



HAL
open science

SUR CERTAINS ETATS EXOTIQUES DE L'EAU LIQUIDE EN MILIEU NATUREL

Lionel Mercury

► **To cite this version:**

Lionel Mercury. SUR CERTAINS ETATS EXOTIQUES DE L'EAU LIQUIDE EN MILIEU NATUREL. Sciences of the Universe [physics]. Université Paris-Sud, 2006. tel-02081078

HAL Id: tel-02081078

<https://insu.hal.science/tel-02081078v1>

Submitted on 27 Mar 2019

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.

Habilitation à Diriger des Recherches

SUR CERTAINS ETATS EXOTIQUES DE L'EAU LIQUIDE EN MILIEU NATUREL

Lionel MERCURY

soutenue le Vendredi 8 Décembre 2006, devant le jury composé de :

Président

Ghislain de Marsily Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris

Rapporteurs

Pascal Richet Physicien, Institut de Physique du Globe, Paris

Daniel Tessier Directeur de Recherche, INRA Versailles

Henri Van Damme Professeur, Ecole Supérieure de Physique et Chimie
Industrielle de la Ville de Paris

Examineurs

José Teixeira Directeur de Recherche CNRS, Lab. Léon Brillouin, Saclay

Hermann Zeyen Professeur, Université Paris-Sud, Orsay

“Tous les hommes ont un désir naturel de savoir”
(Aristote, Métaphysique, 980 α , 21 [trad. V. Cousin])

L'exercice imposé par l'HDR conduit inévitablement à faire un bilan plus ou moins complet de sa vie dans la recherche. Huit années ont passé depuis mon recrutement, depuis ce mercredi 3 Juin 1998 où la Commission de Spécialistes 35-36 d'Orsay présidée par Laurent Dever, décidait de m'accueillir à l'Université Paris-Sud.

Etre enseignant-chercheur est un métier exigeant, et je ne fais que rêver à ce jour où je saurais vraiment chercher avec profondeur, enseigner avec passion, administrer avec rigueur. J'ai sous les yeux les exemples de collègues dont la personnalité et les hautes qualités ont construit des manières achevées de vivre ce métier : Jean-Pierre Cuif, Pierre Massard, Satoru Nakashima, Yves Tardy, donnent vie à différentes facettes de l'idéal, humaniste comme professionnel d'ailleurs, qui nous rassemble. Et puis, il y a les compagnons, Mohamed Azaroual, Laurent Bergonzini, Arnault Lassin, Jean-Luc Michelot, Cécile Quantin. Au fil des jours et d'instant fugaces, se tissent une complicité et un lien particuliers.

Le rôle social de l'enseignant-chercheur s'enracine essentiellement dans ses rapports avec les étudiants, où “l'hommerie” a sa place. Mais un quotidien imparfait n'empêche pas ces moments magiques où le fluide pédagogique s'échange ! C'est avec une amitié spéciale que je me rappelle les visages de ceux/celles qui, en jouant le beau jeu de l'enseignement supérieur, m'ont poussé plus loin.

Un bilan est vraiment exigeant lorsqu'il s'ouvre au jugement extérieur. C'est au jury que revient cette tâche et si j'ai pris un grand plaisir à écrire ce mémoire, il est moins sûr que mes obscurités, impasses et raccourcis divers fassent leur profit. Trois chercheurs éminents ont accepté de lire plus particulièrement ce mémoire, Pascal Richet, et son alchimie de subtilité et de rigueur, Daniel Tessier, qui a conquis les espaces finement poreux et leur physico-chimie, Henri Van Damme, physicien des solides originaux et inhabituels. Ghislain de Marsily, de l'Académie des Sciences, à l'érudition vaste et précise, est un référent dont l'intérêt m'honore. Et c'est à la fois un honneur et un immense plaisir d'accueillir, comme pour ma thèse d'université, José Teixeira, et sa culture proverbiale sur la physique de l'eau. Hermann Zeyen, un ami dans la vie comme dans la recherche, complète ce jury. Il me manquera néanmoins celui qui m'a initié (et j'emploie le terme à dessein) au métier, Yves Tardy, avec qui chaque conversation est un défi au conformisme.

Quand le métier dépasse l'homme, il lui reste la sensation du progrès, le sentiment d'avancer, l'impression de grandir. Paradoxalement, ils naissent de l'insatisfaction, du doute, de l'humilité. Le choix du mot est d'ailleurs, ici comme souvent, très significatif : on dit “chercheur”, avec l'idée implicite d'une tension inassouvie. On pourrait presque l'opposer à “inventeur”, cette désignation gaie de la créativité utile.

Mes pensées vont enfin à mes parents qui m'ont conformé à leur attrait du beau, à leur goût de l'effort, à leur sens du devoir. Et à Catherine, avec qui le voyage de la vie, dans ses banalités journalières, est devenu une aventure commune au-delà des mots

SOMMAIRE

Introduction générale : De quelques termes et concepts sur lesquels il est utile de s'entendre.....	11
1. H ₂ O, diagramme de phase.....	12
2. Définir la stabilité : courbes et points d'équilibre.....	14
2.1 Critère de stabilité.....	15
2.2 Domaines de stabilité et phases stables.....	16
3. Stabilité, métastabilité, instabilité.....	17
3.1 Eau surfondue et eau surchauffée.....	18
3.2 Critère de (méta)stabilité.....	19
3.3 Les courbes spinodales	
3.4 L'eau surchauffée surfondue.....	20
3.5 <i>Excursus</i> sur le point critique.....	24
3.6 Limite cinétique et énergie d'activation.....	25
3.7 Ecart à la stabilité et cavitation.....	27
4. Extrapoler l'IAPWS-95, une équation d'état empirique de l'eau.....	28
Chapitre I. Plier pour rester stable.....	31
Partie A. <i>Corpus</i> conceptuel et diverses déductions publiées	
1. Courbure, anisobarie et stabilité	
1.1 Tension de surface.....	32
1.2 Loi de Young-Laplace.....	35
1.3 Loi de Kelvin.....	36
1.4 Stabiliser l'interface : la relation de Young-Dupré.....	38
1.4.1 Tension de surface et angle de contact.....	39
1.4.2 Ascension capillaire et pression interne de l'eau.....	41
1.4.3 Adhésion et angle de contact.....	42
1.4.4 Rayon du ménisque et rayon du pore.....	43
1.4.5 Adhésion-cohésion.....	44
2. Milieux poreux naturels et analogue capillaire	
2.1 L'humidité des sols.....	46
2.2 courbes Ψ - θ et volume d'eau capillaire.....	48
2.3 Stable ou métastable ?.....	49
3. Conséquences géochimiques de la capillarité.....	54
3.1 Propriétés thermodynamiques de l'eau capillaire	
3.2 Les solutés dissous sont-ils étirés ?	55
3.3 Pression capillaire et pression osmotique.....	58
Partie B : projets en cours.....	60
1. SURCHAUF	
1.1 Carte d'identité du projet	
1.2 Principe de base	
1.3 SURCHAUF 1 : mesure de métastabilité sur solutions "naturelles".....	61
1.3.1 Inclusions fluides vs. cavitation acoustique	
1.3.2 Mesures physiques sur le fluide occlus.....	64
2. SoPo : cavitation et écart à la stabilité.....	66
Partie C : Trame de futurs projets.....	70
1. SoNa : cavitation et métastabilité capillaire	
2. SurF : surchauffe et fragmentation	
3. TCap : transport capillaire.....	71
Chapitre II. Interactions chimiques sous courbure capillaire, éventuellement métastable.....	73
A. Comptes-rendus d'observations et pistes interprétatives	
1. Géochimie d'interaction et capillarité	

1.1 Loi d'action des masses, activité et état standard	
1.2 Constante d'équilibre et indice de saturation.....	74
2. Equilibres géochimiques en phase dissoute capillaire	
2.1 Complexation et spéciation	
2.2 Dissolution des gaz.....	75
3. Solutions étirées et matrice solide des pores.....	77
3.1 Isobarie et anisobarie.....	78
3.2 Pression du solide et tension de surface.....	80
3.3 Tension de surface et taille des minéraux.....	83
3.4 Tension de surface et solubilité.....	87
4. Simuler le couplage rétention-percolation : modèle MIM et double porosité.	88
B. Projet débutants.....	90
1. CISSOL : Capillarité et interactions solides-solution, expériences	
1.1 Carte d'identité du projet	
1.2 Taille de pores.....	91
1.3 Capillarité des solutions.....	92
1.4 Front évaporatoire.....	94
1.5 Trame d'interprétation	
2. SURCHAUF 2 : durée de vie métastable	
2.1 Mesures, <i>modus operandi</i>	95
3.2 Formules-clés	
3. SURCHAUF 3 : métastabilité haute température et milieux naturels	
3.1 Systèmes geyser	
3.2 La surchauffe, un nouveau métallotecte ?.....	96
3.3 Inclusions fluides monophasées	
3.4 Eau crustale et angle dièdre.....	97
C. Projets planifiés.....	99
1. PITENS : piéger des effets de tension	
1.1 Mélange binaire de liquides	
1.2 Amorphisation minérale sous tension	
2. CaFée : Capillarité et cheminées de fées.....	100
3. Systèmes isobares/anisobares et micro-tectonique.....	101
Chapitre III. Adsorption et confinement.....	103
A. Trame théorique et jalons expérimentaux	
1. Confinement et pression de disjonction	
1.1 Forces de surface et espace poral	
1.2 Définition de la pression de disjonction.....	105
1.3 Pression de disjonction et propriétés thermodynamiques.....	107
1.4 Film de mouillage, ménisque capillaire et confinement poral.....	108
1.5 Excursus sur le calcul de pression de disjonction.....	110
1.5.1 Composante moléculaire.....	111
1.5.2 Composante structurale	
1.5.3 Composante électrostatique.....	112
2. Quelques résultats de la littérature.....	114
2.1 Interface solide-liquide	
2.2 Eau confinée.....	116
3. Nos résultats expérimentaux.....	117
3.1 Spectroscopie IR	
3.1.1 Matériels et méthodes.....	118
3.1.2 Traitement des données	
3.1.3 Le décalage vers le rouge.....	119
3.1.4 Fonction de partition vibrationnelle.....	120
3.2 Fractionnement liquide(adsorbé,confiné) - vapeur à 20°C.....	122
3.2.1 L'appauvrissement	

3.2.2 Coefficient de fractionnement et énergie du point zéro.....	124
B. Projets en cours.....	125
1. Post-doc CNRS (Malek Sayed-Hassan)	
2. ATER (Thierry Richard)	
2.1 Mesures IR synchrotron	
2.2 Fonctions de partition et propriétés thermodynamiques macroscopiques.....	126
C. Projet planifié.....	127
1. Nature des surfaces et état IR de l'eau vicinale	
Chapitre IV. L'eau, la vie et les bio-minéraux.....	131
A. Données d'imagerie et esquisse d'un cadre de réflexion.....	132
B. Projet en cours.....	137
1. Bio-minéralisation et interaction hydrophobe dans l'eau	
1.1 Confinement et sur-saturation à composition de solution constante....	138
1.2 Forces de surfaces et agrégation	
1.3 Plan de travail.....	139
2. Dissolution des bio-minéraux et thermodynamique irréversible	
Conclusion générale : Quelques idées et réflexions gratuites en guise de perspective lointaine.....	143
Références citées au fil du texte.....	149
Tirés à part de sept articles et un manuscrit.....	163-283
- Cinq papiers orientés capillarité :	
2001. Mercury, Tardy. Geochim. Cosmochim. Acta 65 (20) 3391.....	165-182
2003. Mercury, Azaroual, Zeyen, Tardy. Geochim. Cosmochim. Acta 67 (10) 1769....	183-199
2004. Mercury, Tardy. Geochim. Cosmochim. Acta 68 (12) 2775.....	201-206
2004. Mercury, Pinti, Zeyen. Earth Planet. Sci. Lett. 223 (1-2) 147.....	207-221
2005. Lassin, Azaroual, Mercury. Geochim. Cosmochim. Acta 69 (22) 5197.....	223-237
- trois papiers orientés films et confinement :	
2001. Mercury, Vieillard, Tardy. Appl. Geochem. 16 (2) 161.....	239-259
2006. Richard, Mercury, Poulet, d'Hendecourt. J. Colloid Interf. Sci. 304 (1) 125.....	261-272
2007. Richard, Mercury, Massault, Michelot. Geochim. Cosmochim. Acta.....	273-283

ACTIVITES DE RECHERCHE, BILAN ET PERSPECTIVES

INTRODUCTION GENERALE

De quelques termes et concepts sur lesquels il est utile de s'entendre

L'existence de la matière sous trois états différents (liquide, solide et gazeux) est un fait d'expérience quotidienne sur Terre. Pourtant, l'état liquide n'existe que dans une gamme assez étroite de l'immense étendue des températures et pressions qui peuvent régner dans l'Univers. Parmi les liquides, l'eau occupe une place particulière, car elle présente presque toutes les exceptions possibles au comportement "normal", car elle est un agent déterminant dans un nombre considérable de processus de transformation de la matière, naturels comme industriels, car elle est un composé abondant des êtres vivants ce qui donne à son étude une dimension presque ontologique, plutôt rare.

L'objet de ce mémoire est la persévérance particulière de l'eau à rester liquide, même dans des conditions où, usuellement, elle se transforme en une autre phase : l'eau liquide est alors métastable, et cet état est *per se* transitoire. Deux grands types de métastabilité sont connues, celle vis-à-vis de la glace (sursaturation), et celle vis-à-vis de la vapeur (surchauffe). C'est cette dernière métastabilité qui va plus spécialement nous intéresser, et elle s'acquiert dans un système biphasé, soit par chauffage à pression de vapeur constante, soit par diminution de pression de vapeur à température constante. Dans ce dernier cas, l'eau devient métastable par équilibre de potentiel chimique avec une atmosphère sous-saturée en vapeur d'eau.

On notera que les bases expérimentales et les réflexions sur ce sujet sont pour l'essentiel issues des travaux des physiciens des liquides, travaillant sur une eau ultra-pure à peu près dépourvue d'éléments dissous. Il s'agit d'un liquide "académique", sans équivalent en milieu naturel où l'eau courante aurait un comportement beaucoup plus prévisible. Par exemple, l'expansion de volume lors de la transition liquide-solide, que chacun peut expérimenter dans un congélateur, disparaît par ajout d'environ 8% d'alcool dans la bouteille (J. Teixeira, cité dans le dossier "l'eau, cette inconnue", Journal du CNRS, 1994). Cette précision laisse ainsi entendre qu'il y a l'eau du laboratoire et l'eau du *vulgum pecus*, les sciences naturelles pouvant dès lors se désintéresser de la première. Mais, pour reprendre l'exemple, entre 0% et 8% d'alcool, il existe bien des solutions ("à tester avec modération", suivant le parler bienséant du temps) qui retiennent quelque chose du comportement exceptionnel de l'eau liquide. C'est le moteur particulier de mes recherches de supposer qu'une explication approfondie de certains processus naturels doit intégrer quelques aspects des "états exotiques de l'eau". Je suppose donc explicitement que les solutions métastables peuvent avoir une durée de vie suffisante pour être responsable de conséquences visibles à l'échelle géologique ou environnementale. Cela est d'autant plus facile à envisager que ces solutions peuvent être "re-stabilisées" par confinement géométrique dans des pores suffisamment fins (eau surchauffée capillaire). Je me suis également intéressé à un type d'eau encore différent, l'eau adsorbée sur des surfaces solides ou confinée dans des nanopores, dont l'apparition est contrôlée, comme l'eau surchauffée, par le potentiel chimique de la vapeur d'eau. Leurs propriétés ne sont plus dominées seulement par les interactions liquide-liquide (réticulation de ponts hydrogène) mais ont une composante notable liée aux interactions liquide-solide. Ces dernières peuvent être décrites semi-quantitativement par la pression de disjonction, mais ce sont surtout des mesures expérimentales dont on attend des données opérationnelles et qui seront rapportées ici. Au-delà de l'eau liquide dans ces contextes inhabituels, j'en suis venu à regarder de plus près les solides qui interagissent avec elle. Je me suis en effet demandé si certaines de leurs propriétés ne pouvaient pas changer sous l'influence du potentiel chimique du système liquide métastable- vapeur sous-saturée. J'ai ainsi étudié la notion de courbure minérale et ses liens avec l'enthalpie libre volumique d'un solide donnée, donc avec sa solubilité.

Ce mémoire est basé sur l'utilisation systématique de la thermodynamique macroscopique à l'équilibre, jusqu'à des échelles mésoscopiques (nanométriques) et pour des phases métastables c'est-à-dire transitoires (durée de vie finie). Concrètement, il est organisé de la façon suivante. Dans l'introduction générale, je rappellerai les caractéristiques de l'état

métastable, spécialement ses critères de définition et leurs conséquences pratiques, et les principales données expérimentales disponibles. Le chapitre I me permettra d'aborder le lien des interfaces eau-air courbes avec la métastabilité, et d'introduire les phénomènes de capillarité. Quelques propriétés des solutions capillaires, avec leurs modes de calcul, seront aussi soulignées. Le chapitre II traitera des équilibres chimiques capillaires avec l'introduction d'une notion-clé dans ma démarche, l'isobarie-anisobarie. Le chapitre III sera l'occasion d'ouvrir le débat vers les films d'adsorption, de se poser la question de l'état de l'eau là, et de chercher un moyen d'en donner les propriétés thermodynamiques. La similarité de l'eau adsorbée avec l'eau confinée dans des pores nanométriques sera abordée avec quelques pistes d'interprétation. Le chapitre IV finira le panorama avec une proposition sur le rôle que pourrait jouer l'eau confinée dans les phénomènes de bio-minéralisation calcitique. Quoique les observations démontrent sans équivoque le contrôle par une espèce vivante donnée de la cristallographie/minéralogie de son squelette calcaire, les processus à l'oeuvre sont encore mal connus. La conclusion générale tentera de souligner le fil directeur de ces recherches, puis de placer ces axes de travail dans une perspective à long terme.

L'essentiel de mon travail a consisté à rassembler de la bibliographie existante dans diverses disciplines proches et d'en réunir les conclusions pour éclairer différemment mes sujets d'étude. J'ai essayé de limiter au plus juste le recours à la citation, surtout pour les livres de référence dont je tire les rappels théoriques. Ils seront donc seulement cités en début de chapitre. Par exemple, cette introduction générale doit beaucoup à des ouvrages de thermodynamique générale, Gibbs (1928) bien sûr, mais aussi Massard *et al.* (1978), Papon et Leblond (1990), Soustelle (1990), ou Perrot (1994), et concernant les systèmes métastables, à ceux de Skripov (1974), Skripov *et al.* (1988) et Debenedetti (1996).

1. H₂O, diagramme de phase

Un état de la matière est caractérisé par ses propriétés physiques et la distinction entre état solide, rigide, et états liquide ou gaz, fluides, est directe. Pour ces derniers, il n'existe pas de distinction qualitative aussi simple : van der Waals (1973) insistait déjà sur leur continuité. C'est ce qui justifie de proposer une équation d'état commune liquide-gaz, tandis qu'il n'existe pas d'équation solide-liquide, et encore moins d'équation solide-gaz. En-dessous de la température critique, les deux phases fluides coexistent à l'équilibre, distinguées par leur densité. Mais au-dessus de la température critique, on n'observe plus de coexistence : on passe continûment du gaz au liquide par chauffage, compression et refroidissement (Barker et Henderson, 1976). Seul le degré d'interaction inter-moléculaire change entre ces états.

En fait, la molécule d'eau elle-même est relativement stable : petite molécule symétrique en forme de V, elle a une polarisabilité assez constante. En revanche, le potentiel inter-moléculaire est très directionnel car l'eau est fortement dipolaire avec les hydrogènes plutôt positifs et l'oxygène plutôt négatif. C'est la source du "pont" ou "lien" hydrogène qui permet à l'eau de se lier facilement avec d'autres molécules, et notamment avec ses semblables (Fig. 1).

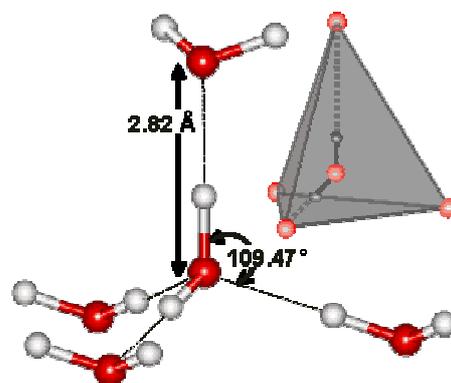


Fig. 1. Arrangement tétraédrique idéal de molécules d'eau (<http://www.lsbu.ac.uk/water/hbond.html>).

Du fait de la structure de chaque molécule d'eau, leur réseau adopte aisément une structure tétraédrique : les liaisons hydrogène s'établissent de telle sorte que les atomes d'hydrogène soient alignés dans l'axe des atomes d'oxygène des deux molécules liées (Fig. 1).

On obtient ainsi dans le cas de la glace une structure rigide et très "aérée" qui résulte de l'empilement des petites pyramides. Dans l'eau liquide, les liaisons hydrogènes ne respectent pas toutes l'arrangement idéal : certaines sont "intactes", mais d'autres sont "affaiblies". Cela permet à l'eau liquide d'occuper un espace plus compact que celui de la glace Ih (Ih pour I hexagonale, le polymorphe usuel de glace ; variation de densité de 10% à 0°C). A 100°C, malgré l'agitation thermique, il reste encore une quantité appréciable de liaisons intactes (cf. la chaleur latente de vaporisation) et on en rencontre même dans la vapeur d'eau.

De fait, l'eau vapeur n'est pas un gaz parfait car ses propriétés sont affectées par les forces inter-moléculaires. L'équation du viriel est un développement en série en V du produit PV , limité aux premiers termes, qui tient compte du comportement parfait/imparfait de la vapeur d'eau avec la pression :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (1)$$

Les coefficients du viriel sont thermo-dépendants (Fig. 2) et peuvent être interprétés en terme de potentiel inter-moléculaire (Eisenberg et Kauzman, 1969 ; Barker et Henderson, 1976).

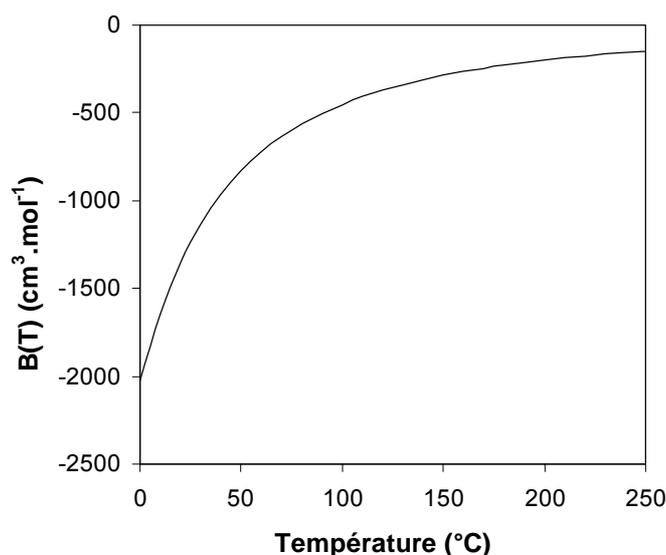


Fig. 2. Deuxième coefficient du viriel en fonction de la température, calculé à l'aide de l'équation d'état IAPWS-95 (Wagner et Pruß, 2002).

Le coefficient $B(T)$ est lié au potentiel de paire (interaction d'un couple de molécules). Comme il est toujours négatif, cela signifie qu'il existe une forte attraction inter-moléculaire, qui tend donc à diminuer avec la température. Aucune indication n'est en fait donnée par ce calcul sur la structure de l'eau. Par contre, il permet une compréhension qualitative de la continuité puisque le degré d'agrégation ("clusterisation") des molécules d'eau, même à l'état de vapeur, augmente lorsque la température diminue.

Le diagramme représentant les trois principaux états de l'eau (Fig. 3) permet de délimiter les domaines d'existence de chacun suivant trois paramètres usuels contrôlant les variations d'état : pression, volume et température. On obtient ainsi une image tri-dimensionnelle des relations entre les propriétés mécaniques, thermiques et volumétriques d'une substance donnée.

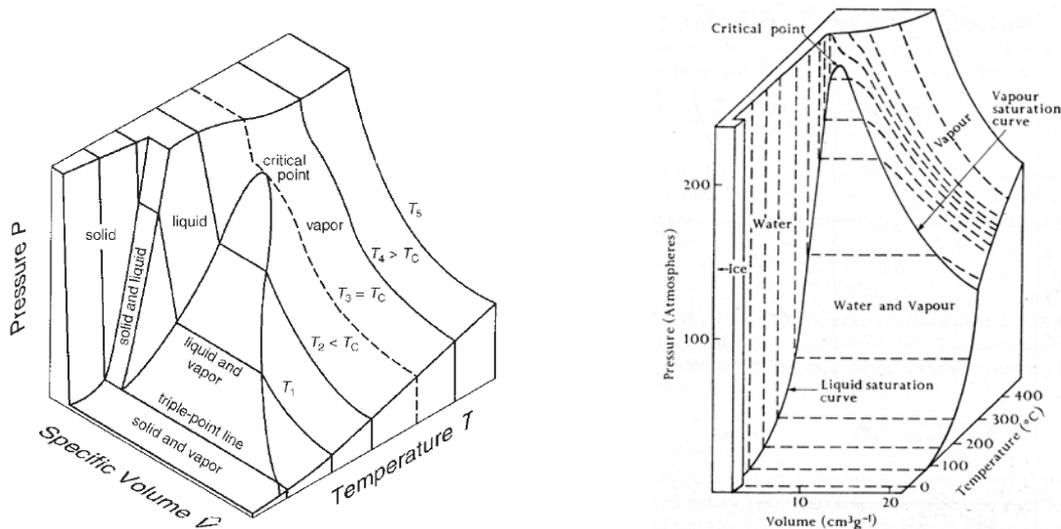


Fig. 3. Espace des phases PVT pour : a/ une substance pure (Glasser, 2002) ; b/ l'eau liquide (Eisenberg et Kauzmann, 1969).

D'autres représentations classiques, plus aisées à manipuler, sont données dans des espaces bivariants (P,V) ou (P,T) (Fig. 4).

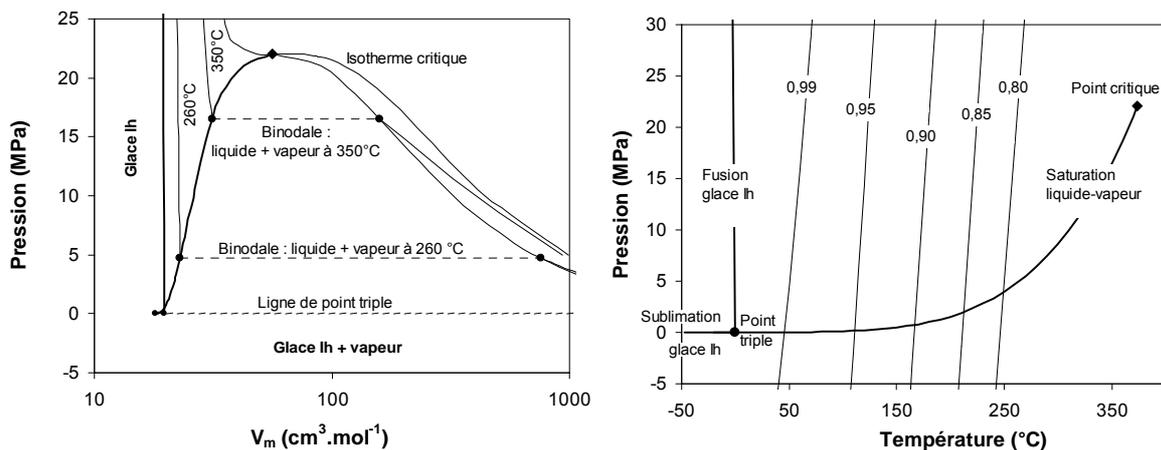


Fig. 4. Diagrammes de phase (P,V) et (P,T) de l'eau liquide (IAPWS-95, Wagner et Pruß, 2002).

