la catalyse hétérogène faisant intervenir des catalyseurs supportés dans des solides poreux, par exemple les catalyseurs de pot d'échappement de véhicules, etc.

- [1] L. da Vinci, *Manuscrit de Leonardo de Vinci*, Vol. N, folio 11, 67, 74, Paris.
 [2] P.S. de Laplace, *Traité de Mécanique Céleste. Supplément au deuxième livre, Sur l'Action Capillaire*, Courcier, Paris, **1806** ; *Supplément à la Théorie de l'Action Capillaire*, **1807**.
 [3] T. Young, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1805**, 95, 65.
 [4] P.G. de Gennes, *Wetting: statics and dynamics*, *Rev. Mod. Phys.*, **1985**, 57, 827.

- [5] J.W. Gibbs, *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Vol. 1., Thermodynamics, Longmans, Green and Co., New York, Londres, Toronto, **1928**.
 [6] T.L. Hill, Thermodynamics of small system, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, p. 3182-97.
 [7] T.L. Hill, *Thermodynamics of small systems, Part 1 and 2*, W.A. Benjamin Inc., New York, **1963, 1964**.
 [8] T.L. Hill, Perspective: nanothermodynamics, *Nano Lett.*, **2001**, 1, p. 111.
 [9] D. Bedeaux, S. Kjelstrup, S.K. Schnell, *Nanothermodynamics. General theory*, NTNU, **2020**.
 [10] M. Erdos, O. Galteland, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, O.A. Moutos, T.J.H. Vlugt, Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of fluids in confinement: relation between the differential and integral pressures, *Nanomaterials*, **2020**, 10, 293.
 [11] O. Galteland, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, Nanothermodynamics description and molecular simulation of a single-phase fluid in a slit pore, *Nanomaterials*, **2021**, 11, 165.
 [12] W. Dong, Thermodynamics of interfaces extended to nanoscales by introducing integral and differential surface tensions, *PNAS*, **2021**, 118, e2019873118.
 [13] B.V. Derjaguin, Y.I. Rabinovich, N.V. Churaev, Direct measurement of molecular forces, *Nature*, **1978**, 272, 313.
 [14] B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, V.M. Muller, *Surface Forces*, Springer Science+Business Media, LLC, **1987**.

Wei DONG,
 Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Chimie,
 UMR 5182, CNRS, École Normale Supérieure de Lyon.

* wei.dong@ens-lyon.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>



L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,	Actualités, Les journées..., Ressources
Charte graphique, Olympiades,	Espace labo
Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Ressources
Publications	Divers
Le Bup, Nous avons lu,	Agenda, congrès, réseaux sociaux,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,	Sites académiques
Parus au BO, Ressources	

mais l'UdPPC, c'est aussi...

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2022 :

- ◆ Pour tous : 1907 → 2017
- ◆ Pour les abonnés : 2018 → 2022



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
 Tél. : 01 40 46 83 80 - secretariat.national@udppc.asso.fr