En coordonnées pression-volume, la continuité des états fluides apparaît bien avec le tracé des isothermes, discontinu en-dessous du point critique, et continu au-dessus. L'expansion à la transition liquide-solide est également bien visible. Le diagramme pression-température, quoique plus intuitif, laisse moins facilement apparaître ces caractéristiques.

2. Définir la stabilité : courbes et points d'équilibre

Un système est à l'équilibre, c'est-à-dire est stable dans son état (temps de vie infini), lorsque l'expression de son énergie interne dans ses conditions d'existence est minimum. Ces conditions physico-chimiques peuvent être typiquement la pression, la température, le volume, ou encore l'entropie ou la tension superficielle. Elles doivent être celles qui règnent au sein du système et on parlera de système à température et pression constantes, ou température et volume constants, par exemple. On rappelle qu'un système thermodynamique est une portion d'espace limitée par une surface fermée et susceptible d'être le siège de réactions physico-chimiques. Un système peut être homogène (une phase pure) ou hétérogène (plusieurs phases). Tout ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur. Pour la définir, l'énergie interne est la partie de l'énergie d'un système qui ne dépend que de ses paramètres microscopiques, à l'exclusion donc des contributions cinétique et/ou potentielle. Lorsque le système se transforme, le premier principe énonce

que la variation d'énergie interne représente la somme des échanges de chaleur et de travail avec le milieu extérieur. Enfin, les conditions physico-chimiques pertinentes vis-à-vis du système sont dites variables d'état car leurs valeurs fixent l'état énergétique du système.

Par hypothèse, les variables d'état sont constantes en tout point du système à l'équilibre. Lorsque leurs valeurs changent (de façon égale partout dans le système), l'énergie interne du système change. Et le système est réellement à l'équilibre lorsque, pour une série de valeurs des variables d'état, toute variation de ces variables fait augmenter l'énergie interne. Autrement dit, le système n'évolue pas lorsqu'il devrait pour cela fournir lui-même de l'énergie pour sortir de l'état où il est (j'appelle ça la règle du "aï"). Sous cet angle, on parle de l'énergie interne comme d'un potentiel thermodynamique, qui exprime la capacité du système à évoluer. En fait, en fonction des variables d'état pertinentes pour le système étudié, le potentiel thermodynamique adapté est différent. Par exemple, à (T,P) constantes, on a l'enthalpie libre (ou, par anglicisme, énergie libre de Gibbs) : $G = U + PV - TS$. Lorsque (T,V) sont constants, on recherchera plutôt le minimum de l'énergie libre d'Helmholtz, notée F ou A : $A = U - TS$. Ces relations s'entendent dans le cas usuel d'un système thermoélastique (le seul travail échangé est celui des forces de pression, PdV).

Comme U n'est pas connue, on ne connaît pas les valeurs absolues des potentiels thermodynamiques, et seule la comparaison de leurs valeurs dans différentes conditions est possible. Lorsqu'on a affaire à une phase pure, on se donne un état de référence (comme le point triple pour l'eau). Dans le cas d'une transformation hétérogène, on compare aux conditions d'étude (pression et température, par exemple), les potentiels de chaque phase en jeu. Celle(s) qui présente(nt) le plus faible potentiel thermodynamique (G le plus faible, donc $\Delta_{\text{TRANSFORMATION}} G < 0$) est la plus stable. Lorsque $\Delta_{\text{TRANSFORMATION}} \zeta = 0$ (ζ le potentiel utilisé aux conditions d'étude), toutes les phases en jeu dans le système étudié sont stables pour les conditions prescrites.

2.1 Critère de stabilité

Formellement, un système isolé (système fermé adiabatique) est à l'équilibre si tous les changements compatibles avec l'isolement (énergie interne U, volume V, masse N constants) font diminuer l'entropie S du système (ou augmenter U à S constante) :

$$\Delta S_{U,V,N} \leq 0 \quad \text{ou} \quad \Delta U_{S,V,N} \geq 0 \quad (2a)$$

La variation d'énergie interne peut être développée :

$$(dU + \frac{1}{2!} d^2U + \dots)_{S,V,N} \geq 0 \quad (2b)$$

Le critère d'équilibre est vérifié lorsque le terme linéaire s'annule :

$$dU_{S,V,N} = 0 \quad (2c)$$

Pour que l'état d'équilibre soit stable, l'énergie doit être minimale pour toutes variations à S,V,N constants :

$$d^2U_{S,V,N} > 0 \quad (2d)$$

ou encore, pour un système à un seul constituant avec un nombre constant de particules :

$$d^2U_{S,V} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) dS^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) dS dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) dV dS + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) dV^2 > 0 \quad (3a)$$

tenant compte du théorème d'interversion : $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) dS dV = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) dV dS$

on peut écrire :

$$d^2U_{S,V} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) dS^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) dS dV + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) dV^2 > 0 \quad (3b)$$

Pour que cette inégalité soit vérifiée, il faut que le déterminant D des coefficients de la forme quadratique réelle soit positif :

$$D = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad (3c)$$

spécialement ses deux termes mineurs ($dU = TdS - PdV$) :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S > 0 \quad (3d)$$

En utilisant les propriétés des jacobiens, on peut faire un changement de variables et écrire (3d) en fonction de paramètres mesurables aisément :

$$- \frac{D}{(\partial P / \partial V)_S} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_p} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{D}{(\partial T / \partial S)_V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{v \cdot K_T} > 0 \quad (3e)$$

où les lettres s et v en minuscule se rapportent aux propriétés spécifiques (par mole, par gramme, par molécule). C_p est la capacité calorifique isobare, K_T la compressibilité isotherme.

2.2 Domaines de stabilité et phases stables

Dans les systèmes naturels, les diagrammes de phase (e.g. Fig. 4) font varier la température, la pression ou encore les quantités de matière. Le potentiel thermodynamique à minimiser est l'enthalpie libre G , et donc la condition d'équilibre s'écrit :

$$\Delta G_{T,P,N} \leq 0 \quad (4)$$

Autrement dit, l'équilibre entre deux phases d'une substance pure (un seul composant) est atteint lorsque leurs enthalpies libres à un même couple (T,P) sont égales.

Les courbes d'équilibre délimitent les espaces dans lesquels une phase est plus stable que les autres. Par exemple, la courbe de saturation représente le lieu des points où l'eau liquide et la vapeur d'eau sont en équilibre mutuel : ils coexistent. Les courbes de fusion (équilibre liquide-glace lh) et sublimation (glace lh - vapeur d'eau) limitent pareillement les domaines respectifs des phases en jeu.

Toute perturbation entraîne une transformation propre à faire revenir le système à son état d'équilibre. Si la pression augmente de façon isotherme (vapeur sursaturée), la vapeur d'eau condense pour revenir à l'équilibre ; un chauffage isobare provoque, lui, une vaporisation de l'eau liquide (Fig. 5). On néglige ici les chaleurs associées à ces transitions de phase quoiqu'elles soient liées aux effets de retour à l'équilibre. Suivant les mots de Le Chatelier (1884) : "L'échauffement de la totalité d'un système amène des modifications endothermiques, telles que fusion et volatilisation".

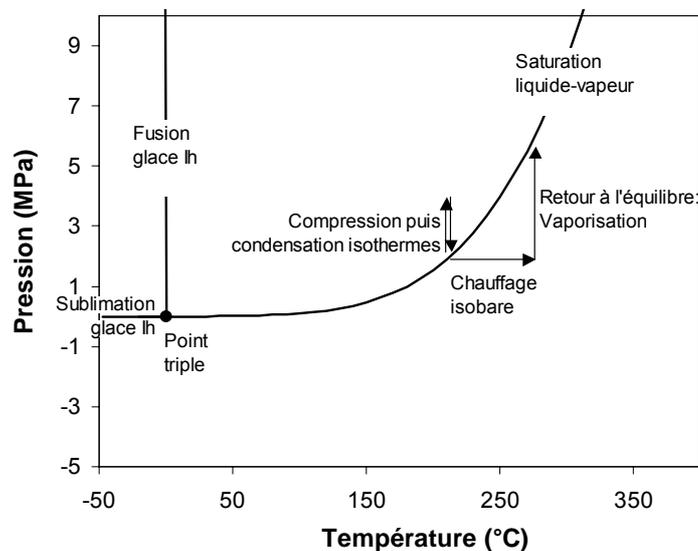


Fig. 5. Ecart et retours à l'équilibre.

On voit ainsi qu'un intérêt particulier de la notion d'équilibre est de donner "l'attracteur" du système étudié, donc la transformation dominante (ou l'absence de transformation si on est déjà à l'équilibre) eu égard aux conditions (T,P) prévalant *hic et nunc*.

En terme de stabilité, l'eau présente la particularité d'avoir un fort polymorphisme en phase solide (Fig. 6). Les pentes des courbes peuvent être approchées simplement avec l'équation de Clausius-Clapeyron, établie pour les transformations réversibles à composition constante :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5)$$

La variation d'entropie est toujours négative lorsque de l'eau liquide se transforme en glace (transition de 1^{er} ordre d'un amorphe vers un cristal). La pente négative de l'équilibre liquide-lh est ainsi une expression graphique de l'expansion de volume associée à la transformation du liquide en glace lh. Toutes les autres transitions sont à pente positive, avec des glaces plus denses que l'eau liquide.

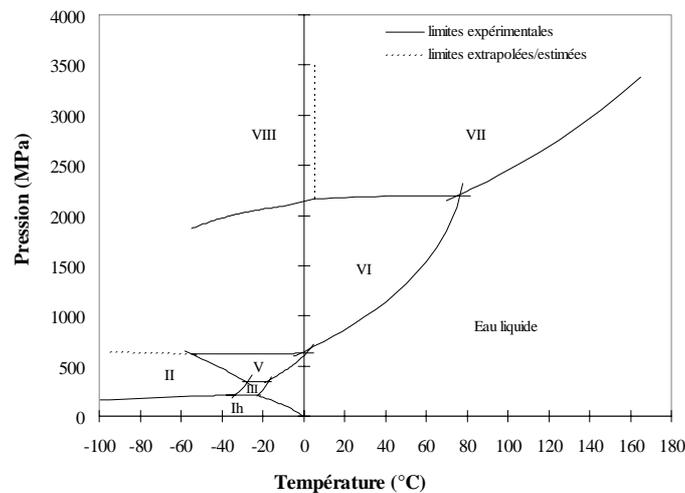


Fig. 6. Relations de phase entre les différents polymorphes de glaces et l'eau liquide (modifiée de Mercury *et al.*, 2001).

(5) permet également de donner des contraintes sur la construction des points triples, où convergent trois courbes d'équilibre. Chaque courbe est, en ce point, la bissectrice des deux autres, car les ΔS et ΔV correspondants sont liés entre eux. Les différences de volume et d'entropie lors de la transition liquide-glace (ΔS_{FUSION} et ΔV_{FUSION}) et glace-vapeur ($\Delta S_{\text{SUBLIMATION}}$ et $\Delta V_{\text{SUBLIMATION}}$) sont forcément complémentaires de celles de la transition liquide-vapeur ($\Delta S_{\text{VAPORISATION}}$ et $\Delta V_{\text{VAPORISATION}}$). On notera que vapeur d'eau, liquide et glace lh co-existent en un point (P,T) mais sur une ligne (P,V) puisque chacun présente un volume différent (Fig. 4).

3. Stabilité, métastabilité, instabilité

Les considérations ci-dessus permettent de calculer les champs d'existence des liquides avec leurs gaz en utilisant leurs équations d'état. Dans le cas de l'eau, elles sont basées sur un grand nombre de données expérimentales, et sont donc plutôt fiables.

Cependant, deux manières de considérer le critère de stabilité sont en fait possibles. La première façon consiste à regarder laquelle de deux (ou plus) phases est stable vis-à-vis de(s) l'autre(s). La seconde manière met l'accent sur les dérivées secondes de l'enthalpie libre (3e) pour déterminer la stabilité intrinsèque de chaque phase. Par exemple, en-dessous de la droite de saturation, lorsque la pression de vapeur est suffisamment faible, c'est la vapeur qui est la phase de l'eau la plus stable, quelle que soit la température. On peut néanmoins étudier si la compressibilité et la capacité calorifique de l'eau liquide ou de la glace sont encore positives, ce qui nous indiquera si ces phases peuvent exister *per se*, quoiqu'en étant moins stables que leur congénère. Si ce critère de stabilité intrinsèque est

satisfait, la phase concernée est dite métastable puisqu'elle persiste dans le domaine de prédominance d'une autre phase. De nombreuses expériences, y compris de la vie quotidienne (voir ce que rapporte à la Royal Society le Rév. John Dayton de sa visite chez Sir Thomas Proby : Dayton (1739) ; voir également les risques que présentent l'eau chauffée au four micro-ondes), indiquent que l'eau liquide peut devenir métastable dans certaines conditions, pendant un certain temps. En revanche, lorsque la compressibilité et la capacité calorifique d'une phase divergent à l'infini ((3e) s'annule), elle ne peut même plus être métastable : elle est intrinsèquement instable.

3.1 Eau surfondue et eau surchauffée

Ces deux types d'eau ont fait l'objet d'un grand nombre de mesures diverses. L'eau surfondue est une eau métastable vis-à-vis de la glace : elle est refroidie en-dessous de la température de prise en gel sans qu'on observe de solidification. La température extrême de surfusion jamais mesurée est de -39.93°C à pression atmosphérique (Schufle et Venugopalan, 1967) et de -92°C à 200 MPa (Kanno *et al.*, 1975). L'eau surchauffée est portée à une température supérieure à la température de vaporisation (par exemple, 100°C) sans transition de phase. La surchauffe limite expérimentale est actuellement de 280°C (Apfel, 1972) et 302°C (Skripov, 1980) à pression atmosphérique et de 298.16°C à 7.439 MPa (Skripov *et al.*, 1988).

Un regard sur le diagramme de phase permet de voir qu'on peut surchauffer par chauffage, mais aussi en baissant la tension de vapeur de l'eau en-dessous de la tension de saturation. On peut donc avoir de l'eau surchauffée à haute et basse température. Hayward avait même mis au point un dispositif où l'eau liquide était simultanément surfondue et surchauffée, ce qui ne manquait pas d'étonner ses visiteurs (Hayward, 1971). La surchauffe expérimentale limite à basse température est actuellement de -140 MPa à 42°C (Zheng *et al.*, 1991).

Expérimentalement, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation isobares, la compressibilité isotherme, changent notablement en domaine métastable (Fig. 7).

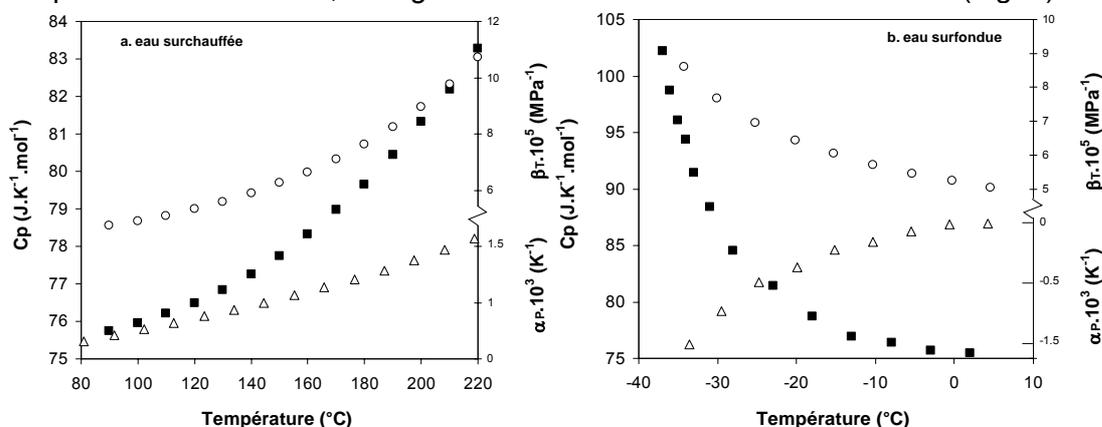


Fig. 7. Capacités calorifiques (■) et coefficient de dilatation (△) isobares, compressibilité isotherme (○), à pression atmosphérique, en a/ surchauffe (adaptée de Speedy, 1982b) et b/ surfusion.

Alvarenga *et al.* (1993) ont mesuré la vitesse du son (c'est-à-dire la compressibilité adiabatique) dans l'eau surchauffée occluse dans du quartz (inclusions fluides synthétiques). J'en parlerai plus en détail au chapitre I (§I.B.1) mais les inclusions fluides sont de très bons systèmes d'étude de la métastabilité. Dans un premier temps, le degré de métastabilité y est déterminé par micro-thermométrie. Les vitesses du son sont ensuite mesurées avec une seule hypothèse : l'indice de réfraction du milieu est constant au cours de l'expérience, ce qui est complètement justifié lorsque les inclusions sont à volume et salinité de solution piégée constants (systèmes isochores). Les mesures permettent de déduire directement $(\partial w/\partial T)_V$ (w la vitesse du son) (Fig. 8). Leurs valeurs sont en plutôt bon accord avec celles prédites par extrapolation d'équation d'état. La tension la plus basse atteinte par Alvarenga *et al.* (1993) a été de -110.2 MPa à 21°C . C'est, actuellement, le meilleur soutien expérimental aux capacités d'extrapolation des équations d'état en domaine surchauffé.

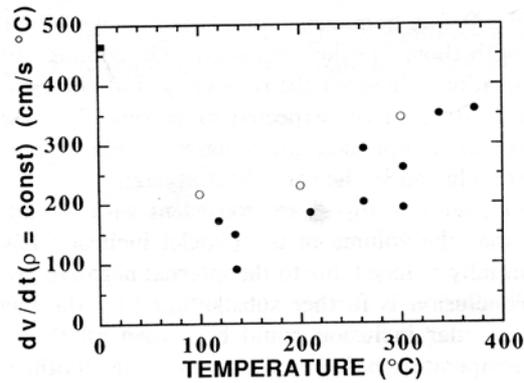


Fig. 8. $(\partial w/\partial T)_V$ mesurés (●) et calculés (○), en fonction de la température (Alvarenga *et al.*, 1993).

3.2 Critère de (méta)stabilité

Quand on s'éloigne d'un état d'équilibre, la condition (2d) n'est plus vérifiée c'est-à-dire qu'on atteint une limite de stabilité pour :

$$d^2U_{S,V,N} = 0 \quad (6a)$$

$$\text{ou bien : } D = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = 0 \quad (6b)$$

$$\text{ou encore : } \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_p} = 0 \quad \text{et} \quad \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{vK_T} = 0 \quad (6c)$$

v , s étant l'entropie et le volume spécifiques (par gramme, mole ou molécule). Dans (6c), la première formule donne un critère de stabilité thermique, le second un critère de stabilité mécanique, mais ils sont vérifiés ou transgressés simultanément. On définit ainsi une nouvelle courbe dite spinodale, qui est la limite de stabilité d'une phase, lorsqu'elle voit sa compressibilité (stabilité mécanique) et sa capacité calorifique (stabilité thermique) devenir infinies. Le calcul est généralement fait sur le critère mécanique ($\partial P/\partial V = 0$), facile à calculer à partir de n'importe quelle équation d'état : on parlera donc le plus souvent mais un peu abusivement de limite de stabilité mécanique.

3.3 Les courbes spinodales

Le lieu des points vérifiant (6c) pour l'eau liquide et pour la vapeur, peut ainsi être représenté dans un espace (T,P) ou (P,V) (Fig. 9).

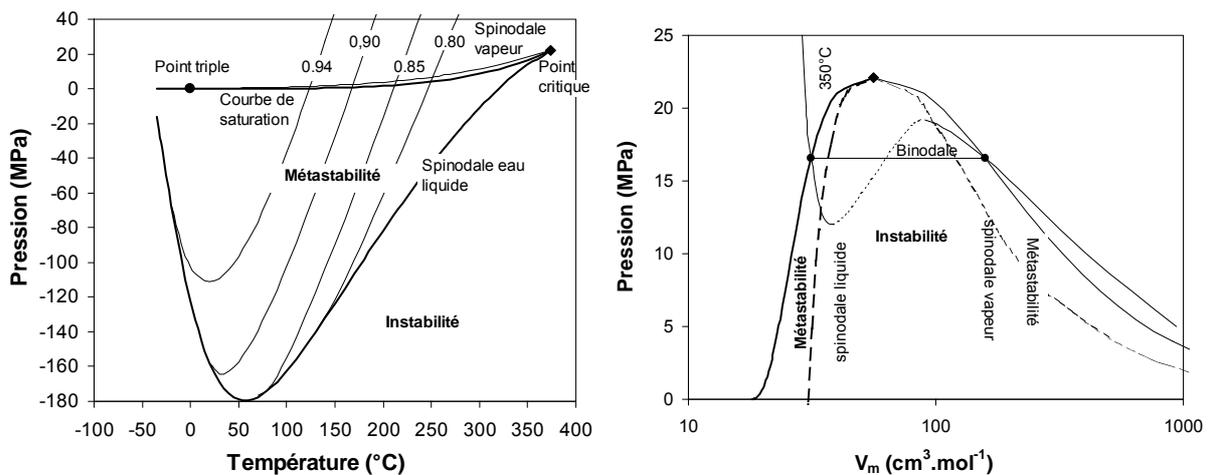


Fig. 9. Limite de stabilité de l'eau liquide dans le domaine de la vapeur (eau surchauffée) et de la vapeur dans le domaine du liquide (vapeur sursaturée) d'après l'équation d'état IAPWS-95 (Wagner et Pruß, 2002).

Lorsqu'on refroidit un volume d'eau liquide de façon isochore, ou qu'on en baisse la pression de façon isotherme, rencontrer la droite de saturation se traduit généralement par l'apparition de la phase vapeur. Si le refroidissement isochore (la dépression isotherme) continue, l'eau liquide se trouve dans le domaine de stabilité de la vapeur, sans nucléation¹. Elle est alors métastable, c'est-à-dire dans un état de stabilité ayant un temps fini d'existence. Au-delà de la courbe spinodale, un domaine d'instabilité mécanique/thermique apparaît où le volume du fluide comprimé de façon isotherme (par exemple) augmenterait : la durée de vie est nulle.

La projection (P,T) de la courbe spinodale présente une propriété importante. Elle est la courbe enveloppe des lignes à volume constant (isochores), entropie constante (courbes isentropiques), enthalpie constante (courbes isenthalpiques). De ce fait, des mesures (P,V,T) réalisées même à des états modérément métastables donnent des indications précieuses sur la forme et la position de la courbe spinodale.

On constate que l'équation d'état utilisée (les autres donnent la même tendance) nous fait prédire un domaine très étendu de métastabilité pour l'eau liquide, avec une tension isotrope limite (force tensile maximale ; pression négative extrême) d'environ -180 MPa à 60°C. Cette prédiction varie d'une équation à l'autre mais l'étendue du domaine est toujours importante, et la forme prédite toujours ré-entrante ("retracing spinodal") lorsque la température baisse (Fig. 9). Ce terme un peu ésotérique de "ré-entrant" signifie que la décroissance monotone de la spinodale s'interrompt, la pente devient négative et la courbe revient vers les pressions positives à basse température.

3.4 L'eau surchauffée surfondue

La forme de la spinodale liquide-vapeur à basse température (domaine doublement métastable) fait l'objet de trois scénarios différents.

- Speedy (1982a) a proposé la "stability-limit conjecture" sur la base de données expérimentales acquises sur l'eau surfondue à pression atmosphérique. Son coefficient de dilatation et sa capacité calorifique isobares (α_P et C_p), sa compressibilité isotherme, augmentent notablement lorsque la surfusion augmente (Fig. 7). Il a attribué ces divergences à l'approche de la spinodale liquide-vapeur à basse température et pression atmosphérique. La pente de la spinodale, constante depuis le point critique, devait donc bien changer de signe pour que la courbe revienne vers la pression atmosphérique. Debenedetti et D'Antonio (1986a) ont démontré, sur des critères thermodynamiques, que ce changement de pente pouvait se faire s'il existait une intersection de la spinodale avec la courbe des densités maximales. C'est ce que montre les isochores dans la projection (T,P) : ils changent de pente à l'approche de la branche ré-entrante de la spinodale (Fig. 10).

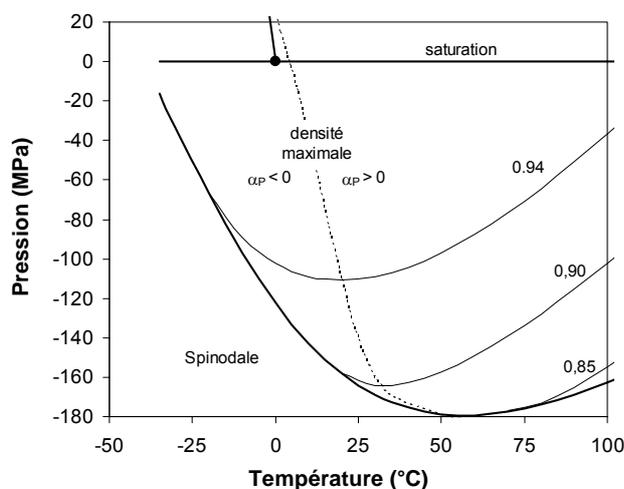


Fig. 10. Spinodale liquide-vapeur et densité maximale ($\alpha_P = 0$) à basse température.

¹ qui est un anglicisme : je devrais écrire germination pour respecter le français plutôt que l'usage ...

Dans ce domaine volumétrique (isochore à deux branches), le coefficient de dilatation isobare (α_P) change forcément de signe de part et d'autre de la densité maximale, de même que la variation d'entropie avec la pression en vertu de la relation de Maxwell :

$$v\alpha_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (7)$$

A gauche de la courbe de dilatation isobare nulle, les variations de densité et d'entropie sont "anormales" (l'"inégalité de Maxwell" devient négative, $dSdV < 0$) : le volume de l'eau surchauffée (et éventuellement surfondue) continue d'augmenter tandis que l'entropie se met à diminuer. L'eau étirée est donc "more ice-like" (Speedy, 1982a), son volume et son entropie se rapprochent de ceux de la glace Ih.

Sur ces bases, Debenedetti et D'Antonio (1986b) ont proposé qu'il pouvait exister à basse température une transition de phase métastable, avec une discontinuité d'entropie et de coefficient de dilatation, mais sans transition de densité. En d'autres termes, la transition du liquide vers le solide serait de 1^{er} ordre en entropie et de 2^{ème} ordre en volume. En suivant cette idée, Sastry *et al.* (1993) ont alors proposé que la partie ré-entrante de la spinodale liquide-vapeur représenterait une espèce de spinodale liquide-solide. En fait, cette branche correspondrait à l'instabilité du liquide vis-à-vis des fluctuations "ice-like" et se connecterait continûment avec la spinodale liquide-vapeur. Le point de connexion serait situé juste au niveau du changement de pente de la spinodale liquide (Fig. 11).

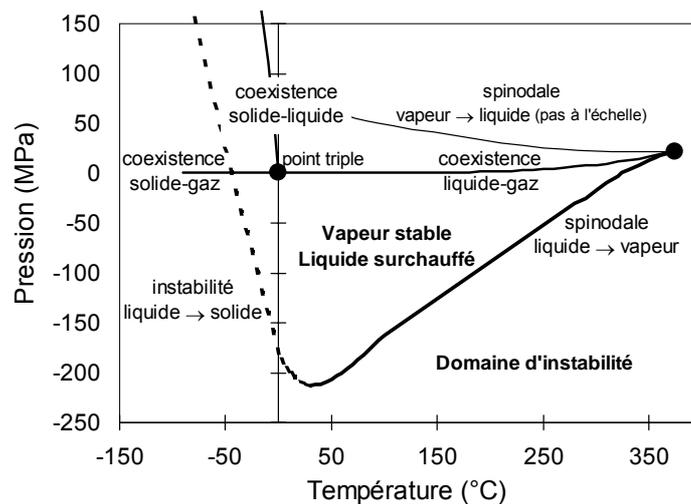


Fig. 11. Binodales et spinodales de l'eau (modifiée de Mercury et Tardy, 2001).

- Poole *et al.* (1992) ont tenté de résoudre la position de la spinodale liquide par simulation moléculaire. Ils ont trouvé une décroissance continue avec la température (pas de comportement ré-entrant). Logiquement, cette décroissance monotone est associée à un changement de signe de la pente de la courbe des densités maximales, de sorte que les isochores continuent de décroître (Fig. 12a). Le comportement expérimental de l'eau liquide surfondue est alors associé à la présence d'un second point critique à basse température et pression positive (-70°C, 140 MPa, Fig. 12a ; -53°C, 100 MPa, Fig. 12b).

Le point critique dont il est ici question est la terminaison de la courbe de coexistence (transition de 1^{er} ordre) entre les glaces amorphes HDA et LDA dont la coexistence est connue expérimentalement (Mishima *et al.*, 1985). Lorsque la température se rapproche du second point critique C', la phase liquide se sépare en deux phases, une de basse densité (LDL) à basse pression, et une autre de haute densité (HDL) lorsque la pression augmente (Fig. 12b). Ce scénario est logiquement appelé "the critical-point scenario".

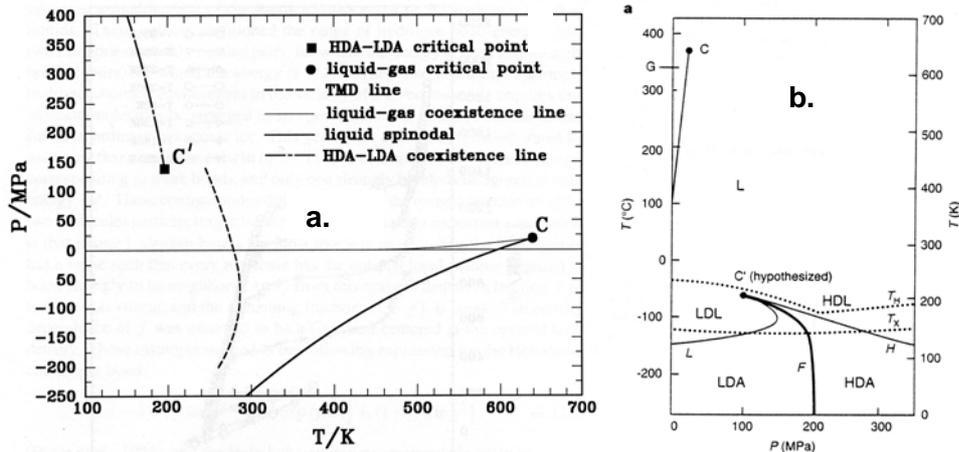


Fig. 12. Diagramme de phase de l'eau par simulation moléculaire (potentiel ST2), a/ Poole *et al.* (1992) ; b/ Mishima et Stanley (1998) dans lequel L et H sont les spinodales des phase HDA et LDA respectivement, F est la binodale correspondante, T_H est la température de nucléation homogène, T_X est la limite expérimentale d'étude de la phase liquide par chauffage d'eau amorphe.

- La troisième proposition est appelée "the singularity-free hypothesis" (Sastry *et al.*, 1996). Elle associe l'absence de forme ré-entrante et de divergences thermodynamiques. Dans ce cadre, toutes les transitions poly-amorphiques dans l'eau liquide qui peuvent exister à basse température sont des phénomènes de relaxation qui ressemblent à des transitions, mais n'en sont pas. En fait, ces auteurs s'appuient sur le modèle dit de percolation (Stanley et Teixeira, 1980). Le comportement anormal de l'eau y est interprété à l'aide d'une statistique d'établissement des liaisons hydrogène, qui assimile la transition de phase à une "coagulation" ("gelation"). L'eau surfondue voit ses liaisons hydrogènes stabilisées par la diminution de température, c'est-à-dire que leur temps de relaxation augmente. De ce fait, le nombre de liaisons intactes augmente (jusqu'à atteindre presque 100% à -40°C), ce qui, du fait qu'elles sont très directionnelles (réseau à symétrie tétraédrique), fait diminuer le nombre de proches voisins qui, alors, se rapproche de 4 (réseau idéal). En fait, l'eau surfondue se comporte alors comme un gel : les fluctuations "ice-like" dominent à basse température.

Un point intéressant de cette discussion est l'existence ou non d'une spinodale liquide-glace. Son existence même est controversée car il ne saurait y avoir de transitions de deuxième ordre entre deux phases condensées lorsque l'une est amorphe et l'autre cristallisée. En effet, l'ordre cristallin empêche que la transition du liquide au solide se fasse continûment en volume, enthalpie ou entropie. D'ailleurs, il n'existe pas d'équation d'état liquide-solide décrivant simultanément le comportement thermodynamique des deux phases et délimitant la zone de convergence où les deux états deviendraient continus.

Sciortino *et al.* (1995) se sont intéressés à l'amorphisation spontanée de minéraux haute pression lors de leur décompression. Cet effet observé expérimentalement (Liu et Ringwood, 1975) a trouvé l'explication thermodynamique suivante (Richet, 1988) : le cristal est surchauffé lors de la décompression dans le domaine de transition vitreuse, il s'amorphise donc spontanément au bout d'un certain temps/degré de surchauffe. Par simulation numérique, Sciortino *et al.* ont évalué le rôle de la tension dans l'amorphisation spontanée des glaces Ih et VIII (entre autres). La glace Ih s'amorphiserait entre -1 GPa à -70°C et -0.4 GPa à 40°C (à peu près, lecture graphique), donc en-dehors du domaine d'existence de l'eau même métastable. Sans que le problème soit vraiment résolu, une pression modérément (pour prévenir la cavitation !) négative semble une bonne candidate pour rendre la glace amorphe plus stable que la glace Ih, rendant alors envisageable l'existence d'une spinodale liquide-solide (amorphe). Malheureusement, les simulations réalisées ne sont pas allées jusque-là et ne semblent pas avoir été reprises, malgré des études sur les

fondements théoriques de ce genre d'approches (e.g. Stillinger *et al.*, 2001 ; Stanley *et al.*, 2002 ; Stillinger et Debenedetti, 2003).

On peut reprendre le problème d'une façon plus simple en calculant le comportement calorifique (donc entropique) de l'eau surfondue. En effet, il existe des liquides pour lesquels le calcul amène à prédire une isentropie liquide-glace bien au-dessus du zéro absolu (Kelvin). Ce paradoxe dit de Kauzmann (Kauzmann, 1948) est généralement résolu en supposant que cette température de surfusion n'est jamais atteinte, le liquide considéré subissant, avant de l'atteindre, une transition vitreuse. Or, la transition liquide-solide amorphe peut être de 2^{ième} ordre : la courbe isentropique pourrait donc être une bonne candidate pour représenter la limite de stabilité liquide-solide. Un calcul élémentaire peut être fait dans un domaine (P,T) avec la formule suivante:

$$\Delta_R S_{P,T} = \Delta_R S_{1\text{BAR},25^\circ\text{C}} + \int_{25^\circ}^T \frac{\Delta_R C_p}{T} dT - \int_1^P \left(\frac{\partial \Delta_R V_{P,T}}{\partial T} \right)_P dP \quad (8)$$

Δ_R : différence sur la propriété considérée entre glace Ih et eau liquide.

Les propriétés adéquates peuvent être calculées pour l'eau liquide avec l'équation d'état IAPWS-95. Pour la glace Ih, ce sont les propriétés extrapolées à 25°C par Mercury *et al.* (2001) qui ont été choisies. En sus, les paramètres de volume de la glace Ih sont supposés constants sur les intervalles (P,T) étudiés avec : $\beta_T = 11 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ (Gow et Williamson, 1972) et : $\alpha_T = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Brill et Tippe, 1967).

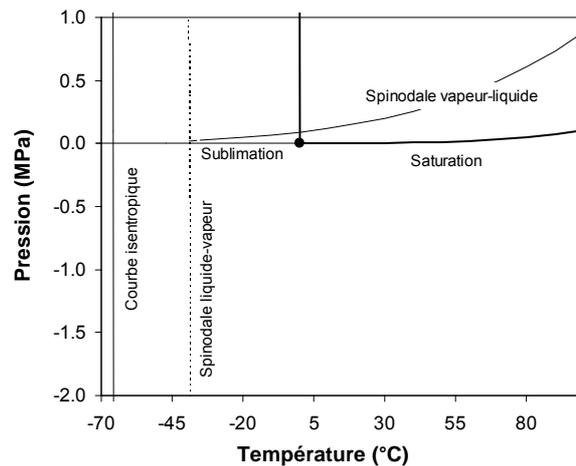


Fig. 13. Courbe isentropique glace Ih - eau liquide.

On remarque (Fig. 13) que les entropies du liquide et de la glace sont égales à -66°C à 1 bar. Cela signifie que juste avant, on devrait avoir une transition vitreuse. Mais la température expérimentale de transition vitreuse de l'eau liquide est très basse (-140°C), tandis que la limite "théorique" de surfusion (nucléation homogène) est plus élevée (-46°C). Un examen attentif permet de constater la conjonction des spinodales liquide-vapeur (liquide surchauffé, venant des pressions négatives) et vapeur-liquide (vapeur sur-saturée, descendant des pressions positives), comme au point critique usuel². Ce point d'intersection est de surcroît commun avec la courbe d'équilibre solide-vapeur, ces convergences se faisant, en sus, au voisinage de la courbe isentropique solide-liquide. Dans ce domaine doublement métastable, l'eau peut geler ou caviter (Speedy, 1982a), et l'approche décrite, bien qu'élémentaire, inclut bien des instabilités vis-à-vis des phases vapeur et glace simultanément. J'essaie actuellement d'affiner un peu ce calcul en réfléchissant aux valeurs de compressibilité et de coefficient de dilatation utilisées pour le calcul d'isentropie. Par

² Sans vouloir rentrer dans trop de détails, je voudrais préciser que les deux courbes spinodales sont extrapolées de -35°C jusqu'à -39.05°C (où se fait l'intersection) car pour une raison qui m'échappe (semble-t-il purement numérique), mon code de calcul ne converge plus en-dessous de -35°C. J'ajoute que l'équation de la courbe de sublimation, par contre, est valide jusqu'à -83°C.

ailleurs, un certain nombre de travaux s'intéressent aux glaces amorphes : on pourrait disposer bientôt de données thermodynamiques

A ce sujet, on peut synthétiser ce qu'on sait des formes existantes ou probables de l'eau en température et pression (Fig. 14).

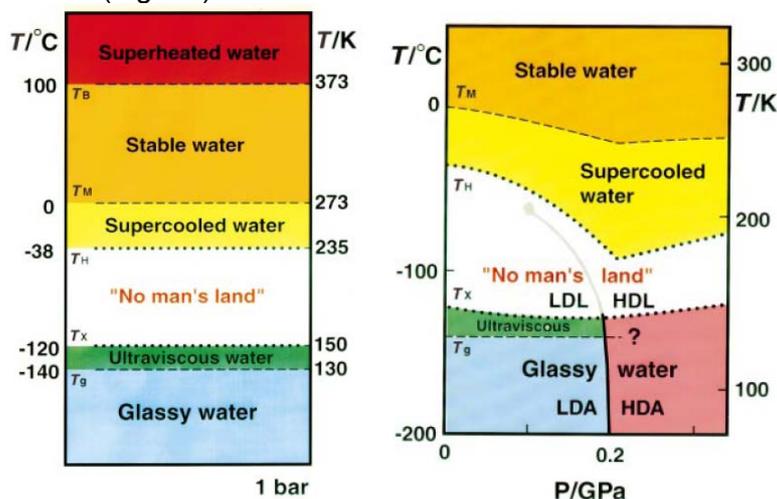


Fig. 14. Formes d'eau, stable et métastables (voir texte), à pression atmosphérique (gauche) et à différentes pressions (droite) (Stanley *et al.*, 2000).

Quand on refroidit depuis la surchauffe, on rencontre (expérimentalement) T_S, la température de saturation, puis T_M celle de congélation, enfin T_H qui est la limite (supposée) de cristallisation homogène. Quand on réchauffe depuis l'eau amorphe, on rencontre T_G la température de transition vitreuse, puis T_X qui est la limite extrême de réchauffement de l'eau ultra-visqueuse au-delà de laquelle les expérimentateurs ne parviennent pas à stabiliser de l'eau liquide. Entre ces deux domaines, personne ne sait ce qu'il se passe, pas même si les phases métastables identifiées à basse température sont en continuité avec l'eau "normale" ou si ce sont des phases différentes (*e.g.* Speedy, 1992 ; Johari *et al.*, 1994 ; Speedy *et al.*, 1996 ; Bellissent-Funel, 1998 ; Smith et Kay, 1999 ; Stanley *et al.*, 2000).

A très basse température, différentes formes d'eau amorphe ont été proposées : on parle de poly-amorphisme. Les glaces amorphes de haute et basse densités ont été identifiées expérimentalement (Mishima *et al.*, 1984). Elles sont dites "High Density Amorphous ice", HDA et "Low Density Amorphous ice", LDA, mais je n'ai pas vraiment compris si ce sont des états vitreux de l'eau ou des glaces mal cristallisées ("collapsed ices") (Mishima et Stanley, 1998). Lorsque la température augmente, divers arguments (Poole *et al.*, 1992 ; Harrington *et al.*, 1997) permettent de postuler l'apparition de deux phases liquides, une de basse densité (LDL pour Low Density Liquid) à basse pression, et une autre de haute densité (HDL, pour High Density Liquid) (Fig. 14). Mais je ne comprends pas très bien si l'abondance du vocabulaire traduit des distinctions conceptuelles ou des réalités physiques.

3.5 Excursus sur le point critique

Le point critique a la particularité d'appartenir à la fois aux deux spinodales et à la binodale. Autrement dit, c'est une limite stable et non métastable de stabilité. Ce sera ainsi le point des spinodales le plus facile à expérimenter. En terme de calcul, cette particularité signifie que les dérivées au deuxième ordre (limite de stabilité) et au troisième ordre (limite stable) de l'énergie interne s'annulent, tandis que les dérivées encore supérieures sont positives :

$$dD = 0 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2} \right)_P = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T = 0 \quad (9a)$$

$$\left(\frac{\partial^3 T}{\partial s^3} \right)_P > 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial v^3} \right)_T < 0 \quad (9b)$$

Il n'existe pas réellement de propriétés macroscopiques associées à (9). Par contre, ces équations signifient que le point critique est le seul endroit de tout l'espace des phases où liquide et vapeur ont les mêmes propriétés, même au 2^{ième} ordre ($\Delta_{\text{liquide-vapeur}}\xi = 0$, ξ les propriétés dérivées de l'énergie interne) (e.g. Debenedetti *et al.*, 1996).

En fait, le domaine supercritique est assez bien délimité (Fig. 15), au moins vis-à-vis du gaz et du liquide (la limite vers la glace VII n'est toujours pas connue ; Lin *et al.*, 2004).

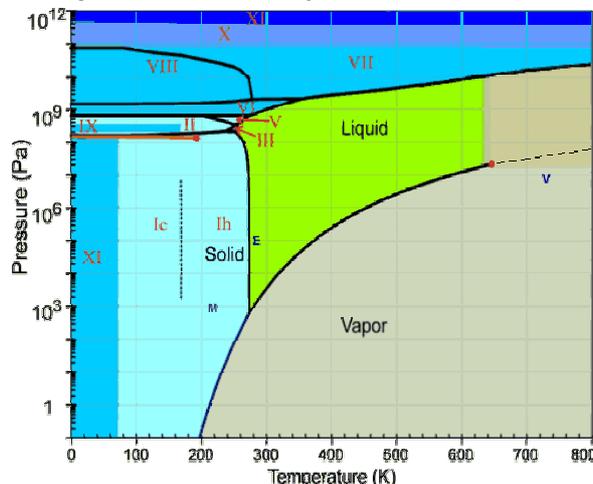


Fig. 15. Diagramme de phase de l'eau incluant les limites du domaine supercritique (en beige) (<http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>).

Concrètement, l'eau supercritique (ou "SCW" pour "supercritical water") représente un mélange liquide-vapeur où les fluctuations de densité sont rapides et importantes, de sorte que statistiquement on n'a jamais ou l'un ou l'autre. C'est un type d'eau qui présente des propriétés tout à fait remarquables, spécialement comme agent chimique pour des réactions redox ou acide-base, soit en synthèse chimique, soit pour la dégradation de substances particulièrement résistantes. C'est aussi un agent corrodant très efficace qui pose, d'ailleurs, des problèmes industriels.

3.6 Limite cinétique et énergie d'activation

J'ai parlé de courbes spinodales jusqu'à présent avec l'idée implicite qu'on pouvait comparer leur position avec les mesures expérimentales. En fait, ce n'est pas tout à fait aussi simple et je vais revenir rapidement sur la notion même de métastabilité, que Kauzmann (1948) attribue à Ostwald.

Un système mécanique est dit en condition métastable lorsque de petits déplacements de ses éléments constitutifs font augmenter son énergie potentielle, tandis qu'un grand déplacement la fait baisser. On peut penser, par exemple, à une bille dans un bol tenu à une certaine hauteur au-dessus d'une table ou glissant le long d'une pente avec des ressauts topographiques (Fig. 16). Par définition donc, le concept de métastabilité inclut l'idée que des états de plus hautes enthalpies libres existent entre les états métastable et stable. On retrouve ici les deux notions-clés d'énergie d'activation et de complexe activé des théories cinétiques. L'état métastable est bien un état transitoire, dont la durée de vie est plus ou moins longue mais finie : la métastabilité est une affaire cinétique.

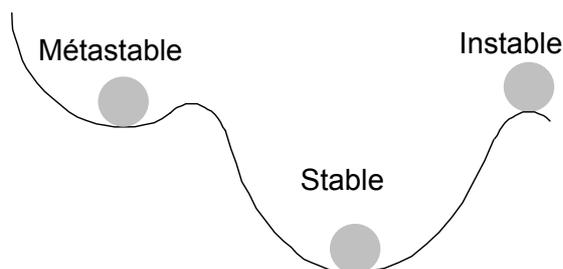


Fig. 16. Schéma de principe de l'état d'un composé/système vis-à-vis du critère de stabilité.

Dans le cas de la surfusion, la cristallisation doit vaincre la barrière de formation d'un *nucleus* cristallin (la température de fusion des petits cristaux est inférieure à celle des grands), puis celle de la croissance cristalline (passage des molécules du liquide au solide). Dans le cas de la surchauffe, les fluctuations de densité dans le liquide permettent l'apparition de bulles de gaz de différentes tailles, *nuclei* pour la formation d'une phase vapeur étendue. Cependant, les plus petites bulles tendent à disparaître du fait du coût élevé de la création d'interface liquide-gaz. Seuls les *nuclei* d'une taille supérieure à une taille critique pourront grossir car l'avantage énergétique de créer un grand volume de la phase la plus stable est supérieur au coût d'enthalpie libre de surface.

Différentes approches théoriques ont été développées pour étudier la nucléation dans les liquides (e.g. Talanquer, 2002 ; Delale *et al.*, 2003). Dans l'approche classique (Classical Nucleation Theory, CNT), la bulle naissante est traitée comme si elle se comportait comme une petite sphère d'eau volumique courbée ("approximation capillaire"). Le coût d'enthalpie libre associé est la somme du gain corollaire à la formation d'un volume $4/3 \cdot \pi R^3$, et du coût de l'interface de surface $4\pi R^2$. Le rayon pour lequel cette somme atteint sa valeur maximale définit la taille séparant les *nuclei* instables de ceux qui pourront croître et permettre la nucléation : on parle de *nucleus* critique et l'enthalpie libre associée est la barrière de nucléation (Fig. 17).

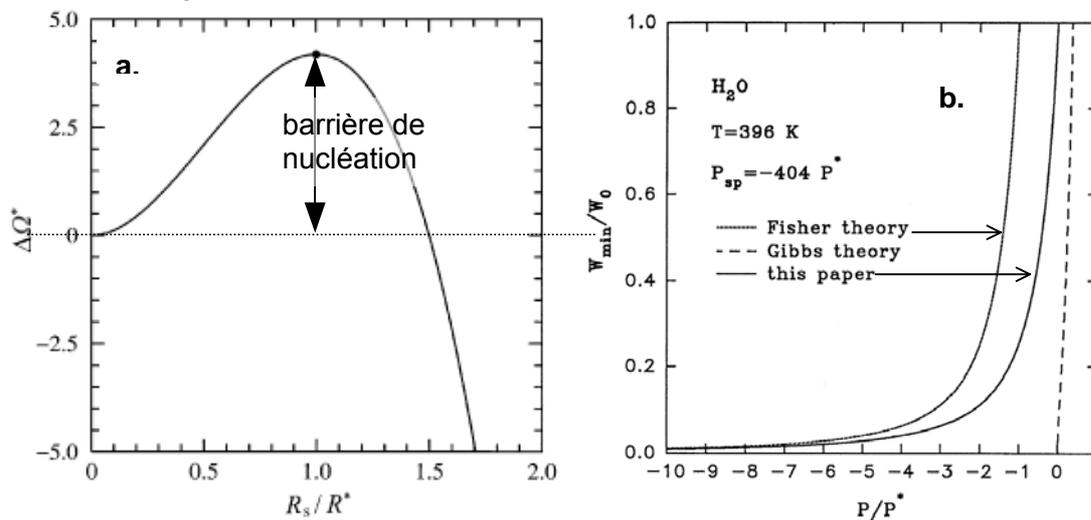


Fig. 17. a/ Energie de nucléation ($\Delta\Omega^*$) en fonction du rayon de la cavité de nucléation (R_S : rayon de la sphère, R^* , rayon critique) (adaptée de Xiao et Heyes, 2002). b/ Barrière de nucléation à 123°C en fonction de la pression ; W^0 est la barrière de nucléation à pression nulle, P^* est la pression de saturation (0.22 MPa), P_{sp} est la pression à la spinodale (adaptée de Kiselev, 1999).

Dans la deuxième approche, par la fonctionnelle de densité, l'enthalpie libre du système dépend de la densité des particules (modélisées par des sphères dures attractives) dans les différentes régions du fluide (Density Functional Theory, DFT). Le gros avantage est ici de pouvoir tenir compte d'une variation de densité au sein même du fluide notamment à l'interface, et donc de supprimer l'approximation d'une interface brutale et nette entre les deux fluides, implicite dans la CNT (Caupin, 2005). Le gros inconvénient est de dépendre d'un potentiel d'attraction de sphères dont on sait qu'aucun ne rend vraiment bien compte des caractéristiques de l'eau liquide.

On notera que lorsqu'on s'approche de la courbe de coexistence, la taille et le travail de formation d'un *nucleus* divergent, et la durée de vie de l'état correspondant devient infiniment long. Par ailleurs, lorsqu'on s'éloigne de la coexistence vers la spinodale, la barrière de nucléation diminue pour s'annuler à la spinodale : la nucléation ne peut plus être empêchée. En fait, la spinodale n'est jamais atteinte car la nucléation est inévitable dès que cette barrière est du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. A cette limite, l'état métastable a une durée de vie extrêmement faible, la nucléation est cinétiquement encouragée, pourrait-on dire. On parle d'ailleurs de limite ou de spinodale cinétique (Fig. 18).

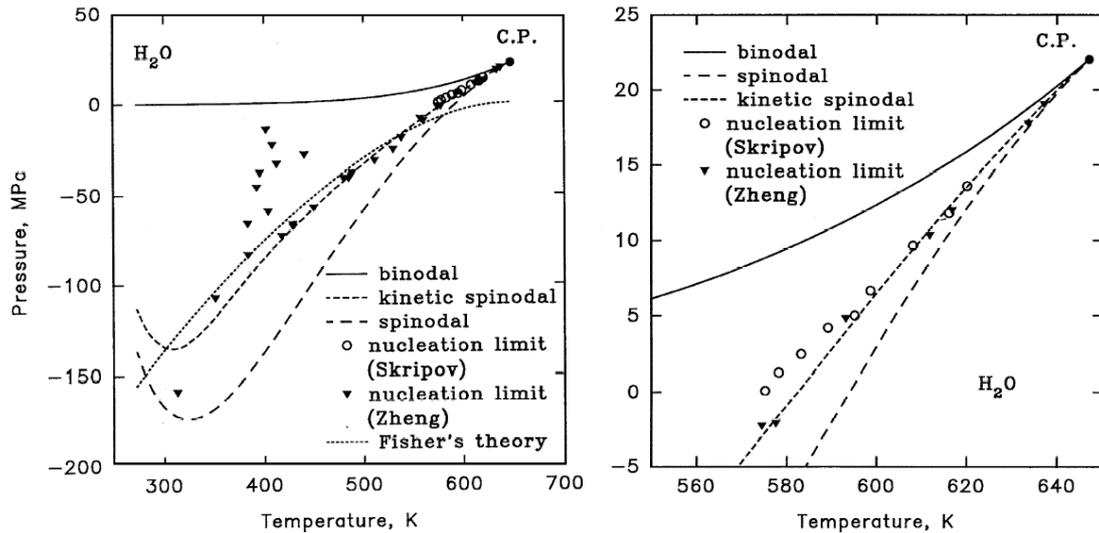


Fig.18. Exemple de limites de stabilité thermodynamique et cinétique pour l'eau liquide (Kiselev, 1999).

3.7 Ecart à la stabilité et cavitation

Lorsqu'une perturbation est suffisamment importante pour dé(méta)stabiliser le système, l'eau surchauffée se vaporise partiellement (en général) pour donner l'assemblage stable, c'est-à-dire la vapeur à la pression de saturation et l'eau résiduelle en équilibre. Sur un système métastable suffisamment grand, on peut montrer qu'il existe une probabilité finie de former des *nuclei* ayant la taille critique, qui vont donc grossir en bulles macroscopiques (Reid, 1983). C'est ce qu'exprime le taux de nucléation de *nuclei* critiques :

$$J = J^0 \cdot \exp\left(\frac{-W^*}{RT}\right) \quad (10)$$

avec J^0 le facteur pré-exponentiel qui dépend de la cinétique de formation des *nuclei* dans le système, c'est-à-dire le produit d'un facteur de fréquence (généralement constant, de l'ordre de 10^{11}sec^{-1} ; Reid, 1983) par la densité moléculaire. W^* est le travail minimum de formation de *nuclei* critiques (le signe - signifie qu'il est pris sur l'extérieur).

Evidemment, plus le liquide est surchauffé, plus la taille du *nucleus* critique est petite, plus la barrière de nucléation est faible, et donc plus la probabilité de rompre le système est forte. Autrement dit, le taux de nucléation d'embryons critiques augmente exponentiellement avec le degré de surchauffe (Fig. 19).

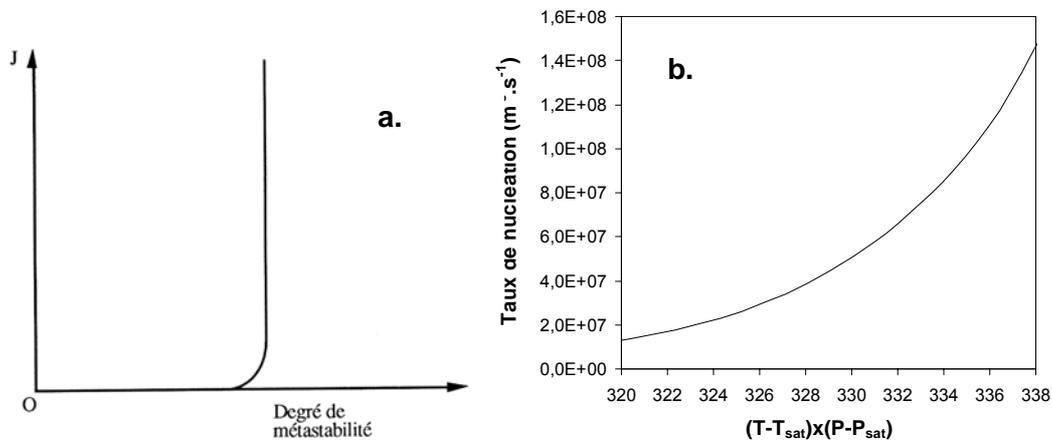


Fig. 19. a/ Allure du taux de nucléation J avec le degré de métastabilité (Papon et Leblond, 1990). b/ Taux mesuré dans une inclusion fluide en fonction de l'éloignement à la saturation (Données de Takahashi *et al.*, 2002).

La dépendance de J sur la température et la pression de l'eau surchauffée est aisément visible dans (10). Ce qui l'est moins, c'est la sensibilité de W^* à la présence d'une surface ou d'impuretés dissoutes ou en suspension dans le liquide. Qualitativement, on comprend bien que la probabilité de former une cavité de taille critique est plus élevée sur une surface rugueuse (surface solide) ou à proximité d'une discontinuité de densité (gaz ou ions dissous et leur couronne de solvatation qui rompent la continuité liquide), que dans le liquide étendu. De ce fait, on distingue la nucléation homogène d'un liquide volumique continu (seules la température et la pression jouent sur W^* et J), de la nucléation hétérogène influencée par la composition hétérogène d'un mélange. Evidemment, on s'attend à ce que le taux de nucléation dans un système hétérogène diverge pour des degrés de métastabilité moins élevés que dans un système homogène. L'activation de la nucléation par des substances "étrangères" au fluide est caractéristique de la nucléation hétérogène, tandis que la nucléation homogène donne les capacités intrinsèques de cohésion du liquide.

Concluons en soulignant que la transition de phase d'une eau métastable n'est pas strictement analogue à une évaporation. Elle appartient en effet à la classe des transitions de phase rapides ("Rapid Phase Transition", RPT ; Reid, 1983), et se traduit par une diminution brutale de pression. Dans ce cas, des bulles de vapeur se forment (Fig. 20) et augmentent le volume de fluide présent dans la zone de basse pression ce qui à pour effet d'augmenter la pression en certains endroits où la bulle de gaz se re-condense violemment en implosant, le tout en quelques micro-secondes. On a des micro-explosions et les chocs créés par l'éclatement des bulles détruisent les parois des organes en contact avec le fluide : on parle de cavitation (Aucher, 1985). Les émissions acoustiques associées à la cavitation ont d'ailleurs été utilisées pour détecter l'embolie dans les végétaux (Milburn et Johnson, 1966 ; Tyree *et al.*, 1986 ; Tyree and Sperry, 1989). On y reviendra au chapitre I (§I.B.2).

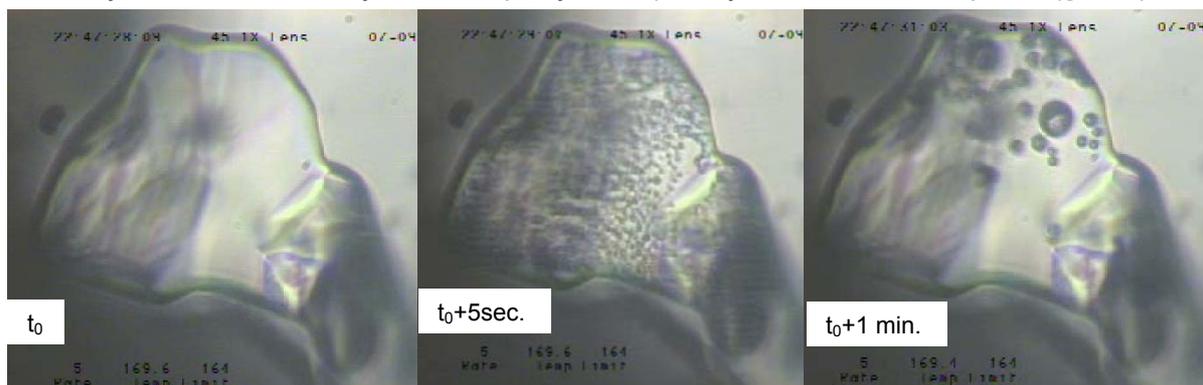


Fig. 20. Cavitation d'une solution aqueuse (4m NaCl) piégée dans une inclusion de quartz d'environ 100 μm de diamètre (<http://www.iem.ac.ru/staff/kiril/>).

La cavitation hydrodynamique (la dépression est créée par effet Bernoulli) a été surtout étudiée à cause de ses conséquences sur l'érosion d'hélices de bateau, de même que la cavitation acoustique (dépression provoquée par un champ acoustique de forte puissance) à cause de son utilisation en sonochimie. Dans ce dernier cas, l'implosion provoque des conditions de températures et pressions extrêmes à l'intérieur de la bulle. Comme de la vapeur du solvant est piégée à chaque oscillation, la concentration d'énergie peut briser des liaisons chimiques et engendrer des radicaux libres (essentiellement OH° et H° dans le cas de l'eau) très réactifs. Ces radicaux peuvent se recombinaison et/ou attaquer des molécules dans la bulle ou dans la phase liquide.

4. Extrapoler l'IAPWS-95, une équation d'état empirique de l'eau

Une équation d'état est une relation algébrique entre pression, température et volume molaire. On distingue les équations simples, valables pour une seule phase, comme le développement du viriel (1) adapté aux gaz réels (si la déviation à l'idéalité n'est pas trop forte), ou les équations cubiques valables pour les équilibres liquide-vapeur, comme celle de van der Waals (van der Waals, 1873). Depuis les années 1930, un effort international

d'envergure, coordonné par ce qui est maintenant l'association internationale pour les propriétés de l'eau et de la vapeur (IAPWS), s'est donné pour objectif de collecter et compléter les mesures expérimentales sur l'eau, et de les exprimer dans une équation d'état la plus précise possible (e.g. voir les rappels historiques dans Sato *et al.*, 1988). Plus généralement, l'IAPWS étudie, sélectionne et propose une série d'équations pour toutes les propriétés de l'eau, dont celles qui ne sont pas calculées par l'équation d'état comme la constante diélectrique ou la viscosité, et les met à la disposition de la communauté (www.iapws.org). Par goût des acronymes, l'équation d'état actuellement recommandée s'appelle IAPWS-95, année de la publication de sa première mouture.

Après un temps de développement d'équations simples adaptées à des domaines assez étroits de température et de pression, des équations empiriques multi-paramètres ont vu le jour. Elles sont très usuellement explicitées en énergie libre d'Helmholtz :

$$f = f(T, \rho) \quad (11a)$$

$$\text{avec } f(T, \rho) = f^0(T, \rho) + f^r(T, \rho) \quad (11b)$$

où f^0 représente la contribution idéale et f^r la contribution résiduelle.

Cette forme fonctionnelle sert de base à l'optimisation de paramètres qui permettent de décrire les données expérimentales retenues. Les équations finales contiennent généralement de 30 à 42 paramètres (Span et Wagner, 1997). Les données retenues pour le calage sont non seulement les triplets (P,V,T) des deux phases, en équilibre mutuel ou dans leur domaine respectif de stabilité, mais aussi toutes leurs propriétés calorifiques mesurables, comme les capacités calorifiques, la vitesse du son, les enthalpies ou énergies internes de transition, les coefficients de Joule-Thompson et de régulation isotherme ("isothermal throttling coefficient", $(\partial H/\partial P)_T$) (Wagner et Pruß, 2002). Le domaine de validité de l'équation se définit à l'intérieur du domaine de ces données de calage. IAPWS-95 est une équation valable de la courbe de fusion jusqu'à 1273 K et 1000 MPa (Wagner et Pruß, 2002).

Du fait de la complexité de leur structure mathématique, les capacités d'extrapolation de telles équations d'état sont réputées très mauvaises. Span et Wagner (1997) ont soigneusement analysé les effets de la forme fonctionnelle sur l'extrapolation (spécialement à haute pression et température), puis ont extrapolé les courbes d'idéalité (censées être d'excellents tests de sensibilité en extrapolation) de différents fluides, dont l'eau liquide. Wagner et Pruß (2002) ont repris la même approche pour tester IAPWS-95, et ont également comparé les propriétés calculées pour les eau surchauffée et surfondue avec les propriétés mesurées (non incluses dans le calage). L'accord est très bon, en particulier les densités et capacités calorifiques mesurées en surfusion à pression atmosphérique sont bien reproduites (0.03 % pour les densités, dans l'erreur analytique pour les Cp). Seules les propriétés de la vapeur sursaturée ne sont pas bien restituées et une équation particulière est préconisée (Wagner et Pruß, 2002). En matière d'extrapolation, IAPWS-95 n'apporte rien de bien nouveau par rapport à l'équation d'état précédente (Haar *et al.*, 1984). Par exemple, Zheng *et al.* (1991) ont transposé leurs densités expérimentales en pression avec cette dernière équation d'état pour trouver la tension limite de -140 MPa à 42°C (spinodale à -157.6 MPa). Les mêmes données traitées avec IAPWS-95 donnent : -149.5 MPa à 42°C (spinodale à -176.4 MPa).

Je calcule donc les propriétés de l'eau métastable par extrapolation d'IAPWS-95. Aucune discontinuité de comportement n'a été remarquée sur aucune propriété, même les plus sensibles comme les premières et deuxièmes dérivées de la surface (P,V,T) (Mercury et Tardy, 2001 ; Mercury *et al.*, 2003). Les courbes isochores, isentropiques ou encore isenthalpiques, sont continues et viennent correctement tangenter la courbe spinodale. Autrement dit, le calcul reste auto-consistant quel que soit le degré de métastabilité. Ce n'est pas, bien sûr, une preuve du sens physique que pourrait avoir les propriétés extrapolées, mais indique seulement l'absence d'aberration algébrique. On peut maintenant, à l'évidence, supposer que les pentes des isochores (par exemple) s'incurvent en domaine métastable, ou alors qu'il n'y existe pas de densité maximale (pas d'isochore à deux pentes). En l'absence

de données expérimentales ces suppositions restent gratuites. J'irai même jusqu'à dire qu'elles sont "plus gratuites" que l'hypothèse de la continuité de comportement de l'eau du domaine stable au domaine métastable. Cette conclusion est d'abord basée sur les résultats expérimentaux d'Alvarenga *et al.* (1993) et leur compatibilité avec les valeurs extrapolées. Elle découle aussi de la considération de deux faits :

- il n'existe pas de discontinuité même de deuxième ordre entre ces deux domaines : on a toujours de l'eau liquide.
- du point de vue micro-physique, le modèle de percolation (Stanley et Teixeira, 1980) permet de considérer que la surchauffe favorise les liaisons à symétrie tétraédrique idéale, comme la surfusion rendait les liaisons plus stables (J. Teixeira, comm. personnelle). Dans les deux cas, cette vision prédit un comportement continu du réseau moléculaire.

Chapitre I.

Plier pour rester stable

Partie A. *Corpus* conceptuel et diverses déductions publiées

1. Courbure, anisobarie et stabilité

Un fait majeur est implicite dans tout le discours précédent, c'est la taille du système en jeu. En effet, les transformations se faisant à pression constante, on considère que les phases au contact sont à la même pression, ce qui signifie, implicitement, qu'elles forment ensemble une interface plane, avec une extension infinie. Pourtant, tous les corps condensés, liquides et solides, ont la capacité de se déformer sous contrainte, c'est-à-dire de subir une compression/traction sans perdre leur cohésion : on peut les courber ou les étirer. Dans une goutte d'eau, par exemple, le liquide pousse sur l'interface (en surpression donc) et la courbe. Dans une bulle d'air formée dans l'eau, le liquide (en dépression) subit la pression de l'air qu'il limite sans rompre (Fig. 21).

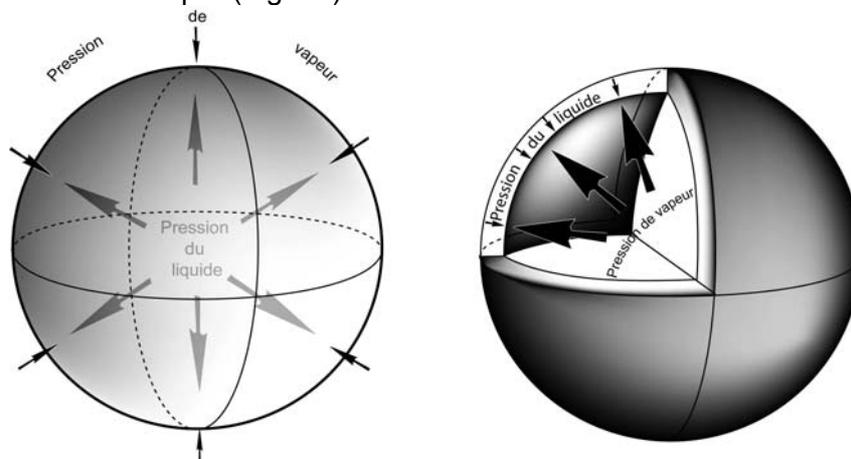


Fig. 21. Relations de pression entre vapeur et liquide dans a/ une goutte pleine d'eau dans l'air ; b/ une bulle de vapeur dans de l'eau liquide (dessins : Y. Missenard, UMR 7072 "Pétrophysique et tectonique des bassins", Cergy-Pontoise).

Il est bien clair que cette propriété de cohérence ne saurait s'appliquer aux gaz, non condensés. De fait, la pression des corps gazeux est directement proportionnelle à la densité de matière, aux corrections de non-idéalité près. La limite ultime de baisse de pression est à la pression nulle car cela correspond au vide, à l'absence de matière. Par contre, pour les corps condensés, la pression nulle n'est pas une barrière et une traction réelle peut être exercée sur un liquide ou un solide, c'est-à-dire lui faire subir une pression négative. Dans le cas des solides, la chose est facile à illustrer, il suffit d'empoigner un carambar par les deux bouts et de tirer jusqu'à le briser dans la zone de tension maximale, c'est-à-dire au centre. Une autre expérience plus sérieuse est couramment faite en métallurgie, c'est la mesure (normalisée d'ailleurs) de la tension de rupture ("tensile strenght") de matériaux métalliques (ISO 6892) ou de fibres de carbone (ISO 10618).

Les liquides, corps condensés, peuvent également être étirés mais les techniques et propriétés en jeu sont d'expérience moins familière. On notera que le cas du liquide étiré, pour être moins connu, n'est jamais que le symétrique du liquide comprimé, bien connu de tous avec les gouttelettes de pluie. Une propriété particulière des liquides courbés est qu'ils n'ont pas la même pression de vapeur saturante qu'au repos, et cette différence est mesurable pour des courbures relativement faibles. On a donc un moyen facile de qualifier l'état d'un liquide courbé, par sa pression de vapeur à l'équilibre.

Dans cette partie, ce sont spécialement les livres de Defay et Prigogine (1951), de Lyklema (1991, 1995, 2000), et d'Adamson et Gast (1997), qui ont été étudiés et utilisés.

1.1 Tension de surface

Sans même parler de courbure, tout corps condensé occupe un volume fini dans un espace donné, délimité par des frontières nettes. C'est même la manifestation la plus immédiate de leur cohérence. La création de la surface des liquides et des solides, coûte une certaine énergie proportionnelle à l'extension de cette surface et le coefficient de proportionnalité est la tension de surface, LE paramètre-clé des études d'interface.

La tension de surface ou superficielle, notée γ ou σ , se définit comme la force qu'il faut appliquer par unité de longueur le long d'une ligne perpendiculaire à la surface d'un corps condensé en équilibre pour provoquer l'extension de cette surface : elle se mesure en newtons par mètre (N.m^{-1}). Cette dernière unité est équivalente à des joules par mètre carré (J.m^{-2}), illustrant bien que la tension superficielle peut être comprise comme le travail exercé par cette force par unité de surface. Comme le système tend à minimiser l'énergie de surface, une bulle ou une goutte a forcément une forme déterminée et reproductible³. Finalement, l'énergie à la surface de séparation entre l'eau et l'air (énergie d'interface) correspond au surplus d'énergie chimique des molécules situées en surface par rapport à leurs homologues de l'intérieur du liquide.

Pour un travail d'extension réversible à pression et température constantes, exercé sur la surface d'un corps pur, on peut aisément déduire l'accroissement associé d'enthalpie libre du système :

$$dG = \gamma dA \quad (12a)$$

avec γ la tension de surface du corps pur et A l'aire de surface.

Le système dont on parle est constitué d'un volume d'eau limité par la surface qui le sépare de l'air. L'énergie totale du système est donc composée par l'enthalpie libre molaire du liquide multipliée du nombre de moles "internes", et de l'enthalpie libre superficielle par unité de surface multipliée de la surface totale. Si on note cette dernière enthalpie libre G^s , on peut écrire :

$$G^s = \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (12b)$$

Comme le processus est réversible, la chaleur qui lui est associée donne l'entropie de surface :

$$dQ = TdS = TS^s dA, \text{ soit } \left(\frac{\partial G^s}{\partial T} \right)_P = -S^s, \text{ ou encore } - \left(\frac{\partial S^s}{\partial A} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A,P} = -s^s \quad (13a)$$

où s^s est l'entropie par unité de surface. De la même façon, on écrit :

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial P} \right)_T = V^s, \text{ ou encore } \left(\frac{\partial V^s}{\partial A} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial P} \right)_{A,T} = v^s \quad (13b)$$

où v^s est le volume superficiel par unité de surface.

Les effets thermiques et de pression correspondent donc au changement d'entropie et de volume molaire (respectivement) lorsqu'une molécule entre dans la zone de surface à partir d'une position "volumique". Comme v^s et s^s sont positifs, la variation de la tension de surface devrait être négative avec la température et positive avec la pression. Logiquement d'après (13), la tension de surface doit s'annuler au point critique et l'expérience confirme cette prédiction (Fig. 22b). La formule recommandée par l'association internationale (IAPWS, 1994) pour l'évolution de la tension de surface en fonction de la température s'écrit :

$$\gamma_{T^\circ} = B \cdot \tau^\mu \cdot (1 + b\tau) \quad (13c)$$

³ Il est d'ailleurs amusant de savoir que la forme sphérique des bulles de savon a longtemps résisté à l'explication mathématique. C'est seulement en 1882 que le mathématicien allemand H.A. Schwarz prouve que parmi toutes les surfaces enfermant un volume donné, la sphère est bien celle qui présente l'aire minimale (source : wikipedia.org).

avec $\tau = 1 - T/T_c$, T = température en Kelvin, T_c la température du point critique (647.096 K), $B = 235.8 \text{ mN.m}^{-1}$, $b = -0.625$, $\mu = 1.256$.

Lorsqu'on s'écarte de l'hypothèse du corps pur, mono-constituant, on définit évidemment :

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial n_i^s} \right)_{A, T, n_j^s} = \mu_i^s \quad (13d)$$

avec μ_i^s le potentiel chimique de surface.

La tension de surface de l'eau liquide avec sa vapeur seule n'est formellement pas équivalente à celle atteinte en contact avec l'atmosphère, mélange gazeux.

Expérimentalement, la variation en température de la tension de surface est bien connue, que ce soit avec sa vapeur seule, ou avec l'atmosphère naturelle (Fig. 22). Les deux types de mesure donnent des résultats indiscernables, de sorte que la tension de surface entre l'eau liquide et sa vapeur est assimilée à celle avec l'atmosphère. On notera quand même que les mesures vis-à-vis de la vapeur saturée correspondent à une pression supérieure à la pression atmosphérique lorsque la température dépasse 100°C.

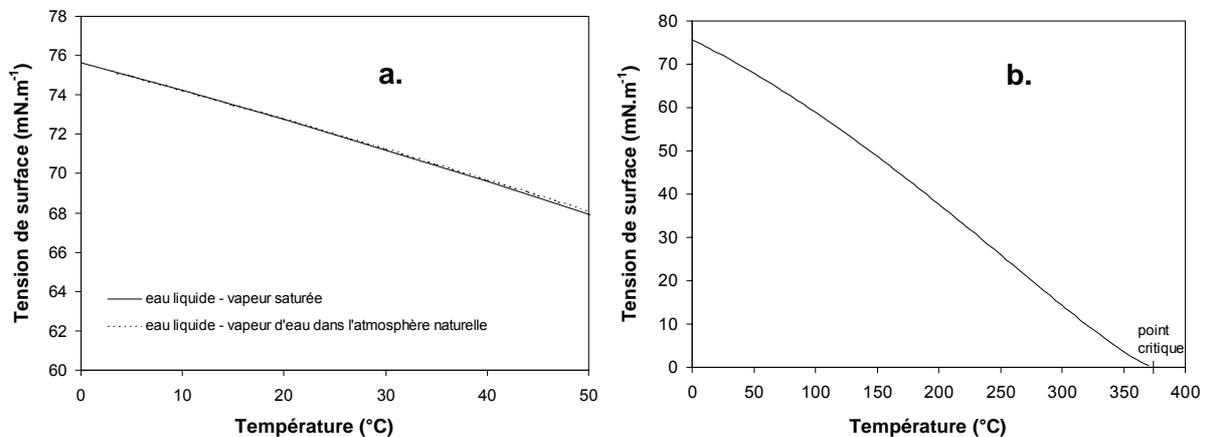


Fig. 22. Mesures de tension de surface de l'eau a/ avec sa vapeur (IAPWS, 1994) ou avec l'atmosphère (Cini *et al.*, 1972) ; et b/ avec sa vapeur saturée du point triple au point critique (IAPWS, 1994).

Je n'ai pas trouvé de données de variation isotherme de la tension de surface avec la pression. Dans l'absolu, une surface liquide ne peut être soumise à une variation de pression sans introduire un second composé dans le système comme un gaz inerte. Or, cela se traduit par un changement de densité dans le gaz, donc une modification de volume de la phase superficielle par adsorption.

La variation de la tension de surface avec la courbure, donc avec à la fois variation des pressions liquide et vapeur et anisobarie croissante du système, peut être approchée en considérant l'interface d'un autre point de vue. Pour une interface plane, on peut démontrer (démonstration complète dans Adamson et Gast, 1997, p. 58-60) :

$$\gamma = \int_{-a}^a (P - p).dx \quad (14)$$

où x est la distance prise perpendiculairement à la surface, a et $-a$ se situent dans les deux phases volumiques, P est la pression volumique égale dans les deux phases (interface plane), p est la pression locale qui varie le long de l'interface.

Cette expression souligne que l'interface est essentiellement une région qui présente une variation rapide de densité, une intuition initialement due à Poisson (1831). Tolman (1949a), examinant la densité de matière au travers d'une interface liquide-vapeur, a proposé que la pression du fluide y touche successivement ses deux spinodales. Venant de la vapeur extérieure, la densité augmente à l'approche de la "face liquide" par attraction jusqu'à sa valeur maximale, fixée par la densité à la spinodale vapeur (vapeur sursaturée). A ce point,

la densité passe brutalement à la valeur de la densité spinodale du liquide. Autrement dit, la densité “traverse” les densités instables (cf. Fig. 9b, p. 27). Un certain nombre de simplifications plus tard, Tolman (1949a) déduit de cela que la tension de surface à une température donnée est égale au produit de la pression spinodale du liquide par une longueur caractéristique, qui est la distance entre la surface de division (“dividing surface” de Gibbs) et la surface où se fait le saut de densité entre les deux phases (“surface of tension” de Young, supposée sans épaisseur). Suivant les mots de Berezin (1998), on peut également dire qu’une interface est une région de densité variable où une pression tensile tangentielle agit d’autant plus qu’on est près de l’interface. Au détour de ce petit *excursus*, il apparaît clairement que la rupture de phase à la spinodale et le long d’une interface partage la même nature physique.

A partir de ces considérations, Tolman (1949b) conclut que la tension de surface elle-même change lorsque la courbure d’une interface devient importante (Fig. 23) :

$$\frac{\gamma}{\gamma^\circ} = \frac{1}{1 + \frac{2\delta}{r}} \quad (15a)$$

avec γ , γ° la tension de surface eau-vapeur pour une interface courbe et plane respectivement, r le rayon de courbure, δ l’épaisseur de la région interfaciale supposée constante et égale à 0.1 nm (Tolman, 1949b).

Melrose (1968) reprit ces développements pour proposer une expression légèrement différente (Fig. 23) :

$$\gamma = \gamma^\circ \cdot \left(1 - \frac{\delta}{r}\right) \quad (15b)$$

où δ est maintenant de l’ordre des distances intermoléculaires dans le liquide, 0.2 à 0.4 nm (Melrose, 1968).

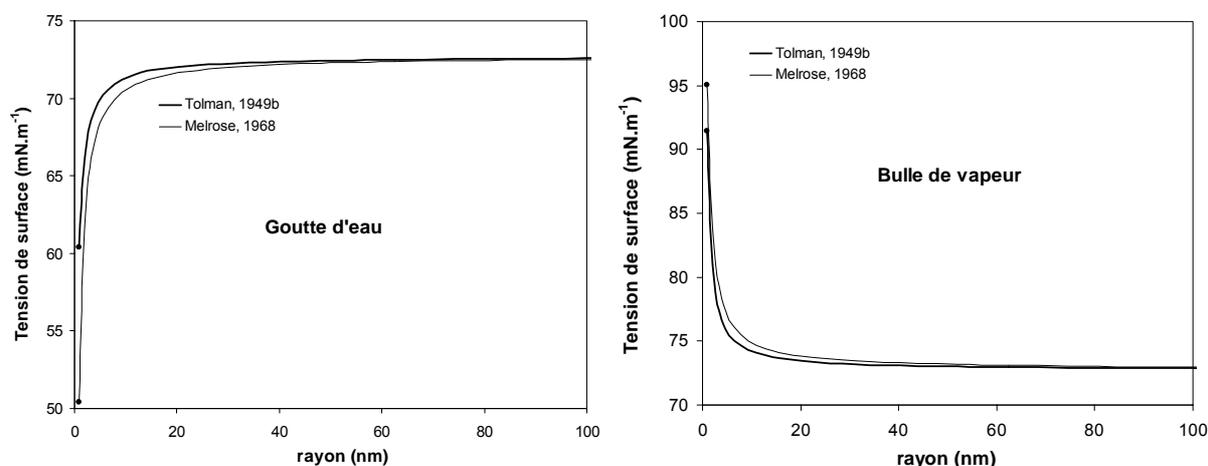


Fig. 23. Tension de surface en fonction de la courbure a/ d’une goutte de liquide dans l’air et b/ d’une bulle de vapeur dans du liquide avec deux formules. δ vaut 0.3 nm dans la formule de Melrose car c’est l’épaisseur d’une couche mono-moléculaire pour l’eau liquide (Hagymassy *et al.*, 1969).

Ces deux formules conduisent à des résultats très proches (Fig. 23) et peuvent être bien sûr discutées (voir certains aspects dans Mercury et Tardy, 2004). Pour ma part, j’utilise la formule de Tolman, le point-clé étant de tenir compte de quelque manière de l’effet de courbure sur la tension de surface. Kiselev et Ely (2001) ont également choisi Tolman (1949b) pour calculer une correction de courbure à la spinodale cinétique, alors placée à pression plus négative que pour une interface plane (Kiselev, 1999 ; cf. Fig. 18).

Ceci dit, il est clair que le calcul de la tension de surface est largement empirique, car même si la formule est basée sur des considérations théoriques approfondies, l’expression choisie n’en est pas directement déduite.

1.2 Loi de Young-Laplace

La courbure d'une interface dépend donc de sa capacité à résister à la rupture, que l'eau soit en surpression (goutte) ou en dépression (bulle) par rapport à l'air ambiant. Dans les deux cas, la surface doit s'étirer sans céder pour "encaisser" la différence de pression.

On peut choisir une goutte d'eau liquide dans l'air (interface convexe vers la "vapeur extérieure") ou une bulle de vapeur dans l'eau (interface concave vers la "vapeur intérieure") et rechercher la différence de pression qui existe entre les deux phases (Fig. 21). C'est la relation de Young-Laplace⁴ qu'on peut retrouver de différentes manières :

$$P_{\text{EAU}} - P_{\text{PHASE VAPEUR}} = \gamma_{\text{eau-vapeur}} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (16)$$

avec γ la tension de surface entre les phases en interaction, r_1 et r_2 les rayons principaux de courbure d'une interface courbe quelconque. Par convention, ces rayons sont comptés positivement lorsque l'interface est convexe (liquide "en goutte" en regardant de l'extérieur), et négativement lorsqu'elle est concave (liquide "en bulle" en regardant de l'intérieur). Cette formule permet, par exemple, de calculer de combien l'eau liquide dans une goutte est en surpression par rapport à son homologue étendu. Dans nos milieux naturels de surface, sa pression sera supérieure à la pression atmosphérique, qui est celle des interfaces planes. Dans le cas de la bulle de vapeur piégée dans du liquide, la pression de l'eau sera inférieure à la pression de la vapeur piégée (Fig. 21). On a donc en (16) une condition d'équilibre mécanique, ce qui signifie que lorsqu'une interface satisfait la courbure ainsi définie, elle est stable vis-à-vis de la différence de pression. Autrement dit, tant que l'interface existe avec cette courbure, le système liquide-vapeur est stable. Le domaine de validité de la loi de Young-Laplace a été expérimentalement vérifié pour l'eau jusqu'à des tailles (négatives, c'est-à-dire sur des interfaces concaves, avec un appareil à forces de surface) de 5 nm par Fisher et Israelachvili (1980) et 2 nm par Christenson (1985).

Pour étudier plus théoriquement le comportement de la tension de surface pour des courbures extrêmes, on peut écrire la relation de Clausius-Clapeyron (5) pour une interface courbe :

$$(S_{\text{VAPEUR}} - S_{\text{LIQUIDE}}) \cdot dT = (V_{\text{VAPEUR}} - V_{\text{LIQUIDE}}) \cdot dP + V_{\text{LIQUIDE}} \cdot \left(\frac{2\gamma}{r} \right)' \quad (17a)$$

$$\text{car } dP_{\text{VAPEUR}} = dP_{\text{LIQUIDE}} + \left(\frac{2\gamma}{r} \right)' \quad (17b)$$

en rappelant que la limite spinodale est atteinte pour $(\partial P / \partial V)_T = 0$, on a :

$$\left(\frac{\partial P_{\text{liquide}}}{\partial V_{\text{liquide}}} \right)_T = - \frac{2 \cdot V_{\text{vapeur}}}{V_{\text{vapeur}} - V_{\text{liquide}}} \cdot \left(\frac{\partial(\gamma/r)}{\partial V_{\text{liquide}}} \right)_T = 0 \quad (17c)$$

$$\text{ou bien : } \left(\frac{\partial(\gamma/r)}{\partial V_{\text{liquide}}} \right)_T = 0 \quad (17d)$$

Gibbs (1928) relevait déjà que lorsque le rayon tend vers 0, le travail de formation des *nuclei* critiques (cf. (10) et §IG.3.5 et IG.3.6) tend aussi vers 0. Cela empêche d'ailleurs que la différence de pression à travers l'interface tende vers l'infini. De ce fait, on peut s'attendre à ce que la tension de surface s'annule à la spinodale, ce que ne prédisent pas les relations (15). Mais comme le souligne Skripov (1974), elles ne sont pas adaptées non plus pour les

⁴ Comme l'ont souligné Defay et Prigogine (1951, p. 6), P.S. Laplace utilise un potentiel attractif des masses dans son approche (Laplace, 1806). La notion purement macroscopique de tension superficielle est de T. Young (1805).

rayons très petits. Il propose en conséquence, pour ces très petits rayons, une dépendance asymptotique de la tension de surface au rayon ($\gamma = c.r$, c une constante) qui permet de satisfaire (17d) et de prédire une tension de surface nulle à la spinodale.

Le problème est d'avoir deux expressions dont les sens de variation lorsque la courbure change sont opposés. Si on veut que le comportement "Tolman" (15) soit continu avec le comportement "Skripov", on doit envisager que $d\gamma/dr$ change de signe et passe par un maximum (minimum) pour une courbure concave (convexe) finie. Cette conclusion un peu vague pourrait être approfondie à partir d'une affirmation de J.J. Thompson et son fils G.P. Thompson qui, d'après Tolman (1949b), dans leur livre "Conduction of electricity through gases" (1928, 3^{ème} éd., vol. I, p. 329), avancent que le paramètre δ intervenant dans (15) peut changer de signe.

1.3 Loi de Kelvin

Cette condition mécanique posée, on doit souligner que les deux phases au contact doivent aussi satisfaire l'équilibre chimique pour exister simultanément :

$$\mu_{\text{EAU}}(P_{\text{EAU}}, T) = \mu_{\text{VAPEUR D'EAU}}(p^{\circ}_{\text{VAPEUR D'EAU}}, T) \quad (18a)$$

L'eau liquide passe d'une pression à l'équilibre avec la pression atmosphérique, mettons 0.1 MPa, à une pression plus (goutte) ou moins (bulle) importante, tandis que la vapeur d'eau de saturation passe d'une valeur p° , saturation à interface plane, à une valeur $p^{\circ'}$, saturation à interface courbe. On écrit :

$$\mu^{\circ}_{\text{EAU}}(P_{\text{EAU}}, T) = \mu^{\circ}_{1,T \text{ EAU LIQUIDE}} + \int_1^P V_{\text{eau}} dP \quad (18b)$$

$$\text{et } \mu_{\text{VAPEUR D'EAU}}(p^{\circ'}_{\text{VAPEUR D'EAU}}, T) = \mu^{\circ}_{\text{VAPEUR D'EAU}} + RT \ln \frac{p^{\circ'}}{p^{\circ}} \quad (18c)$$

A l'équilibre de saturation, les deux enthalpies libres de l'eau et sa vapeur (à p°) sont égales. On parle ici de l'équilibre de saturation dans une atmosphère multi-gaz à 1 bar (par exemple à 25°C, $p^{\circ}_{1\text{BAR}} = 33.1$ mbar alors que $p^{\circ}_{\text{SAT}} = 31.7$ mbar ; Helgeson et Kirkham, 1974). Par ailleurs, en négligeant, comme de juste, la part de non-idéalité sur le rapport des fugacités (coefficient de fugacité différent à $p^{\circ'}$ et p°), on assimile le rapport des fugacités avec celui des pressions partielles. On peut donc écrire :

$$\int_1^P V_{\text{eau}} dP = RT \ln \frac{p^{\circ'}}{p^{\circ}} \quad (18d)$$

Le rapport p/p° définit l'activité de l'eau (a_{EAU} , ou en version anglaise a_w) et donne également l'humidité relative de l'air (HR, en %) :

$$RT \ln \frac{p}{p^{\circ}} = a_{\text{EAU}} = \text{HR}/100 \quad (18e)$$

Une interface courbe n'existe donc que si l'humidité de l'air au contact est sous-saturée, c'est-à-dire un air dont l'HR est inférieure à 100%. Introduire la notion d'activité soulève la question de l'état standard. En effet, l'activité a une définition bien établie depuis Lewis (1913) ($a = RT \ln p/p^{\circ}$), mais qui dépend d'une convention établissant quel est l'état, quelles sont les conditions, pour lesquels $p = p^{\circ}$. Le signe $^{\circ}$ correspond à l'état standard, celui où le composé étudié est qualifié de pur. Dans le cas de l'eau, et comme pour tous les liquides, plusieurs états standards sont possibles. L'un d'entre eux, très courant, s'énonce : "l'eau est pure à 25°C et 1 bar" (ou "à pression atmosphérique"). Dans ce cas, l'eau a une activité de 1, $p = p^{\circ}$ par convention, uniquement à 1 bar (ou à pression atmosphérique) et 25°C : la variation du potentiel chimique avec T et P peut être calculée à volume molaire constant avec $p_{T,P}/p^{\circ}_{1\text{BAR},25^{\circ}\text{C}}$. J'utilise pour ma part une autre convention : "l'eau est pure à toutes pressions". Cette fois, $p = p^{\circ}$ quelque soit (T,P) et la variation de potentiel chimique est calculée à activité unitaire par le produit VdP . Ce choix de convention conduit à calculer la variation de potentiel chimique due à une anisobarie liquide-vapeur, soit à activité de l'eau constante ($V.dP$ variable), soit à pression interne de l'eau constante (activité variable).

Si le volume de l'eau est considéré incompressible, l'intégrale dans (18d) se réduit au produit : $V_{EAU} \cdot (P_{EAU} - P_{ATMOSPHERE})$. On retrouve la différence de pression de (16) lorsque la pression de la phase vapeur est celle de l'atmosphère⁵. On peut ainsi écrire l'équation dite de Kelvin (Thompson, 1870 ; lord Kelvin en 1892) sous sa forme usuelle :

$$\text{en interface sphérique } (r_1 = r_2) : RT \ln \frac{p}{p^\circ} = V_{EAU} \cdot \frac{2 \cdot \gamma_{\text{eau-vapeur d'eau}}}{r} \quad (19a)$$

$$\text{ou cylindrique } (r_2 \rightarrow \infty) : RT \ln \frac{p}{p^\circ} = V_{EAU} \cdot \frac{\gamma_{\text{eau-vapeur d'eau}}}{r} \quad (19b)$$

Les expressions (18) et (19) représentent un moyen simple de calculer l'effet de la courbure de surface sur l'enthalpie libre molaire de n'importe quelle substance. Par ailleurs, pour un équilibre eau liquide-vapeur d'eau, on peut rechercher les triplets (P_{EAU} , P_{VAPEUR} , T) pour lesquels on obtient un équilibre de saturation. Qualitativement, la tension de vapeur d'une goutte ($P_{LIQUIDE} > P_{AIR}$) est supérieure à celle d'une interface plane : elle ne peut donc exister en atmosphère naturelle qu'en présence d'un air sursaturé (nuages ou brouillards ont des sursaturations allant jusqu'à 101-102% à température ambiante ; jusqu'à 150% à haute altitude, au-dessus de 6000 mètres). Comme le fait remarquer Tolman (1949b), la variation respective des pressions du liquide et de la vapeur respectent la condition familière de le Chatelier (1884) sur les changements de pression requis pour maintenir l'équilibre entre phases : "l'augmentation de condensation d'une partie d'un système amène des modifications tendant à diminuer la condensation de la partie altérée".

En tenant compte de la variation de volume de l'eau liquide avec la pression, et de la tension de surface avec la courbure (cf. ci-dessus), on peut tracer quantitativement la dépendance de l'équilibre liquide-vapeur vis-à-vis du rayon d'une bulle par exemple (Fig. 24).

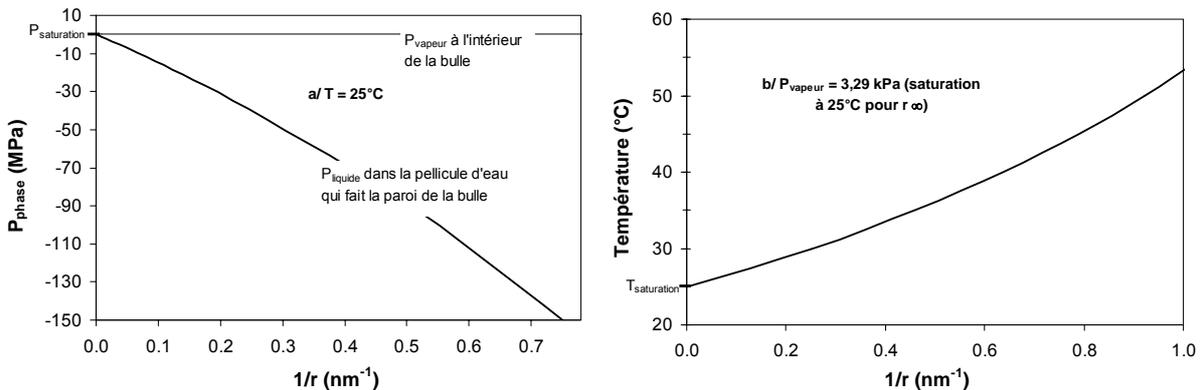


Fig. 24. Variation de température du système et de la pression des phases à l'équilibre avec le rayon du système "bulle". a/ $T = 25^\circ\text{C}$; b/ $p/p^\circ = 0.8$ (modifiée de Skripov, 1974).

L'écart de pression entre les deux phases (Fig. 21a) ne cesse d'augmenter lorsque le rayon de la bulle devient plus petit : la pression de vapeur diminue mais reste bien entendu positive (cf. la proportionnalité densité-pression) tandis que celle de l'eau liquide devient assez vite négative (tension absolue). L'équilibre de potentiel chimique est ainsi réalisé au sein d'un système anisobare. De ce fait, on pourrait ici se demander si la condition de minimisation sur l'enthalpie libre est vraiment bien choisie, puisqu'elle postule l'isobarie du système. Toutefois, à l'équilibre, la différence de pression entre les deux phases est fixée par (19) : les pressions dans le système sont connues *ab ovo*. La minimisation sur G est donc correcte car les pressions dans le système n'évoluent pas de façon indépendante, mais sont elles-mêmes liées par une condition d'équilibre.

⁵ Lorsque la pression de l'eau passe de 1 bar à P , la pression atmosphérique (qui n'est pas toujours de 1 bar exactement ...) change puisque la pression de vapeur passe de p° à p° . On ne tient pas compte ici de cet effet, considéré négligeable.

La pression de vapeur saturante dans une bulle (p°) est inférieure à celle au-dessus d'une interface plane d'eau liquide (p°). On a donc un système anisobare, dispersé, et sous-saturé vis-à-vis de son équivalent "étendu" ($p^{\circ}/p^{\circ} < 1$). Si on regarde l'évolution de la droite de saturation dans un diagramme (P,T) pour des systèmes anisobares, on voit que la courbe spinodale correspond à un rapport p°/p° de 0.28 à 0.37 entre 0° et 100°C (Fig. 25).

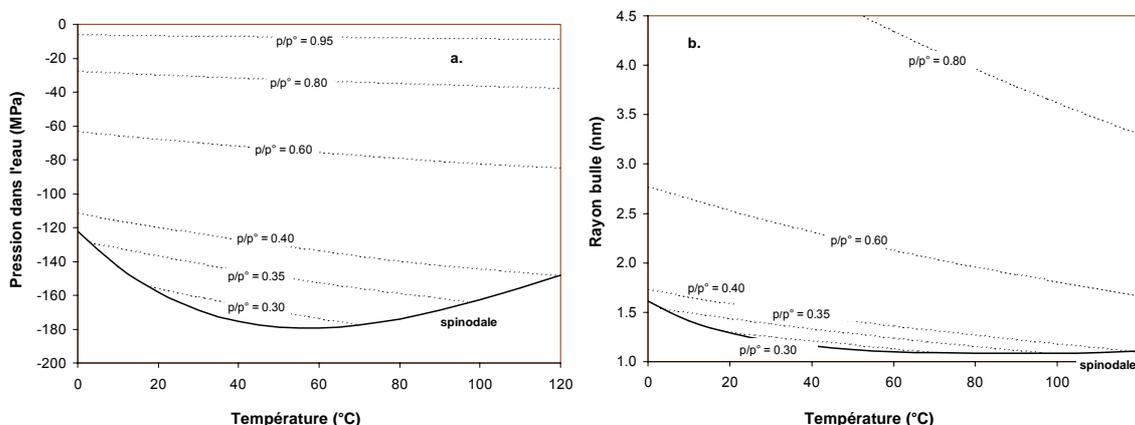


Fig. 25. a/ Décalage des courbes de saturation (P_{LIQUIDE} seulement) avec la diminution de la pression de vapeur. b/ Rayon de bulle correspondant (interface concave).

On comprend que le domaine de stabilité de l'eau liquide puisse s'agrandir singulièrement pour peu qu'elle soit étirée par un mécanisme quelconque. Si la forme de l'interface est stable, l'eau étirée (liquide métastable vis-à-vis de la vapeur) ou comprimée (vapeur métastable vis-à-vis du liquide) devient stable, comme la phase volumique étendue ("eau libre") dans le domaine monophasé classique : la courbure rétablit la stabilité. Ainsi, lorsqu'un liquide courbé, respectant les conditions de Young-Laplace et Kelvin, s'approche des conditions spinodales, on obtient un système stable sur une limite de stabilité (§IG.3.5), c'est-à-dire un système critique dans une configuration anisobare.

1.4 Stabiliser l'interface : la relation de Young-Dupré

Les considérations précédentes sur les gouttes et les bulles nous ont permis de détailler les lois et relations utiles à la considération d'interfaces courbes entre phases. Néanmoins, en ce qui concerne les sciences naturelles, elles peuvent sembler d'application limitée. En effet, d'après (19) par exemple, on voit bien qu'une goutte dans une atmosphère illimitée, ou une bulle dans un volume conséquent de liquide, est instable à température et pression constantes. Par exemple, dans le cas des bulles, les relations précédentes permettent d'expliquer le retard à l'ébullition, mais le décalage ainsi créé restera évidemment limité. On sait bien qu'il faut chauffer un peu au-dessus de 100° pour débiter l'ébullition de l'eau liquide à pression atmosphérique, ... un peu ! Pour le cas de la goutte, si un peu de liquide se vaporise, la goutte décroît, sa tension de vapeur augmente et dépasse la pression ambiante de sorte que la goutte va continuer à se vaporiser. Inversement, si un peu de vapeur condense, la goutte grossit sans plus s'arrêter. Cette instabilité est due essentiellement au fait que l'interface peut varier en taille instantanément sous l'effet des conditions physico-chimiques du milieu sans que rien ne limite ses mouvements sinon son élasticité intrinsèque. Par contre, les systèmes capillaires offrent un cas particulier de contrainte géométrique aux variations de taille d'interface. Ils sont de surcroît de bons analogues des systèmes poreux.

L'observation directe de l'interface eau-air au sommet d'une colonne capillaire⁶ permet de constater qu'elle présente une courbure concave vers l'air (Fig. 26). On a donc là une

⁶ Les concepts sur les interfaces courbes ont été définis à partir des phénomènes capillaires, avec bien plus de chercheurs que Young, Laplace ou Kelvin, dont certains inattendus, comme Léonard de Vinci ou Gauss. Pour une histoire détaillée, consulter l'article "Capillary action" de l'Encyclopaedia Britannica. Une anecdote : le 1^{er} article d'Einstein aux *Annalen der Physik* (1901, Vol 4(3), 513-523) s'intitulait "Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen", c'est-à-dire (à peu près) "Conséquences des phénomènes de capillarité" (source : wikipedia.org).

situation équivalente à la bulle, c'est-à-dire où l'eau est en dépression par rapport à l'air, donc où l'interface liquide est en équilibre avec une pression partielle de vapeur d'eau inférieure à la pression de saturation "à interface plane" ($p^o < p^o$). Les systèmes capillaires sont ainsi caractéristiques de milieux naturels où l'humidité de l'air au contact de l'interface est inférieure à 100% (condition d'équilibre physico-chimique de Kelvin). D'après Young-Laplace, la courbure de l'interface sera d'autant plus forte (rayon du ménisque petit) que cette sous-saturation sera prononcée (Fig. 25b). Cependant, il apparaît une nouvelle condition d'équilibre liée à l'adhésion de l'eau liquide sur le capillaire support, particulièrement claire sur la Fig. 26a.

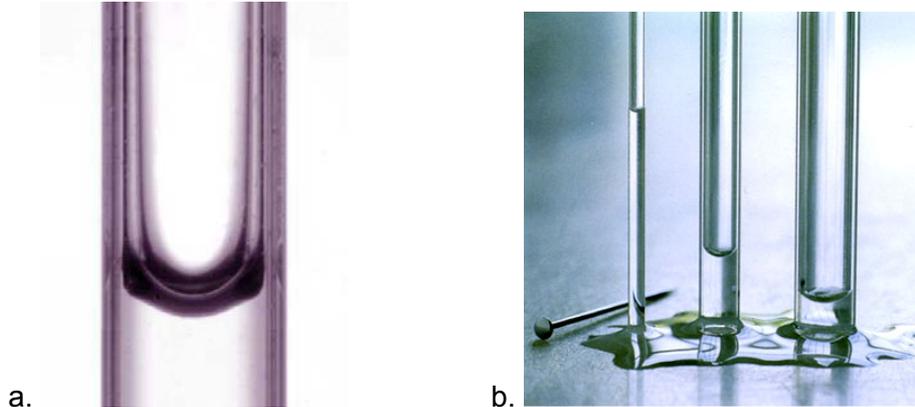


Fig. 26. a/ Ménisque capillaire (http://www.imft.fr/mediatheque/pages/menisque_capillaire_carre.html) et b/ Ascension en capillaires hétérométriques (<http://www.cig.ensmp.fr/~hubert/glu/ZZ/GP0174.htm>).

1.4.1 Tension de surface et angle de contact

On peut écrire (16) pour un cylindre capillaire ($r_2 \rightarrow \infty$) de la façon suivante :

$$\Delta P = P_{\text{LIQUIDE}} - P_{\text{ATMOSPHERE}} = \gamma_{\text{eau-air}} \left(\frac{1}{r_m} \right) \quad (20)$$

où r_m est le rayon du ménisque capillaire.

Mais le ménisque capillaire, contrairement à la goutte ou à la bulle, est raccordé à une paroi solide : il a un appui. Les deux phases condensées au contact étant par essence bien visibles, il est facile de déterminer l'angle de raccordement entre elles (Fig. 27). On n'oubliera évidemment pas qu'elles sont surmontées par l'atmosphère avec l'humidité de laquelle elles peuvent interagir. Cet angle de contact peut ainsi être défini en tenant compte du bilan des tensions de surface des trois interfaces concernées (Fig. 27).

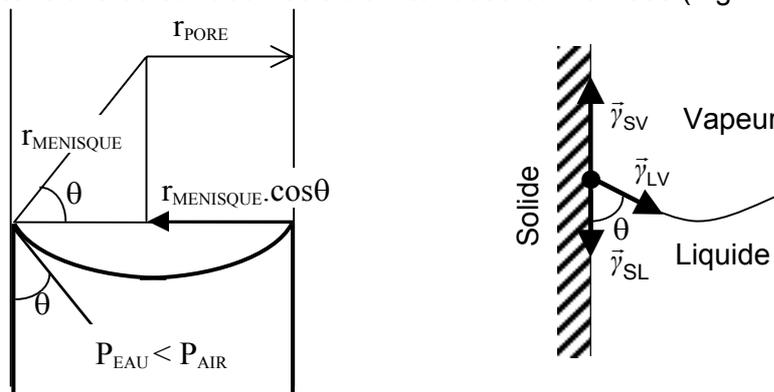


Fig. 27. Schémas de principe du contact solide-liquide-gaz dans un pore capillaire (d'après Mercury et al., 2003).

A l'équilibre, le bilan des forces qui s'exercent au niveau de la ligne triple s'annule :

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G^s}{\Delta A} = 0 \quad (21a)$$

$$\text{avec } \Delta G^s = \Delta A \cdot (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (21b)$$

En projection sur le plan de la surface du solide, on peut donc écrire (21b) sous une forme dite de Young ou de Young-Dupré⁷ :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (21c)$$

$$\text{ou encore : } \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} \quad (21d)$$

On voit que, pour un angle de contact entre 180° et 0°, cette égalité impose :

$$\gamma_{SL} - \gamma_{LV} \leq \gamma_{SV} \leq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (21e)$$

Lorsque $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$, l'angle de contact est nul, et le liquide mouille parfaitement le solide. Les cas de mouillage partiel par le liquide correspondent à des angles entre 0 et 90° ($\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$), tandis qu'un angle supérieur à 90° se forme entre un liquide non mouillant et son support solide, c'est-à-dire que le gaz mouille mieux le solide que n'est capable de le faire le liquide ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$).

Ces distinctions classiques permettent de souligner le rôle de la nature, et du liquide, et de la surface solide, dans les propriétés de mouillage de l'interface. Les surfaces dites de haute énergie (verres, oxydes, métaux, ...) ont une tension de surface solide-air très élevée (d'où leur nom) car elles ont une très forte énergie de cohésion. On comprend bien que cela va faciliter un bon mouillage, pour les valeurs classiques de γ_{SL} . Les surfaces de basse énergie (solides organiques, comme le téflon), et encore mieux les surfaces fonctionnalisées à dessein (verre silanisé), seront difficilement mouillées, surtout avec des liquides à tension de surface élevée comme l'eau liquide.

Cependant, on doit prendre garde qu'il s'agit d'une situation à l'équilibre, c'est-à-dire que la surface solide est à l'équilibre avec un air à une certaine humidité. Un film de mouillage d'une certaine épaisseur prend donc place sur ce solide. En fait, $\gamma_{SV} = \gamma_s - \pi$, γ_s la tension de surface du solide parfaitement sec et π la pression de film à l'équilibre avec la pression partielle de vapeur dans l'air. On montre aisément (Adamson et Gast, 1997, p. 350-351) :

$$\pi = \frac{RT}{A} \int_0^p n \, d \ln p \quad (22a)$$

avec n le nombre de moles adsorbées et A la surface.

Cette différence peut être très importante. Dans le cas de l'eau sur des surfaces d'oxydes métalliques, π est de l'ordre de 300 mN.m⁻² (de Gennes, 1985). Une surface mouillée a une tension de surface solide-air qui diminue, son énergie de cohésion baisse : elle a moins de cohésion pour elle-même que quand elle est sèche.

Ces considérations exposées, on se rend compte que le cas du mouillage exactement parfait doit être assez rare puisque cela correspond à la situation où le travail d'adhésion du film d'adsorption est nul : énergétiquement, le film correspond à la somme des deux phases volumiques en présence. En fait, le cas le plus fréquent d'angle de contact nul correspond à $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$, où l'angle de contact serait négatif. On parle parfois de mouillage plus-que-parfait (Mutaftschiev, 1982). En fait, cet excès de tension de surface est consommé par l'étalement du film sur la surface.

On définit le paramètre d'étalement :

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (22b)$$

Lorsque S est nul, on est en mouillage exactement parfait ; lorsqu'il est positif, le mouillage devient plus-que-parfait, l'étalement maximal devient énergétiquement favorable, et donc il est spontané. de Gennes (1985) explique que l'écart entre ($\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$) et γ_{LV} est consommé par la mise en place d'un film précurseur (on parle de pré-mouillage) en avant du ménisque eau-solide-air. Du coup, le ménisque glisse sans effort (en fait, il minimise même son énergie) sur une surface qu'il "perçoit" liquide, c'est-à-dire égal à lui-même.

⁷ Ecrite sous la forme : $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta = 0$, cette relation a été dérivée qualitativement par T. Young en 1805, puis mise en forme algébrique par A. Dupré en 1869 (Adamson et Gast, 1997, p. 353).

Un point intéressant ici est que le paramètre S varie avec la température. Pour un système donné, il devient positif à une certaine température T_m (T_w en anglais), où se fait une transition de mouillage, analogue à une transition de phase. En fait, on passe d'un régime de mouillage imparfait avec un angle de contact fini à l'équilibre, à un mouillage parfait (angle nul) qui s'associe à un étalement spontané : le ménisque devient mobile. Une bonne question dont je n'ai pas la réponse pour l'instant (personne, semble t'il, ne se l'est posée) est de savoir s'il existe des transitions de mouillage liées à la pression capillaire. Autrement dit, S est-il dépendant de l'humidité relative ? On notera que γ_{LV} varie avec la courbure qui varie avec l'humidité et γ_{SV} varie également avec l'humidité à cause de π . Lorsque l'humidité diminue, γ_{LV} d'un ménisque capillaire augmente tandis que π diminue, c'est-à-dire que γ_{SV} augmente. Leurs variations relatives seraient intéressantes à étudier en s'aidant de données expérimentales, mais au vu des valeurs en jeu, il est possible que, dans certains cas, la diminution d'humidité s'accompagne d'une transition de mouillage qui rendrait le ménisque mobile. Autrement dit, l'assèchement faciliterait le mouillage.

1.4.2 Ascension capillaire et pression interne de l'eau

La loi de Jurin donne la hauteur d'équilibre d'un ménisque quelconque d'une manière simple : la (dé)pression hydrostatique dans la colonne de liquide correspond à la (dé)pression de Laplace liée à la courbure du ménisque. Cela revient à écrire l'égalité des forces capillaires ($\gamma_{LV}dA$) et du travail fourni contre la pesanteur ($-h.g.dm$, g l'accélération de la pesanteur, dm la masse élevée jusqu'à une hauteur h) :

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \quad (23)$$

avec ρ la densité du fluide et r le rayon du ménisque concerné.

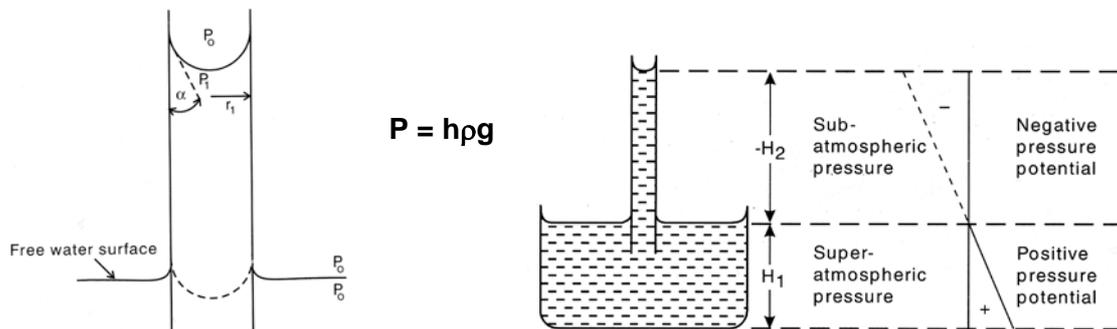


Fig. 28. Ascension capillaire et équilibre hydrostatique (Hillel, 1998 ; la figure de gauche vient de la p. 45, celle de droite de la p. 148). Détail de notation : l'angle de contact est noté ici α et non θ .

C'est une condition d'équilibre hydrostatique qui est ici exprimée (loi de Pascal : "toute variation de pression en un point d'un liquide s'accompagne d'une égale variation de pression en tout point du liquide") lorsque l'eau "capillarisée" est en contact avec un réservoir : $P + h\rho g = \text{constante}$, du haut du capillaire à la base du réservoir. En tout point du système, la pression et la masse d'eau qui le surmonte sont proportionnées⁸ (Pascal, 1663 : "d'où l'on voit que la force nécessaire pour empêcher l'eau de couler par une ouverture est proportionnée à la hauteur de l'eau, et non à sa largeur ; et que la mesure de cette force est toujours le poids qui serait contenu dans une colonne de la hauteur de l'eau ..."). On voit ainsi que la pression capillaire, que j'appelle souvent pression interne, est réellement et complètement une pression hydrostatique.

(23) ne fait apparaître ni la température (sauf, très indirectement, dans la densité du liquide ρ) ni l'humidité. Mais la force motrice d'un mouvement capillaire se déduit d'un bilan énergétique sur les tensions de surface au(x) ménisque(s) concerné(s) et ne peut donc être

⁸ Ainsi, la pression de submersion étant proportionnelle à la profondeur, il s'ensuit qu'un corps immergé subira une force plus grande sur sa face inférieure que sur sa face supérieure, d'où résulte le principe d'Archimède.

étudiée indépendamment de l'humidité ambiante et de la température. Bico (2000), par exemple, a étudié le cas des bigouttes filantes, où deux liquides non miscibles peuvent tirer plus ou moins fort dans des directions opposées, au sein du même capillaire. Également, on remarque que l'ascension capillaire diminue lorsque la température augmente, tous autres paramètres maintenus constants. Surtout, c'est une loi qui suppose implicitement un paramètre d'étalement positif. Les systèmes peu mouillants n'obéissent qu'imparfaitement à cette loi.

1.4.3 Adhésion et angle de contact

Si on veut regarder l'angle de contact d'un peu plus près, on est vite embarrassé pour définir exactement de quoi il s'agit (Fig. 29a). Ce sont trois angles différents qui pourraient être définis. Le premier est l'angle thermodynamique θ qu'on pourrait appeler l'angle intrinsèque (Adamson et Gast, 1997), qui est l'angle obtenu par minimisation d'enthalpie libre pour tout le système. C'est réellement cet angle obéissant à la relation de Young-Dupré qui caractérise l'état d'équilibre du système entier. Sous cet aspect, la relation de Young-Dupré est la troisième loi capillaire, avec Young-Laplace et Kelvin. Néanmoins, un calcul de minimisation précis et fiable est mathématiquement compliqué par la représentation, nécessaire à cette échelle, de la surface méniscale plus ou moins déformée de surcroît. Seuls les cas à courbure constante ont été traités : cas sphérique, axisymétrique (e.g. Orr *et al.*, 1975 ; Gao, 1997) et nodoïdal⁹ (e.g. Kralchevsky et Denkov, 2001). C'est la géométrie des surfaces qui limitent une approche pleinement quantitative.

Le second est l'angle microscopique θ_0 existant au raccord exact entre le liquide et l'arête solide recouverte d'un film d'adsorption. A cette échelle, les forces d'interaction de courte portée sont actives et rendent l'angle microscopique différent de l'angle thermodynamique (Ruckenstein, 2002). Deux situations différentes sont possibles par rapport à l'angle thermodynamique θ (Fig. 29b et c). Premier cas, le liquide non mouillant où $\theta_0 > \theta$, le raccord se fait avec une forme caractéristique d'une répulsion de courte distance. Second cas, le liquide mouillant où θ_0 est probablement inférieur ou égal à θ , surtout si on considère que le solide est lui-même mouillé par un film précurseur (cf. par exemple : White, 1977 ; Renk *et al.*, 1978 ; Adamson et Zebib, 1980).

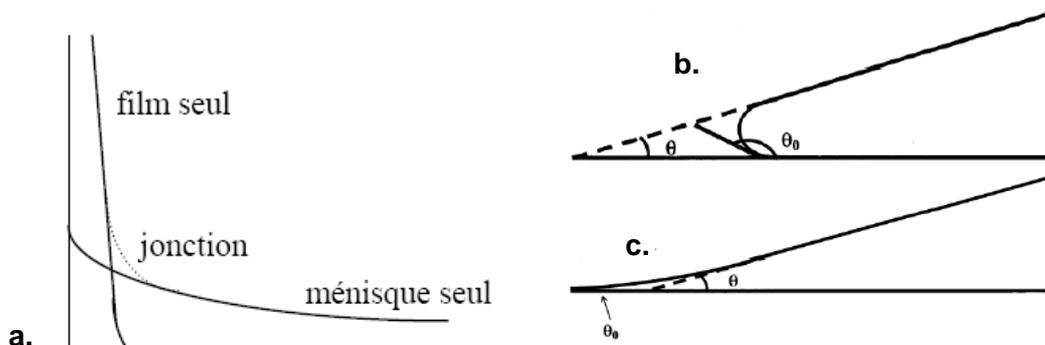


Fig. 29. Schéma de principe d'un raccord méniscal : a. d'après Adamson et Zebib, 1980 ; b. liquide non mouillant ; c. liquide mouillant, deux cas proposés par Ruckenstein (2002).

Le troisième angle qu'on peut définir est simplement l'angle déterminé expérimentalement, angle apparent du fait des limites des méthodes elles-mêmes, mesures comme protocoles de traitement (Adamson et Gast, 1997, tout le début du chapitre X).

Les considérations sur l'angle de contact, et son rapport à l'adhésion avec le support, supposent que l'on soit à l'intérieur du tube et non pas à son extrémité. Hillel (1998) a proposé le dessin suivant (Fig. 30) pour illustrer la possibilité de générer le mouvement perpétuel grâce à la capillarité. Dans un capillaire à surface mouillante, une colonne capillaire se forme en respectant les trois lois capillaires, donc se développe sur une hauteur

⁹ un nodoïde est une surface de révolution d'une courbe de Delaunay d'excentricité -1 (hyperbole). Elles sont les seules surfaces de révolution à courbure moyenne constante, dont la sphère constitue un cas limite (source : <http://www.mathcurve.com/courbes2d/delaunay/delaunay.shtml>).

“de Jurin”. L’expérience consiste à étêter brutalement le tube de sorte que sa nouvelle hauteur soit inférieure à la précédente hauteur de la colonne capillaire. Rien n’étant changé, l’eau doit déborder du tube, couler jusqu’au réservoir et permettre la ré-alimentation du tube qui commençait à se vider. Ce raisonnement suppose que l’angle de contact n’évolue pas entre sa valeur à l’intérieur du tube et celle à l’embouchure, ce qui n’est pas le cas.

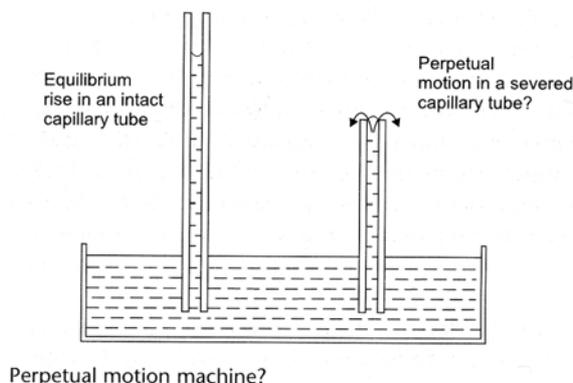


Fig. 30. Débordement (théorique) d’un tube plus court que la hauteur de Jurin (Hillel, 1998, p. 47).

En effet, dans le cas de structures anguleuses, l’angle de contact peut se situer sur toute une gamme qui dépend de l’angle d’équilibre θ du liquide sur le solide et de l’angle géométrique φ de la structure : c’est la canthotaxie (Fig. 31).

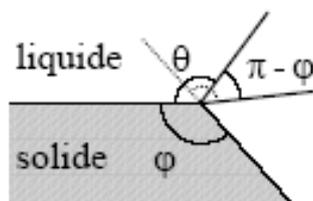


Figure 31. Canthotaxie sur un solide anguleux (Bico, 2000, p. 27).

La plage des angles accessibles (par rapport à la verticale) est alors donnée par $\pi - \varphi$. C’est ce même effet qui explique que l’on peut “sur-remplir” un verre d’eau. En arrivant en bout de tube, le ménisque capillaire ajuste sa courbure de manière à équilibrer les pressions de Young-Laplace en jouant sur l’angle de contact avec la paroi.

1.4.4 Rayon du ménisque et rayon du pore

Ces débats sur l’angle de contact du ménisque avec la paroi en ouvre un second, tout aussi délicat : quelle est la taille du pore ? L’équation de Kelvin peut-elle prédire des tailles de pore et dans quelle gamme ? En effet, on peut aisément exprimer le rayon du ménisque capillaire dans (20) par rapport au rayon du pore suivant l’expression : $r_{\text{PORE}} = r_{\text{M}} \cdot \cos\theta$, θ l’angle de contact thermodynamique (Fig. 27). Mais la discussion précédente pose la question de la présence des films d’adsorption (et de leur épaisseur), co-existants avec le ménisque au niveau du raccord. Par exemple, Fisher (1982) donne une limite de validité de l’équation de Kelvin pour l’eau jusqu’à des tailles de 5 nm ($1/r = 0.2$), à cause de la taille des films d’adsorption par rapport au ménisque lui-même.

Une approche simple consiste à additionner la taille du ménisque avec celle des deux films qui limitent le pore. C’est l’équation de Young-Laplace avec déplacement (“shifted Young-Laplace equation”) (Philip, 1977 ; Tuller *et al.*, 1999). Il est cependant certain que physiquement la situation n’est pas du tout celle-là puisque le film d’adsorption n’existe qu’au contact et en avant du ménisque. Une version plus élégante, l’équation de Young-Laplace enrichie (“augmented Young-Laplace equation”), consiste à calculer, tout le long de la courbure méniscale, les parts respectives de potentiel chimique liées à la capillarité et à l’adsorption (Philip, 1977). Le calcul exact nécessite de décrire la géométrie de la surface (à nouveau), ce qui n’est possible que dans des cas simples (*e.g.* Philip, 1978 et §I.A.1-4-3).

Un calcul approché (Mercury et Tardy, 2004), tenant compte des rayons de ménisque prédit par Kelvin, des épaisseurs de film prédites par la pression de disjonction (chapitre III), et de la taille de la zone de transition du ménisque au film (Adamson et Zebib, 1980), a donné des valeurs assez compatibles avec les données expérimentales obtenues par appareil à forces de surface et avec des résultats de simulations numériques.

1.4.5 Adhésion-cohésion

Au bilan, un ménisque capillaire est donc bien une illustration de la cohésion du liquide, c'est-à-dire de l'attraction inter-moléculaire. La capacité de l'eau à s'étirer sur une certaine distance, explique que dans des capillaires suffisamment fins pour le permettre, l'eau préfère monter en perdant de la pression interne, plutôt que s'évaporer. Les deux stratégies, évaporation et "capillarisation", sont d'ailleurs destinées à rétablir l'équilibre eau liquide-vapeur d'eau dans un système sous-saturé : l'évaporation enrichit l'air en vapeur pour augmenter p et le faire converger vers p° , et la "capillarisation" fait baisser P_{LIQUIDE} pour que p soit p° (p°).

Bien que l'eau soit étirée sous un ménisque et ait donc une pression inférieure à la saturation, la cavitation ne se produit pas car le rayon des bulles à former serait inférieur au rayon du capillaire. La pression à l'intérieur serait ainsi supérieure à la pression atmosphérique, donc très supérieure à la pression de saturation d'une interface plane (cf. les observations de Tas *et al.*, 2003). On voit donc que si le ménisque obéit à la condition d'équilibre mécanique de Young-Laplace tout en vérifiant la condition d'équilibre physico-chimique de Kelvin, le système est à l'équilibre de saturation (interface courbe).

Cependant, ce schéma de pensée suppose que le ménisque soit au repos, donc ait minimisé les tensions de surface de telle sorte que tout mouvement soit coûteux ou neutre en variation d'énergie : le ménisque n'a alors aucune raison de bouger. Il est à l'équilibre de Young-Dupré qui se fait sur le raccord ménisque-solide : c'est donc une condition d'adhésion qui doit être pleinement remplie pour que le système capillaire soit stable.

2. Milieux poreux naturels et analogue capillaire

Le décor physique de la capillarité maintenant planté à l'échelle d'un pore, on peut évidemment se demander en quel lieu naturel il pourrait bien se mettre en place. Le premier exemple, et le plus cité, est celui de la montée de sève dans les arbres. On assimile le système conducteur de l'arbre à une série de capillaires continus de la base de l'arbre, où se fait l'absorption d'eau, jusqu'à la surface des feuilles où l'eau s'évapore, contrôlée par l'ouverture des stomates et le fait que l'atmosphère est généralement sous-saturée en eau (Fig. 32). La sève brute circule dans l'aubier, dans des vaisseaux (r_{moyen} : 200 μm) et trachéides (r_{moyen} = 10 μm) constituant le xylème, jusqu'à la surface de la feuille constitué d'un maillage pecto-cellulosique (r_{moyen} : 2-4 nm) et de fentes à ouverture variable, les stomates (r_{max} : 2-15 μm).

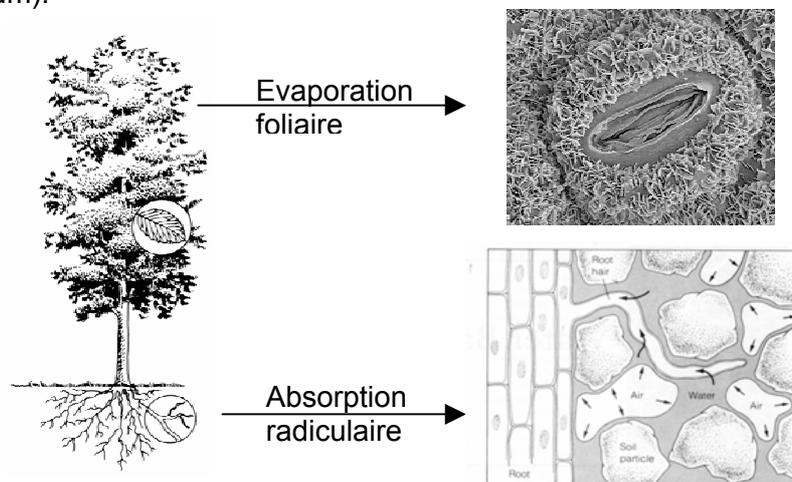


Fig. 32. Deux temps-clé de la montée de sève (Cochard, 2005).

Le xylème est constitué de cellules mortes, il s'agit de simples tuyaux de transfert. Le moteur de l'ascension capillaire est l'humidité atmosphérique au niveau des stomates qui en mettant l'eau liquide à l'intérieur sous tension, permet "d'aspirer" l'eau depuis les racines : la sève est tirée par le haut (Cruiziat et Tyree, 1990). Rappelons que certains arbres comme les séquoias peuvent atteindre 110 mètres de hauteur, ce qui traduit une tension d'au moins 1 MPa ($P_{EAU} = -1$ MPa). On pourrait objecter que la sève est poussée par le bas et non tirée du haut. Il est vrai que certaines plantes peuvent générer des poussées radiculaires, mais qui sont très faiblement positives, de sorte que l'eau est en général partout sous tension (sauf quand la transpiration est très faible), même dans les racines (Cruiziat et Tyree, 1990). Cette poussée peut d'ailleurs ne pas avoir lieu, comme dans les conifères. Le rôle de la pression osmotique peut également être invoqué dans les mouvements de sève. Mais la sève brute est une solution diluée (1/100 de l'eau de mer en moyenne) fabriquée dans les racines à partir des produits d'absorption radiculaire, eau et solutés, et il n'existe aucun dispositif semi-perméable dans le xylème. Des mesures de tension de sève ont donné des valeurs entre -1 et -3 MPa pour les espèces tempérées, -6 MPa pour les méditerranéennes et jusqu'à -8 MPa pour certaines espèces résistantes ("creosote bush", Scholander *et al.*, 1965)¹⁰.

Cette théorie dite de tension-cohésion est établie depuis le XIX^{ème} siècle (Dixon et Joly, 1894 ; Askenasy, 1895), avec une objection majeure : la taille du xylème excède largement la taille méniscale définie par Young-Laplace. La sève sous tension n'est donc pas stabilisée, elle est bien métastable, et des bulles critiques doivent apparaître statistiquement au bout d'un certain temps, rompant la continuité capillaire, donc le transport (embolie). Comment un système de transport de l'eau peut-il fonctionner pendant des dizaines ou centaines d'années s'il est constamment menacé ? Une première réponse réside dans l'anatomie du système conducteur. En fait, les vaisseaux sont constitués d'éléments similaires posés les uns sur les autres. Le contact, la continuité, sont assurés par l'ajustement régulier de ces éléments. Le point-clé est qu'au niveau de ces jonctions et sur les parois des vaisseaux, il existe des pores dits de ponctuation, sorte de petits tamis dont le diamètre est de l'ordre de la centaine de nm (Fig. 33), une taille obéissant à la condition de Young-Laplace pour une tension de 1.3 MPa. Bien qu'ils freinent l'écoulement, ces pores de ponctuations permettent de stabiliser un peu l'eau en plaçant très régulièrement des ménisques obéissant à la condition d'équilibre mécanique.

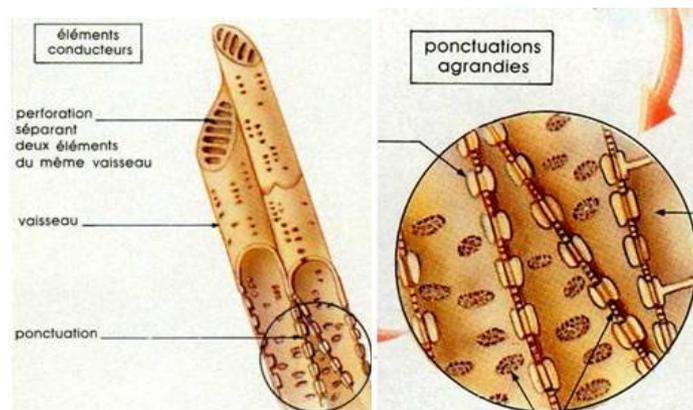


Fig. 33. Anatomie du système conducteur des arbres, vaisseau et ponctuation (Cochard, 2005).

Cette théorie a fait l'objet d'études expérimentales très poussées et particulièrement ingénieuses (cf. §I.B.2, sonométrie) qui ont toutes confirmé sa validité, le moteur capillaire d'ascension, la métastabilité de la sève, l'existence de phénomènes d'embolie, et de processus de réparation. Les différentes espèces de végétaux présentent des anatomies différentes interprétables en terme de compromis entre capacité de transport (gros vaisseaux) et résistance à l'embolie (ponctuations). C'est un domaine de recherche toujours très actif et intéressant.

¹⁰ Pour l'anecdote, Smith (1991) a mis en évidence que les ventouses des pieuvres génèrent une succion différentielle importante avec l'eau ambiante, - 0.1 MPa pour certaines espèces.

Le milieu poreux superficiel constitué par l'arrangement tri-dimensionnel de la matrice solide du sol est bien plus complexe qu'un système anatomique, qui peut être plus ou moins contourné et complexe mais globalement s'apparente au tuyau. Dans le sol, les pores à une profondeur donnée sont souvent de tailles très différentes et leur continuité en z toujours douteuse. Pourtant l'analogie capillaire a été rapidement utilisée, assez qualitativement avec Buckingham (1907) puis de façon plus quantitative dès Richards (1928), chaque classe de taille de pores étant représentée par un tube capillaire de rayon moyen. Cela permet de tenir compte des spécificités à l'écoulement liées aux forces de rétention capillaires. C'est d'ailleurs sur un modèle capillaire que la loi de Darcy a été appliquée à l'écoulement superficiel (Richards, 1928, 1931).

Concrètement, des techniques expérimentales permettent de mesurer la distribution de taille de pores, comme la porosimétrie à intrusion de mercure (PIM) ou les analyses d'adsorption de gaz inertes comme l'azote ou l'argon. D'autres mesures donnent les valeurs de rétention capillaire en fonction de la quantité d'eau présente dans le volume poral.

2.1 L'humidité des sols

Lorsqu'un matériau granulaire fin est mis en contact avec un réservoir d'eau (liquide mouillant), on voit une imbibition porale se produire par capillarité, mais pas forcément d'écoulement se créer. Typiquement, lorsqu'on humidifie une éponge avant de nettoyer une table. Il y a donc bien de l'eau liquide à l'intérieur des pores, le matériau peut être éloigné du réservoir et suspendu en l'air, l'eau porale résiste à la gravité. De la même façon, lorsqu'on s'assied sur un sol humide, les vêtements en contact avec le sol peuvent se mouiller alors qu'un trou dans le sol ne permet pas de voir l'eau couler.

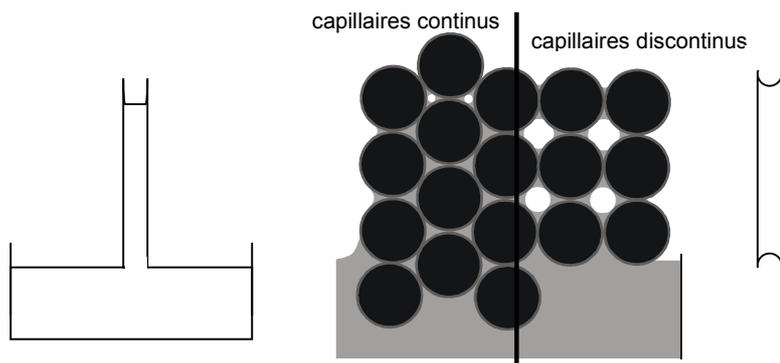


Fig. 34. A gauche, un schéma qui pourrait être celui de la frange capillaire. A droite, celui, plus général, d'une capillarité discontinue au sein d'une zone non saturée en eau : $\theta < f$, θ la teneur en eau, f la porosité (modifiée de Mercury et Tardy, 2001).

On parle ainsi d'eau pendulaire, ou d'eau suspendue et l'analogie est représenté par un tube capillaire rempli mais "cerné" par l'air : l'eau du sol (comme celle de l'éponge) est rarement en continuité capillaire avec le réservoir (la nappe aquifère, par exemple), mais les forces capillaires définies par l'humidité de l'air du sol retiennent l'eau suffisamment pour qu'elle échappe à l'attraction gravitaire (Fig. 34). Deux conséquences importantes quoique bien connues sont ici soulignées. D'abord, l'eau capillaire des sols se situe dans des pores fins où elle peut s'étirer de sorte à adhérer au sol (adhésion-cohésion). Deuxième chose, l'eau est capillaire car elle est plus stable que l'eau libre dans les conditions ambiantes. Cela signifie que le potentiel chimique imposé dans le système par l'air du sol (contrôlé par des phénomènes extérieurs) est celui d'un air sous-saturé en vapeur d'eau. Si une pluie survient, une partie de l'apport d'eau peut être chassée par gravité (percolation), tandis qu'une autre augmente l'humidité locale et remplit de nouvelles tailles de pores (rétention).

Le capillaire n'est donc pas seulement adapté pour représenter le volume fini d'un pore donné. Il exprime aussi que les forces capillaires peuvent y agir, en fonction de la température et de l'humidité locale du sol, pour retenir ou libérer l'eau liquide. Ayant mesuré le spectre de fréquence de taille de pores dans un sol donné, on peut le représenter par une

suite de capillaires de tailles correspondantes dans une espèce de flûte de Pan (Fig. 35), souvent dénommée “the bundle of cylindrical capillaries” ou BCC (e.g. Iwata *et al.*, 1995).

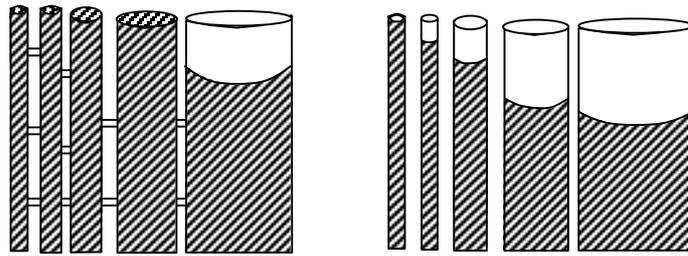


Fig. 35. Deux représentations du BCC, capillaires connectés et non connectés.

Bien sûr l’approximation cylindrique ne tient pas compte de la complexité d’un milieu poreux réel, et l’indépendance de chacun ou même la connexion simple et directe des capillaires voisins, est très discutable. En représentant un réseau de capillaires non connectés, on insiste sur l’hétérogénéité du milieu, et donc sur la création de sous-systèmes plus ou moins isolés. Le réseau connecté souligne la continuité du milieu et donc les possibilités d’échanges, notamment diffusifs, entre les capillaires, mais aussi entre l’eau capillaire et l’eau de percolation.

Par ailleurs, un capillaire cylindrique est soit vide, soit plein, car le ménisque ne peut s’accrocher qu’entre les parois du cylindre. Si on considère un capillaire carré, on va pouvoir réaliser des ménisques entre chaque coin du carré et de ce fait faire des ascensions capillaires différentes entre les coins et le centre du capillaire (Fig. 36).

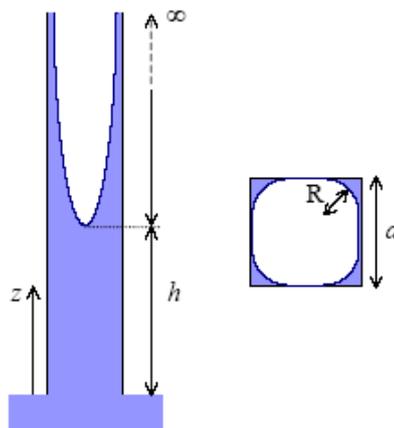


Fig. 36. Colonne et langues capillaires dans un tube carré (Bico, 2000, p. 169). Noter que la photo de la Fig. 26a (p. 47) est prise dans un capillaire carré.

On voit également que ce modèle permet d’avoir de l’eau capillaire jusqu’à des tailles méniscales très petites, et cela sans que la granulométrie du milieu doive diminuer drastiquement. Pour mémoire, il existe des versions plus élaborées/élégantes du capillaire carré, basées sur une répartition fractale des tailles, en 2D sur une base carrée (tapis de Sierpinsky) ou l’équivalent 3D cubique (éponge de Menger) (Fig. 37).

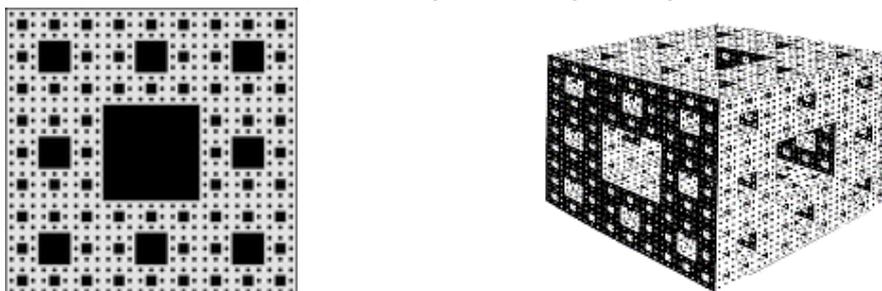


Fig. 37. Réseau capillaire fractal : tapis de Sierpinsky à gauche, éponge de Menger à droite (source : wikipedia.org).

L'analogie capillaire se justifie aussi en terme de forces de rétention. Plus la rétention est forte, plus le ménisque est petit, plus la pression sous le ménisque est inférieure à la pression de l'air, plus l'eau est sous tension. L'eau est donc à la fois fortement tenue et dans un "espace thermodynamique" différent de l'eau libre. Bien qu'elle soit stable (si les conditions de Young-Laplace et Kelvin sont remplies simultanément), ses propriétés sont celles de la phase étendue métastable.

Le dernier point à souligner ici est que dans "humidité du sol", "eau pendulaire", "eau immobile", "eau matricielle", "eau de rétention", tous termes désignant implicitement l'eau capillaire ci-dessus, il y a aussi les films d'adsorption. En fait, à côté de l'air du sol, l'eau se répartit à la surface des grains solides et aussi se collecte à leur jonction sous forme de micro-quantités d'eau capillaire *sensu stricto*. Le milieu étant à l'équilibre, l'ensemble de cette eau est globalement retenue dans le sol, sans qu'il soit vraiment possible de les distinguer. Comme on le verra plus en détail dans le chapitre III, l'eau capillaire et de film ne sont néanmoins pas sous les mêmes champs de force. L'eau capillaire procède de l'adhésion sur les parois et de la cohésion méniscale de ses molécules, mais la relation (P,V,T) qui lien ses propriétés est celle de l'eau liquide : ce sont les interactions liquide-liquide qui règlent son comportement. L'eau d'adsorption subit les forces de surface, directionnelles, qui ajoutent une composante solide-liquide et rendent les relations (P,V,T) usuelles caduques : ce n'est pas une eau dont les propriétés puissent être calculées par l'équation d'état.

Il reste que le potentiel matriciel Ψ (ΔP de Young-Laplace), comme ses méthodes de mesures, associent forcément les deux (e.g. Buckingham, 1907).

2.2 Courbes $\Psi-\theta$ et volume d'eau capillaire

A ce stade, on en vient à penser que l'eau capillaire est un acteur de l'évolution des systèmes sous-saturés en eau. Cependant, la bonne question est de se demander si elle tient une autre place que celle du "pot de fleur" au vu des tailles méniscales en jeu (par exemple, Fig. 25, p. 46) puisque : (i) les rayons indiqués par Young-Laplace seront difficilement atteints dans un système poral "classique", c'est-à-dire hors argiles ou zéolithes ; (ii) les volumes d'eau associés, s'ils sont en rapport avec la taille des ménisques, seront très faibles et donc l'impact des variations géochimiques sur un système étendu sera négligeable, pour ne pas dire imperceptible.

La première objection peut être discutée à l'aide du capillaire carré (Figs 26a et 36). A basse pression de vapeur d'eau, les coins du tube présentent des ménisques qui peuvent grossir et même envahir tout le tube lorsque l'humidité augmente (voir les schémas très clairs de Tuller *et al.*, 1999, pour un carré ou un triangle). La seconde objection est plus difficile à traiter car elle nécessite de sortir d'un pore et d'essayer d'obtenir le volume d'eau capillaire à l'échelle d'un grand système. Fort heureusement, les pédologues ont développé de longue date la relation entre pression capillaire et teneur en eau, avec des méthodes de mesure associées. Le principe de base (e.g. Buckingham, 1907) est de mesurer la teneur en eau puis de déterminer le potentiel capillaire correspondant. Par exemple, Buckingham travaillait avec des colonnes de sol contenues dans des cylindres métalliques et mesurait soigneusement la teneur en eau à différentes hauteurs. La pression capillaire était connue par l'élévation au-dessus du réservoir où la mesure de teneur en eau était faite. Depuis cette époque, un certain nombre de capteurs directs de la pression capillaire ont été développés : bougie poreuse, psychromètre, capteur à dissipation de chaleur, presse à membrane (dite aussi "cocotte à pF"), ..., pour le laboratoire ou le terrain (*cf.* Hillel, 1998 ou Scanlon *et al.*, 2002, pour des revues des méthodes). On a pu ainsi acquérir des quantités considérables de données, sur toutes les plages de succion en traçant la relation expérimentale $\Psi-\theta$ pour tous les types de sols. Cette relation dépend de la distribution granulométrique des sols considérés, avec l'idée parfaitement logique que les tailles du grain et du pore étant liées, les textures les plus fines favoriseront les capillarités les plus élevées (e.g. Bruand et Prost, 1987 ; Fig. 38).

En fait, le point-clé de ces études réside dans l'étendue des capacités capillaires. La pente plus ou moins forte des graphiques ci-dessous (Fig. 38) montrent bien que tout n'est pas également possible, et qu'une minéralogie favorable est nécessaire à l'apparition de phénomènes capillaires. Un sol sableux se vide très rapidement, et son contenu en eau se restreint très vite à l'adsorption sur la surface disponible ($\theta = 3-5\%$). Un sol argileux est plus efficace pour la rétention. Dans certains cas favorables, la quasi-totalité de l'eau porale peut rester liée au sol jusqu'à des succions de -100 MPa (Tessier *et al.*, 1992).

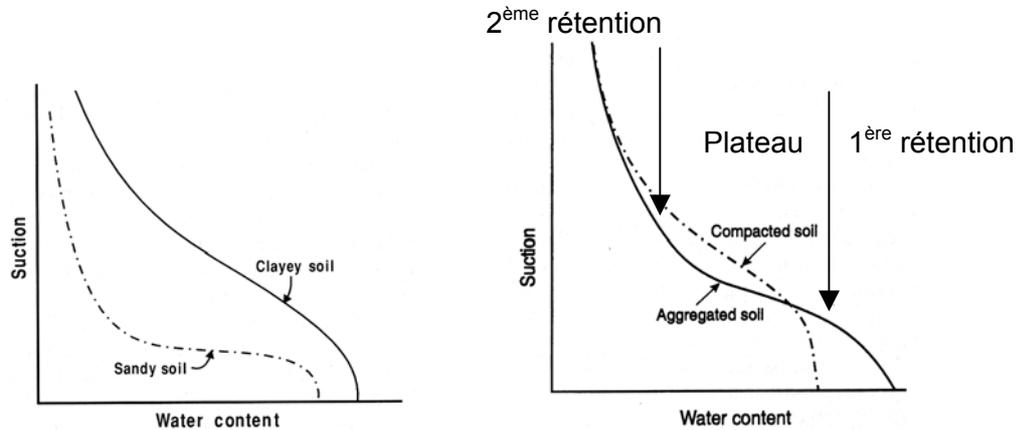


Fig. 38. Effet de la texture (gauche) et de la structure (droite) des sols sur leur capacité de rétention (Hillel, 1998 ; p. 157).

Ces courbes caractéristiques sont généralement exploitées dans le régime de première rétention (Fig. 38, droite) pour des succions faibles correspondantes aux gammes de succion des plantes : capacité au champ, point de flétrissement, font varier l'intérêt des pédologues entre 0.03 et -1.5 MPa de potentiel de succion. Entre autres caractéristiques, ces modèles classiques incluent une teneur en eau irréductible dite résiduelle lorsque la succion devient forte. Le régime de deuxième rétention, au-delà du plateau où la succion varie peu pour de fortes variations de contenu en eau, a fait l'objet de modélisations adaptées (e.g. Ross *et al.*, 1991 ; Rossi et Nimmo, 1994), basées sur des mesures acquises en laboratoire sur échantillons naturels (e.g. Campbell et Shiozawa, 1992). Le point principal consiste à fixer une valeur de succion finie (dite Ψ_D) pour laquelle la teneur en eau est nulle. Mathématiquement, cela permet d'éviter l'écueil classique où la succion tend vers l'infini lorsque la teneur en eau tend vers la teneur résiduelle. Physiquement, comme Ψ_D est fixé à -1 GPa, on pourrait arguer qu'il permet de distinguer la quantité d'eau disponible pour l'interaction chimique et l'écoulement d'avec une teneur en eau uniquement liée à l'hydroxylation et/ou l'hydratation de surface des minéraux.

A l'aide de ces modèles "fortes succions", on peut ainsi aisément calculer les volumes d'eau associés à des succions croissantes jusqu'à Ψ_D . L'existence d'eau capillaire étant forcément limitée par la courbe spinodale, on peut décider que les volumes "capillaires" sont au maximum associés à la différence de teneur en eau entre le début de la deuxième rétention et $\psi \approx -200$ MPa (succion spinodale). En prenant des sols-types, on trouve de cette façon des volumes plutôt importants, variant entre 34 litres par m^3 de sol pour un limon silteux type Salkum et 8 $l.m^{-3}$ de sol pour un sable type L (Pettenati, 2006 ; en particulier, les hypothèses et modes de calculs y sont détaillés).

Ces volumes sont *a priori* surprenants car ils sont, d'après Young-Laplace, associés à des tailles de pores extrêmement petites, nanométriques. On peut ainsi se demander si l'eau capillaire est dans les sols dans un état stable, c'est-à-dire vérifiant simultanément les conditions de Kelvin, de Young-Laplace et Young-Dupré.

2.3 Stable ou métastable ?

Le moteur de la baisse de pression dans l'eau des sols est l'humidité relative de l'air au contact. Cela est évident puisqu'en zone non saturée, en-dehors de la frange capillaire (hauteur métrique, Ronen *et al.*, 2000), la condensation capillaire se met en place et/ou

persiste en rapport avec l'humidité de l'air du sol. La courbe de distribution de l'humidité capillaire (Capillary Moisture Distribution Curve, CMDC) l'illustre bien (Fig. 39). Cependant, dans ce schéma, toute l'eau disponible dans les sols est censée être en contact hydraulique continu avec le niveau piézométrique.

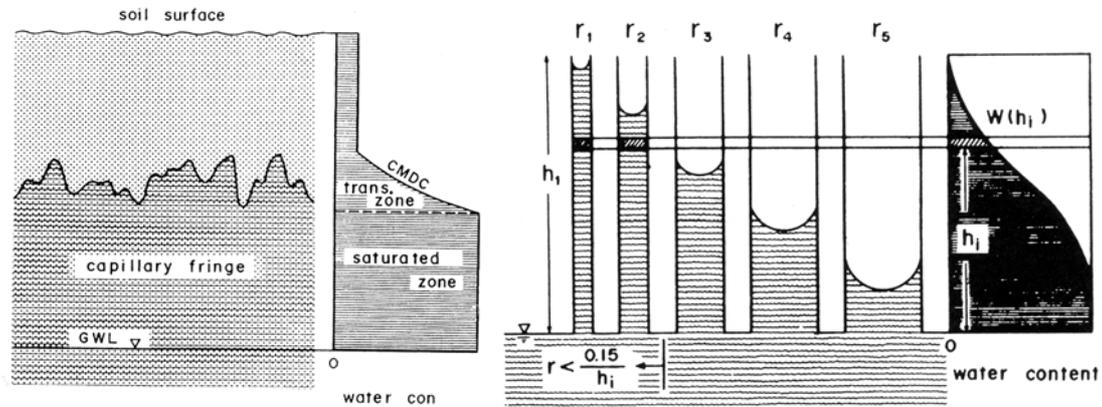


Fig. 39. Frange capillaire et teneur en eau avec la profondeur à la surface du sol (gauche) et modèle capillaire (capillaires hétérométriques) associé (droite) (Iwata *et al.*, 1995 ; p. 238-239).

Cette hypothèse implicite est d'ailleurs à la base de la représentation classique du potentiel matriciel (Fig. 40). Le potentiel capillaire y est censé varier en fonction de l'altitude au-dessus de la surface piézométrique, comme si l'eau était en continuité capillaire avec la nappe.

Il convient d'introduire ici un concept propre à la science des sols, le potentiel total de l'eau du sol, qui définit sa tendance à se déplacer d'un point de plus haut potentiel à un autre de plus bas potentiel. Autrement dit, le mouvement de l'eau dans le sol résulte d'un déséquilibre sur l'ensemble des forces subies entre deux points du système. Dans le cas simple d'une colonne d'eau pure, deux effets sont actifs : la gravitation, qui pousse tous les corps à descendre le plus bas possible, et la pression interne qui résulte de la cohésion du fluide et du poids de la colonne d'eau supportée. Si le niveau de référence est défini à la surface piézométrique, tout enfoncement en-dessous fait diminuer le potentiel gravitationnel d' $h\rho g$ (on est sous la référence), mais augmenter la pression interne (la colonne supportée augmente) : la somme des deux est constante, le système est à l'équilibre hydrostatique et respecte la loi de Pascal. On peut donc tracer (Fig. 40) en tous points le potentiel total constant et l'évolution simultanée des potentiels capillaire (écart à l'interface plane, ascension) et gravitationnel (écart à la hauteur de référence). En reportant des données de terrain de la littérature dans ce graphique générique, on constate souvent un écart à l'équilibre hydrostatatique.

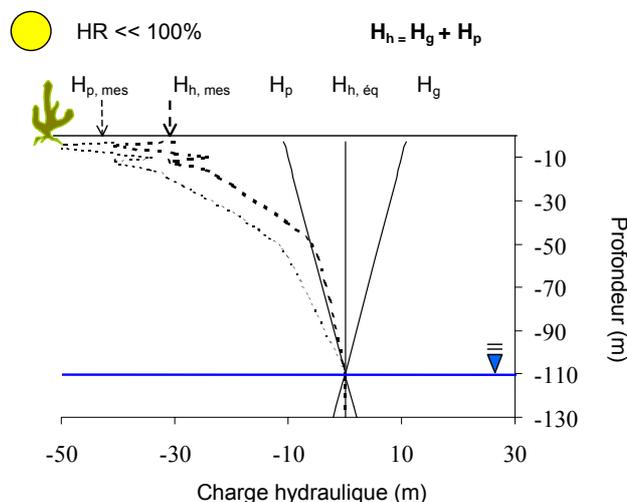


Fig. 40. Potentiels capillaire, de submersion (H_p) et gravitationnel (H_g) en fonction de la profondeur, tracés avec des données de la littérature (Pettenati, 2006).

L'écart entre les données et le tracé théorique en fonction de l'altitude ($h_{pg} = 2\gamma/r$) peut avoir deux explications. L'eau peut être métastable vis-à-vis de la hauteur d'ascension (loi de Jurin) et le potentiel est trop faible pour une hauteur donnée. Cela signifie que l'eau est métastable vis-à-vis de la condition de Young-Laplace. Deuxième hypothèse, plus simple, l'eau n'est pas en continuité hydraulique avec la nappe, et son potentiel dépend de l'humidité relative (HR) "locale" de l'air du sol. Cette dernière solution est bien sûr la plus réaliste, on voit mal comment la continuité capillaire pourrait être conservée dans un milieu poral hétérogène, sur des hauteurs de zone non saturée pouvant atteindre la centaine de mètres.

La représentation capillaire a donc ses limites et surtout ses dangers, notamment quand on veut se faire une image juste de la répartition concrète et pratique de l'eau des sols. Je défends une vision discontinue "du" volume capillaire (dans les faits, c'est un volume dispersé sous forme de micro-volumes), ce qui appelle trois remarques/précisions d'ordre logique sur la nature exacte de l'eau des sols.

D'abord, il convient de distinguer l'eau capillaire, pont concave vers l'air entre deux parois solides. C'est de l'eau liquide classique sinon usuelle, et ses propriétés peuvent être prédites par l'équation d'état car sa physique est dominée par les mêmes interactions liquide-liquide que l'eau libre. Entre autre, cette eau doit respecter la condition spinodale : quelle que soit la taille méniscale, l'approche de la courbe spinodale est préjudiciable à sa stabilité. Cette eau est courbée pour être à l'équilibre de potentiel chimique avec l'humidité de l'air, et cette courbure doit elle-même, pour être stable, respecter la condition mécanique de Young-Laplace (rayon méniscal) et la condition d'adhésion de Young-Dupré (angle de contact). Si c'est le cas, la courbe spinodale représente alors une limite stable de stabilité (cf. IG.3.5) c'est-à-dire une courbe critique. Et cette eau capillaire doit être bien distinguée de l'eau d'adsorption ou encore de l'eau confinée, qui, elles, ont une composante d'énergie liée aux interactions solide-liquide (chapitre III). Leurs propriétés ne peuvent pas être prédites par l'équation d'état ; en particulier, quelle que soit l'HR, cette eau peut persister sans caviter. Le chapitre III est plus spécialement consacré aux films et au confinement, mais soulignons déjà que la gamme usuelle de portée des champs de force de surface est de 1.5 nm (valeur max. admise par Michot *et al.*, 2002) ce qui correspond à un rayon de Young-Laplace entre -134 MPa à 0°C et -117 MPa à 60°C (Fig. 25b, p. 46).

Le deuxième point à considérer attentivement est la pression capillaire. Si on admet qu'elle est pilotée par l'HR, rien ne s'oppose à ce que les valeurs atteintes soient différentes en différents endroits du sol. On a donc ainsi un moteur de "capillarisation" potentiellement très localisé, lié aux interactions air du sol - air atmosphérique, à l'évaporation ambiante, aux modes et à la vitesse de transfert de la vapeur d'eau dans le milieu. Par ailleurs, les capacités métastables de l'eau sont importantes, donc malgré une pression interne en baisse (baisse d'HR) l'eau piégée dans les capillaires du sol peut résister à l'évaporation : elle présente une certaine courbure mais pas suffisante pour satisfaire Young-Laplace, elle est métastable et a donc une durée de vie limitée. Comme cette durée varie de façon exponentielle (§IG.3.7), il est envisageable qu'un volume constant d'eau métastable soit maintenu dans le milieu en permanence. Mais des études expérimentales doivent quantifier cette affirmation un peu gratuite (§II.B.2).

Troisième point, les ménisques externes (Mercury *et al.*, 2003, 2004), c'est-à-dire le rôle que pourraient tenir les ménisques situés à la périphérie d'un volume capillaire donné pour le soutenir. On revient ainsi à l'argument classiquement invoqué par certains physiologistes avec les ponctuations dont la répartition régulière contribue à stabiliser la sève brute vis-à-vis de la cavitation. Il est amusant de voir qu'on rejoint ainsi un débat encore actuel en physiologie des arbres bien que déjà ancien (voir la dernière péripiétie en date, http://herve.cochard.free.fr/Save_CT_Theory.htm).

Ces remarques faites, les mesures d'humidité des sols par psychrométrie et micro-psychrométrie ne donnent pas forcément de valeurs de succion très basses. Dans le désert chinois de Taklimakan (Ishizuka *et al.*, 2005) par exemple, l'humidité à 1 cm de profondeur est fortement liée à l'humidité de l'air et baisse régulièrement jusqu'à 40%. Dès 5 cm, une fois le sol humidifié par une pluie, et malgré une HR atmosphérique variant entre 10% et

45%, l'humidité de l'air du sol reste constante, autour de 80%. Ce qui suggère "that soil water and water vapor of soil air are not easily removed from the soil pore space at the gobi site once soil water is supplied." (Ishizuka *et al.*, 2005). Il semble donc que ce sont seulement quelques centimètres de sol qui sont affectés par les variations d'HR.

Deux catégories de contre-objections tout aussi naturalistes peuvent être proposées. La première catégorie est directe, c'est la mesure des potentiels capillaires du sol dans d'autres zones aride et semi-aride. Scanlon (1994) dans le désert de Chihuahua (Texas) a mesuré jusqu'à -160 MPa, dans la zone à variation saisonnière (0 - 1.4 m de profondeur), puis un potentiel quasi-constant sur l'année de -7 à -8 MPa jusqu'à 15 mètres de profondeur. Andraski (1997) a vu ses psychromètres désaturés ($\Psi < -8$ MPa) la moitié du temps sur la tranche 0-1 m durant ses cinq ans d'enregistrement dans le désert de Mojave (Nevada). Plus en profondeur, le potentiel conservait une variabilité annuelle, entre 0 et -6.5 MPa. Dans le même temps, le contenu en eau (autour de 40 l.m⁻³ de sol) aux même profondeurs (< 1 m) n'a pas varié. D'autres mesures en domaine désertique sont reportées, dont certaines toutes récentes (*e.g.* Scanlon *et al.*, 2002, 2003), qui donnent le même genre d'indications, avec des potentiels moyens en profondeur autour de -10 MPa, tandis que le premier mètre présente des variations extrêmement fortes (Ψ jusqu'à -1 GPa ; Scanlon *et al.*, 2002), contrôlées par l'atmosphère extérieure. Le potentiel augmente, le plus souvent, de façon exponentielle avec la profondeur, et des simulations indiquent que plusieurs milliers d'années sont nécessaires pour obtenir un profil Ψ -z (z la profondeur) similaire à ceux observés en milieu désertique (Scanlon *et al.*, 2003).

La seconde catégorie d'arguments est plus indirecte et résulte de l'observation des profils pédologiques sous différentes latitudes. Tardy (1993) a recueilli une quantité considérable de données démontrant que l'humidité des sols variait avec la profondeur. L'argument se fonde sur l'âge des sols en question (vieilles cuirasses africaines de plusieurs millions d'années) qui indique une évolution chimique respectant les critères de l'équilibre. Or une analyse thermodynamique assez simple, basée sur l'activité de l'eau (Trolard et Tardy, 1987, 1989), démontre que les paragénèses à goethite par exemple, doivent s'être formé à des humidités inférieures à 72%. Par ailleurs, la répartition des paragénèses le long d'un profil vertical présente souvent des séquences hydraté-anhydre-hydraté. Tardy (1993) interprète ce fait comme indiquant une stratification de l'HR de l'air du sol avec la profondeur, en lien avec la dynamique du climat. La paragénèse anhydre reflète le creux hydrique, trace rémanente de sécheresses antérieures, spécialement marquée en climat à saisons contrastées (Fig. 41). En fait la paragénèse anhydre comme le creux hydrique est un reflet de l'humidité moyenne annuelle de l'air extérieur (Tardy, 1993).

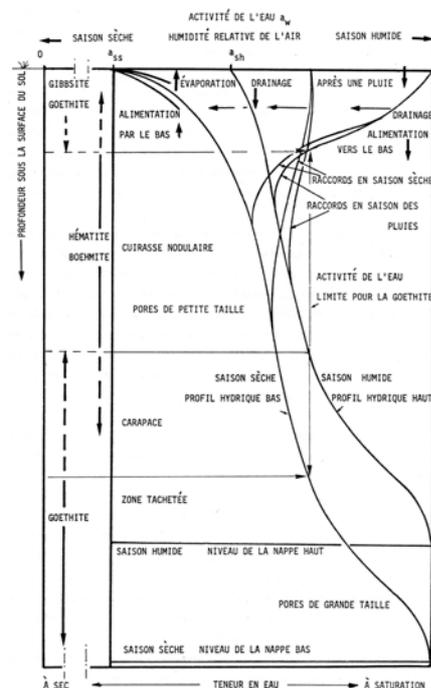


Fig. 41. Formation du creux hydrique dans un profil latéritique (Tardy, 1993, p. 395).

Ces remarques à l'échelle du profil pédologique ont été renforcées par des observations minéralogiques à l'échelle de l'échantillon. Les minéraux les plus anhydres apparaissent en micro-cristallites dans les plus petits pores, tandis que les minéraux les plus hydratés, bien cristallisés, se répartissent dans les gros pores (Fig. 42). C'est ce que Tardy (1993) a systématisé et approfondi par les termes de concrétion (induration par cimentation) et excrétion (croissance libre en géodes).

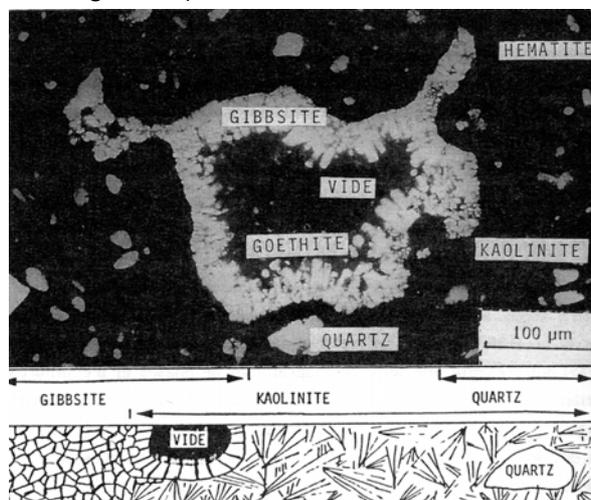


Fig. 42. Concrétion hématitique dans un plasma micro-poreux de kaolinite et paragénèse gibbsite-goéthite en excrétion dans un grand pore (Tardy, 1993, p. 390).

La concrétion est caractéristique d'un "instant" sec de l'évolution du profil, où l'eau ne persiste que dans des petits pores (analogue du creux hydrique). Par ailleurs, on peut rendre compte de la micro-cristallinité des concrétions en soulignant que les solides cristallisant avec de fortes courbures (*cf.* aussi chapitre II) sont en surpression par rapport à l'eau étirée et subissent ainsi moins, voire pas du tout, son état tensile. L'excrétion, logiquement, témoigne d'un instant "humide" de la pédogénèse. On notera avec intérêt que des observations accumulées sur des pierres de bâtiments historiques, milieux micro-à nanoporeux non saturés, souvent chargés en sels de surcroît, ont conduit aussi à conclure que la taille des capillaires où se produisent les événements conditionnent la géochimie des précipités, tant en terme de nature minéralogique que de formes cristallines (*e.g.* Rodriguez-Navarro *et al.*, 2000 ; Benavente *et al.*, 2004 ; Steiger, 2005) (*cf.* aussi §II.B.2).

Les développements sur stabilité/métastabilité de l'eau nous permettent de nous doter d'un cadre de travail plutôt simple et calqué (plus ou moins) sur l'état de l'eau dans les xylèmes. On pose que l'eau des sols a une gamme de variation potentielle de pression capillaire entre un équivalent 100% HR et un équivalent d'HR moyenne de l'atmosphère extérieure. Egalement, par hypothèse, l'humidité est une variable très locale, car très fortement liée à la fois à la dynamique de la vapeur d'eau (adsorption et diffusion) et à la tortuosité et à l'hétérométrie du milieu poral. On peut ainsi aisément imaginer que l'HR locale d'un agrégat finement poreux soit en très fort déséquilibre avec l'HR des grands pores. Dans ce cadre de pensée, il faut pondérer les indications données par les mesures de terrain, prises dans les grands pores compatibles avec la taille des capteurs utilisés (au minimum, millimétriques), et donc pas forcément représentatives des caractéristiques de l'eau stagnante, en rétention capillaire dans les petits pores. Dernier point à soulever, la cinétique des transitions de phase : la condensation semble ralentie en milieu finement poreux ce qui rendrait compte, au moins en partie, des phénomènes d'hystérésis (Restagno *et al.*, 2002).

Ces hypothèses ont bien sûr toute la faiblesse des plaidoyers *pro domo*, ajustés à nos souhaits : leur validité doit donc être évaluée en tentant de mesurer directement et sans équivoque la métastabilité dans les sols. Pour cela, dans les parties B et C de ce chapitre, je propose un moyen repris des physiologistes et basé sur les émissions acoustiques associées à la cavitation (*cf.* §I.B.2 et I.C.2).

3. Conséquences géochimiques de la capillarité

Les courbes caractéristiques de l'humidité (liquide !) des sols nous permettent de faire un transfert d'échelle entre les phénomènes à l'échelle du pore qui nous ont beaucoup occupés et ceux qui opèrent sur des volumes de sol significatifs. La notion de volume élémentaire représentatif (VER, ou REV en acronyme anglais) est, ici plus encore que d'habitude, tout à fait crucial. Vu les tailles des phénomènes capillaires, les modèles partent généralement d'un μ -REV pour ensuite faire le transfert à l'échelle d'un REV macroscopique (e.g. Gray et Hassanizadeh, 1989, 1991 ; Nitao et Bear, 1996 ; Or et Tuller, 1999).

Avec l'approche promue ici, le transfert d'échelle est fait à travers le passage $\Psi \rightarrow \theta$, ce qui n'a rien de bien original (c'est un des ingrédients de Buckingham, 1907). La question en fait est de savoir à quel volume il convient d'affecter une valeur donnée de potentiel matriciel et comment ces micro-volumes, en les supposant connectés au moins par les films d'adsorption, échangent leurs informations géochimiques. C'est encore une question ouverte, qu'il faudra traiter. Mais d'abord, examinons si le potentiel matriciel conduit réellement à un changement significatif de propriétés géochimiques.

3.1 Propriétés thermodynamiques de l'eau capillaire

Elles sont calculées par extrapolation de l'équation d'état dans le domaine des pressions inférieures à la saturation, en incluant le domaine des pressions négatives, que l'eau soit stable vis-à-vis de Young-Laplace ou pas. Par hypothèse, la variation de potentiel chimique (condition de Kelvin) dirige l'évolution du système en pression interne, donc en propriétés.

Ce sont en fait deux stratégies qui ont été utilisées. La première consistait à décrire par deux polynômes les données expérimentales pour l'un de volume/densité, pour l'autre de capacité calorifique, de 0° à 120°C et de 0.1 à 600 MPa, en incluant les (quelques) données disponibles d'eau surchauffée et surfondue. A partir de ces deux polynômes, les propriétés thermodynamiques usuelles peuvent être aisément dérivées (Mercury et Tardy, 2001). Les mêmes propriétés peuvent être calculées directement de l'équation d'état généraliste IAPWS-95, et on peut montrer que les deux démarches conduisent aux mêmes valeurs au % près (Mercury *et al.*, 2003).

Plus élégante et mieux fondée scientifiquement, c'est l'équation d'état IAPWS-95 qui est désormais systématiquement utilisée. A partir de (11), pour une température et une densité donnée, les différentes propriétés thermodynamiques peuvent être dérivées suivant le formalisme suivant (e.g. Wagner et Pruß, 2002) :

$$\text{pression : } P = \rho^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T \quad (24a)$$

$$\text{Volume : } v = \rho^{-1} \quad (24b)$$

$$\text{Entropie : } s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_\rho \quad (24c)$$

$$\text{Energie interne : } u = f + Ts \quad (24d)$$

$$\text{Enthalpie : } h = u + Pv = u + \frac{P}{\rho} \quad (24e)$$

$$\text{Enthalpie libre : } g = h - Ts = f + \frac{P}{\rho} \quad (24f)$$

$$\text{Capacité calorifique isochore : } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\rho = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_\rho \quad (24g)$$

$$\text{Capacité calorifique isobare : } C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = C_v + \frac{T}{\rho^2} \frac{(\partial P / \partial T)_\rho^2}{(\partial P / \partial \rho)_T} \quad (24h)$$

$$\text{Vitesse du son: } w = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S^{0.5} = \left[\frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \right]^{0.5} \quad (24i)$$

$$\text{Second coefficient du viriel : } B(T) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \left(\frac{P}{\rho RT} \right)}{\partial \rho} \right)_T \quad (24j)$$

La constante diélectrique n'est pas une propriété thermodynamique, et des équations adaptées semi-empiriques sont disponibles. On utilise la formule de Johnson et Norton (1991) qui est un polynôme en 10 termes sur la température et la densité. La formulation recommandée par l'IAPWS (Fernandez *et al.*, 1997), de forme analytique différente, donne les mêmes valeurs. La tension de surface est calculée en température d'après (13c) et en tension capillaire (courbure négative) d'après (15a).

La capacité calorifique, le volume et le pH de neutralité augmentent avec la tension tandis que l'enthalpie, l'enthalpie libre et la constante diélectrique diminuent (Mercury et Tardy, 2001). La tension de surface augmente aussi, suivant la formule retenue pour la variation avec la courbure. L'entropie diminue (augmente) avec la tension pour des températures inférieures (supérieures) à 20°C. C'est dans cette gamme de température que l'inégalité de Maxwell change de signe et conduit à prédire une isentropie glace-liquide dans le domaine doublement métastable (§IG.3.4).

Si les propriétés thermodynamiques de l'eau varient, les bilans de potentiels sur les réactions incluant de l'eau seront modifiés. On peut écrire une réaction d'hydratation quelconque : $X + H_2O = X.H_2O$ ou de mise en solution : $XY.H_2O = X^+ + Y^- + H_2O$. Toute autre propriété étant tenue constante, la diminution de pression interne de l'eau va augmenter la chaleur de réaction, éventuellement jusqu'à la faire changer de signe (réaction devenant endothermique), et aussi la constante de réaction. L'eau capillaire semble favoriser les phases solides (elle diminue la solubilité), et parmi celles-ci les solides les moins hydratés. Ce résultat est également indiqué par la constante diélectrique dont la diminution manifeste la baisse des capacités d'écrantage des molécules d'eau aux interactions soluté-soluté. Mais ces conclusions reposent sur un raisonnement fait en tenant constantes les propriétés des autres partenaires de la réaction. Le cas des solides inter-agissant avec une solution capillaire sera traité au chapitre II. Voyons d'abord le cas des solutés dissous dans un liquide sous tension.

3.2 Les solutés dissous sont-ils étirés ?

Il est prévisible que la coexistence de solutés chargés (ions) ou plus ou moins polaires (molécules neutres) avec un milieu constitué de dipôles permanents (l'eau liquide) soit mouvementée.

Dans une première approche, Born (1920) a proposé le modèle le plus simple, dit du continuum diélectrique. Le solvant y est conçu comme un continuum sans structure particulière et caractérisé par la seule constante diélectrique. En fait, c'est un milieu d'accueil moyen, qui agit vis-à-vis de ses hôtes simplement en leur permettant de s'entasser sans se gêner grâce à sa constante diélectrique. La deuxième approche, plus descriptive et basée sur la micro-physique des interactions ions-dipôles, est dite de solvation explicite. Elle consiste à évaluer la répartition des molécules d'eau au contact de la charge coulombienne (ion) ou dipolaire (permanente ou induite ; molécule neutre) du soluté. Franck et Wen (1957) ont ainsi défini les premières et secondes couronnes de solvation des ions, dites régions A et B, comme les deux zones au-delà desquelles on retrouve les propriétés moyennes du liquide. La région la plus proche de l'ion sec est la région A (Fig. 39) où les molécules d'eau sont immobilisées par le champ électrique de l'ion (jusqu'à 10^{11} V.m^{-1} à ces distances ; Danielewicz-Ferchmin et Ferchmin, 1998). L'eau y est de ce fait plus ordonnée que dans l'eau libre, on pourra la qualifier d' "ice-like". La région A est cosmotrope ("structure-maker"). On notera que du fait de la structure en V de la molécule d'eau, le nombre de molécules

dans A entre un anion et un cation de taille similaire ne sera probablement pas le même (Fig. 43). La région B, située au-delà, contient des molécules moins bien arrangées que dans l'eau libre, c'est la zone chaotrope ("structure-breaker"). En fait, une compétition s'y produit entre l'organisation tétraédrique des liaisons hydrogène et le champ coulombien radial de l'ion, qui produit une orientation aléatoire des molécules d'eau (Kay, 1967). L'ion pourra ainsi être qualifié lui-même de cosmotrope (chaotrope) si sa région A (région B) est très étendue.

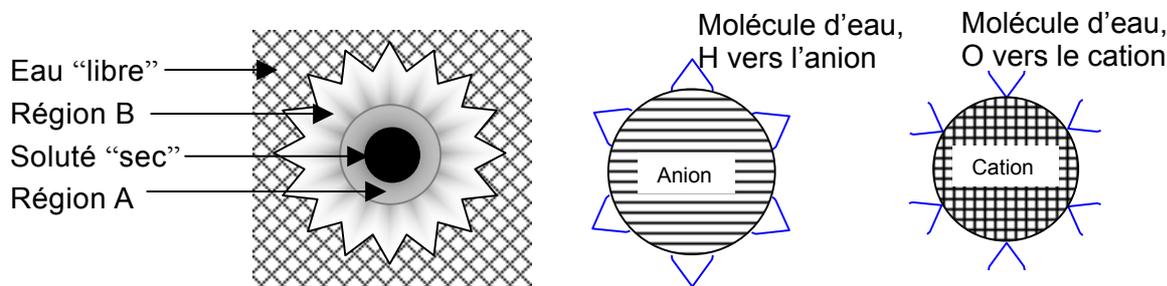


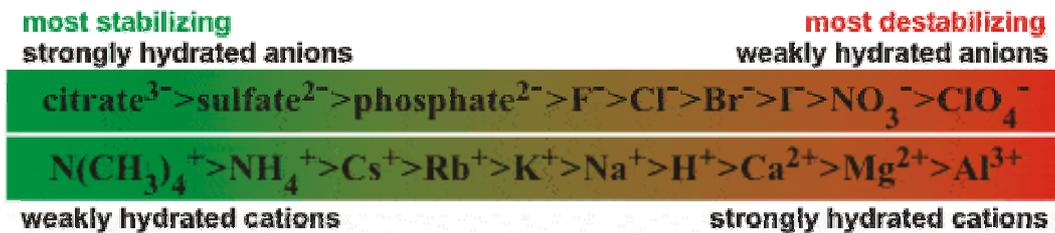
Fig. 42. Schéma naïf de la solvatation d'un ion aqueux (d'après Mercury et Nakashima, 2004).

En terme d'effet sur le solvant, l'eau de solvatation dans la première couronne subit une polarisation électrique qui dépend de l'intensité du champ ionique : on parle d'électrostriction, autrement dit l'eau est plaquée contre l'ion. Danielewicz-Ferchmin (1990, 1995) a exprimé cette intensité du champ en pression d'électrostriction ou de solvatation. Elle propose des valeurs allant de 300 bars pour l'eau de la première couronne de Cs^+ jusqu'à 490 kbars pour cette même eau autour d' Al^{3+} . L'électrostriction est maximale dans la région A, c'est donc une très forte compression (attraction) extrêmement localisée. La diminution de volume qui est ainsi produite est compensée par le restant du volume d'eau qui s'étire. C'est la cause directe de la pression osmotique qui est une tension de l'eau-solvant qui se trouve entre les ions.

Hulett (1903) relevait déjà que la salure d'une solution s'accompagne d'une dépression de sa tension de vapeur, conséquence d'une tension analogue à celle subie par une eau capillaire. Peu après, Hudson (1906) renforçait la thèse de cette similarité des pressions osmotique et capillaire en traitant de l'abaissement du point de fusion. Plus généralement, on parle aujourd'hui de propriétés colligatives, c'est-à-dire les quatre facteurs qui permettent de définir comment les propriétés d'un solvant dépendent de la concentration des solutés dissous. La pression de vapeur et le point de fusion de la glace diminuent tous deux, tandis que la tension osmotique et le point d'ébullition augmentent. On notera que les modèles colligatifs sont basés sur l'hypothèse d'une solution idéale infiniment diluée, c'est-à-dire où les interactions liquide-liquide et liquide-solutés sont égales : les solutés ne perturberaient pas le solvant lui-même. Des simulations moléculaires assez récentes (Murad et Powles, 1993 ; Powles *et al.*, 1997) n'ont pas désavoué ces approches qualitatives/empiriques, en montrant que la pression osmotique est une tension, atteignant le domaine des pressions négatives aussitôt que la solution n'est plus très diluée.

Des expériences infra-rouge (Masuda *et al.*, 2003) ou Raman (van Uden *et al.*, 2003a et b), ces dernières associées à des simulations moléculaires, concluent que la densité d'énergie de cohésion inter-moléculaire du solvant varie avec la nature et la concentration des solutions. Cette cohésion étant réellement une pression interne hydrostatique dans le solvant considéré, on peut réaliser des mélanges de liquides d'énergie de cohésion différentes, créant des pressions négatives dans le moins cohérent (van Uden *et al.*, 2003a et b). Les effets des solutés dissous sur le solvant sont également visibles par la relation empirique entre l'enthalpie d'hydratation d'un électrolyte et la tension de surface de la solution, qui peut augmenter ou diminuer suivant la nature de l'électrolyte. Cette relation s'explique qualitativement en partant de la nature chaotrope ou cosmotrope des ions constitutifs de l'électrolyte (Manciu et Ruckenstein, 2003). Si ce sont des ions cosmotropes, ils ne s'approcheront pas facilement de l'interface eau-air car ils peuvent mieux organiser les dipôles d'eau dans la partie volumique. L'effet inverse est valable pour les ions chaotropes qui lorsqu'ils sont concentrés à l'interface plutôt que dans la partie volumique font baisser

l'enthalpie libre totale (l'eau s'organise mieux sans eux). De ce fait, les propriétés de mouillage d'une solution vont varier, mais aussi ses capacités de mise en solution. C'est l'origine de la série dite de Hofmeister (Kunz *et al.*, 2004) ou série lyotropique qui, par l'observation de leur effet sur la précipitation d'une protéine animale, classe les ions dans l'ordre de leurs effets sur l'eau. On a typiquement les successions suivantes ("stabilizing", dans le schéma ci-dessous, indique une stabilisation de structure protéique ; <http://www.lsbu.ac.uk/water/hofmeist.html>) :



La description micro-physique, si elle est plus imagée, n'est pas transférable à l'échelle des phénomènes macroscopiques. J'ai essayé de prédire les pressions de solvant à partir de la somme des pressions et volumes de ses composés, avant de jeter l'éponge. Même en supposant que la pression de solvation est uniquement localisée dans la région A et en faisant varier son épaisseur entre une et trois couches moléculaires, le calcul ne donne rien d'exploitable. L'approche est de toute évidence trop simpliste. Néanmoins, ce qu'indiquent ces relations plus ou moins empiriques et qualitatives, c'est que le raisonnement en continuum se justifie par l'effet global et prédictif des ions dissous sur le comportement de la solution volumique, prise comme un tout. Même si on ne sait pas (pour l'instant, soyons optimistes) l'évaluer quantitativement.

En conséquence, les propriétés des solutés dans les milieux capillaires sont calculées d'après la variation de pression du solvant. On suppose donc explicitement que la pression du soluté considéré diminue, devient éventuellement négative, dans le monde capillaire. On considère ainsi que les propriétés des solutés sous pression sont largement dominées par celles du solvant, une hypothèse assez classique (e.g. Tanger et Helgeson, 1988) se rapportant explicitement à un modèle de continuum. Au final, tenir compte de la capillarité pour une réaction chimique en solution revient donc à calculer l'enthalpie libre des différents partenaires sous pression capillaire. Concernant les solutés, le modèle le plus usité en géochimie est celui dit "HKF révisé", mis au point par Tanger et Helgeson (1988) à partir d'un modèle plus ancien. La variation de chaque propriété thermodynamique avec (T,P) y est exprimée dans une expression polynomiale avec un certain nombre de coefficients empiriques, spécifiques de chaque soluté chargé ou neutre. On peut calculer la propriété souhaitée entre 0°C, 1 bar jusqu'à 1000°C, 500 MPa. Par exemple, le calcul du volume molal partiel d'un ion (somme d'une contribution intrinsèque et d'une de solvation, par rapport à une référence "proton" ; Tanger et Helgeson, 1988) s'écrit :

$$V^{\circ} = a_1 + \frac{a_2}{\Psi + P} + \frac{a_3}{T - \theta} + \frac{a_4}{(\Psi + P)(T - \theta)} - \omega \cdot Q_{P,T} \quad (25a)$$

où a_{1-4} , ω , θ et Ψ sont des paramètres de modèle avec des dimensions différentes, P et T la température et la pression souhaitée, Q une des fonctions de Born. Les fonctions de Born (Z, Q, Y, X) dépendent de la constante diélectrique ϵ et de ses dérivées partielles par rapport à la température et/ou la pression. Elle doivent donc être calculées en accord avec une équation d'état. Par exemple :

$$Q = \epsilon^{-2} \left(\frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_T \quad (25b)$$

On voit avec l'exemple du volume (éq. (25a)) que ce modèle comporte, entre autres paramètres empiriques, Ψ qui est utilisé pour toutes les propriétés, pas seulement pour le volume. C'est une pression ($\Psi = 260$ MPa) dont nous avons indiqué (Mercury *et al.*, 2003) qu'il serait aisé de lui donner un sens physique en la couplant avec la température θ (décrite

actuellement comme la température de surfusion maximale à 1 bar) et en rapportant le couple à la limite spinodale.

Dans le même article, nous rapportons une étude détaillée des propriétés calculées par ce modèle pour les 316 espèces ioniques ou neutres pour lesquelles on dispose des paramètres nécessaires, jusqu'aux coordonnées spinodales. Elle a permis de s'assurer de l'absence d'aberration, c'est-à-dire que le comportement était continu (Fig. 44).

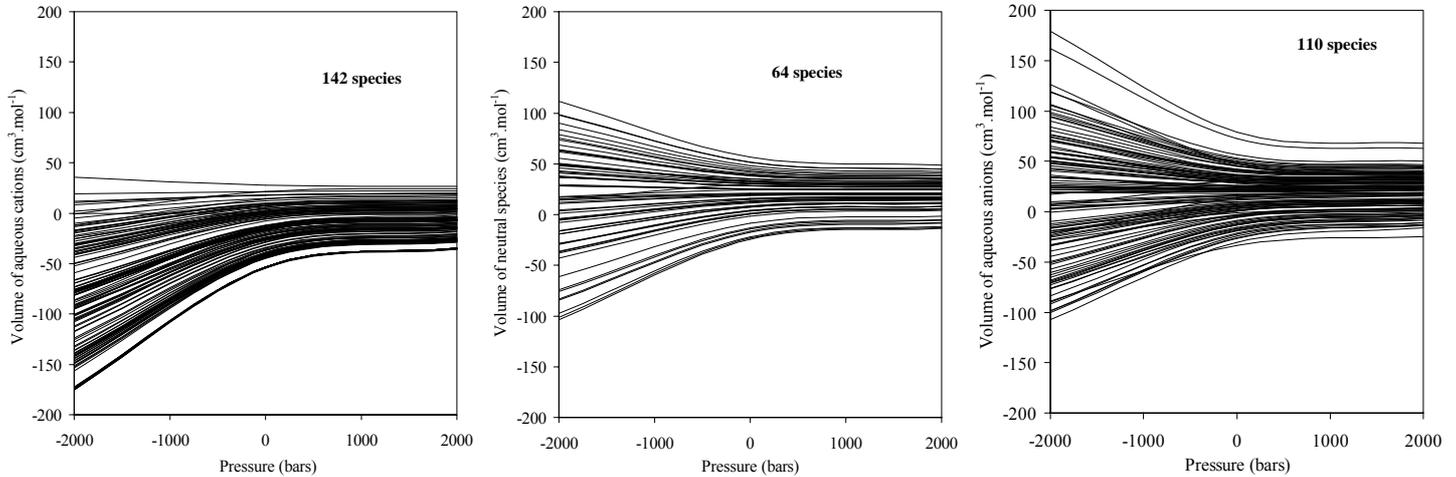


Fig. 44. Evolution du volume des ions à température constante pour des cations (gauche), anions (droite), espèces neutres (milieu) (Mercury *et al.*, 2003).

3.3 Pression capillaire et pression osmotique

Mais les propriétés ainsi calculées le sont dans une hypothèse de dilution infinie (état standard). Or, les remarques ci-dessus sur la pression osmotique soulignent le fait que tenir compte de la salinité d'une solution capillaire ne se réduit pas à calculer les variations en pression des propriétés des solutés à dilution infinie. La dissolution des solutés dans l'eau génère une tension dans le solvant qui vient s'ajouter à la tension capillaire. L'irruption de la pression osmotique dans le schéma capillaire nécessite ainsi de clarifier le rôle de chacune de ces deux tensions sur les propriétés d'une solution donnée.

Elles agissent toutes deux sur la pression de vapeur, on l'a dit, et donc font varier l'activité de l'eau. Dans le cas capillaire, la variation de pression de vapeur induit une variation de pression liquide simple et directe à calculer. Et à condition de définir "l'activité de l'eau égale à 1 pour toutes pression et température", les propriétés de l'eau capillaire sont calculées à activité constante (et unitaire) en fonction de la variation de pression. Par contre, la variation de la pression osmotique en fonction de la nature et de la concentration des solutés est mal connue, contrairement à la variation de l'activité de l'eau avec la salinité. C'est ce qui nous a décidé (Lassin *et al.*, 2005) à proposer de découpler les deux effets en écrivant la dépendance capillaire en pression et la dépendance en salinité à l'aide de l'activité. L'équation de Kelvin s'écrit alors :

$$RT \ln \frac{p}{p^0} = RT \ln a_{\text{eau}} + \int_1^P V_{\text{eau}} \cdot dP \quad (26)$$

Le premier terme de droite tient compte de la variation de salinité, et le deuxième de la variation capillaire.

Un point important des considérations capillaires est la tension de surface. Sa dépendance avec la pression est prise en compte avec l'effet de courbure (éq. (15), p. 42). La modification introduite avec les solutés dissous n'est pas prise en compte pour l'instant quoiqu'on sache que pour des systèmes assez salés, la variation puisse être sensible (2.7xmolalité pour une solution de Na₂SO₄ par exemple, Benavente *et al.*, 2004). Différents modèles semi-empiriques existent, où la difficulté majeure est de représenter correctement la phase adsorbée (*e.g.* Yu *et al.* 2000 ; Li et Lu, 2001).

Lorsque l'activité de l'eau change, la solution n'est plus idéale et les coefficients d'activité des solutés changent. On rappelle : $a_{\text{SOLUTE}} = \gamma_{\text{SOLUTE}} \cdot m_{\text{SOLUTE}}$ avec γ le coefficient d'activité du soluté, a son activité et m sa molalité. A l'état standard, $\gamma_{\text{SOLUTE}} = 1$, activité et concentration molaire sont égales. Lorsqu'on s'écarte de l'état standard $\gamma_{\text{SOLUTE}} \neq 1$ et doit être calculé de sorte à évaluer comment l'écran des interactions soluté-soluté et/ou soluté-solvant diminue la réactivité de la solution. Il n'existe pas d'approche thermodynamique de ces interactions fondamentalement électrostatiques. Ce sont donc des modèles micro-physiques qui vont décrire l'évolution des coefficients d'activité avec la nature et la concentration de la solution. Un certain nombre de modèles sont utilisés en géochimie, dont la plupart (en fait, tous, à l'exception du modèle de Pitzer, je pense) repose sur le modèle dit de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \hat{a}_i B \sqrt{I}} \quad (27a)$$

$$\text{avec : } I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (27b)$$

z_i est le nombre de charge de l'ion dissous i , \hat{a}_i est son rayon solvaté, et A et B sont les paramètres de Debye-Hückel caractéristiques du solvant, de l'eau liquide. Ce sont des constantes à température et densité données, elles s'écrivent (Helgeson et Kirkham, 1974) :

$$A = \frac{1.8248 \cdot 10^6 \rho^{0.5}}{(\epsilon T)^{3/2}} \text{ en } \text{kg}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-0.5} \quad (27c)$$

$$B = \frac{50.291 \cdot 10^8 \rho^{0.5}}{(\epsilon T)^{0.5}} \text{ en } \text{kg}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-0.5} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (27d)$$

où ρ est la masse volumique de l'eau pure et ϵ est la constante diélectrique de l'eau, deux paramètres qui dépendent de la température et de la pression.

Ces formules montrent bien que les coefficients d'activité ne varient pas seulement avec la salinité, mais subissent aussi la rétro-action de la pression capillaire (Fig. 45). C'est un processus coopératif où les deux termes physico-chimiques, osmotique et capillaire, interagissent mutuellement. Autrement dit, la salinité fait varier la tension totale de l'eau de la solution et la pression capillaire de l'eau fait varier l'activité des solutés qu'elle a dissous. Cette conclusion doit être pondérée à dilution élevée, où l'on voit que l'effet de la pression capillaire est négligeable (Fig. 45).

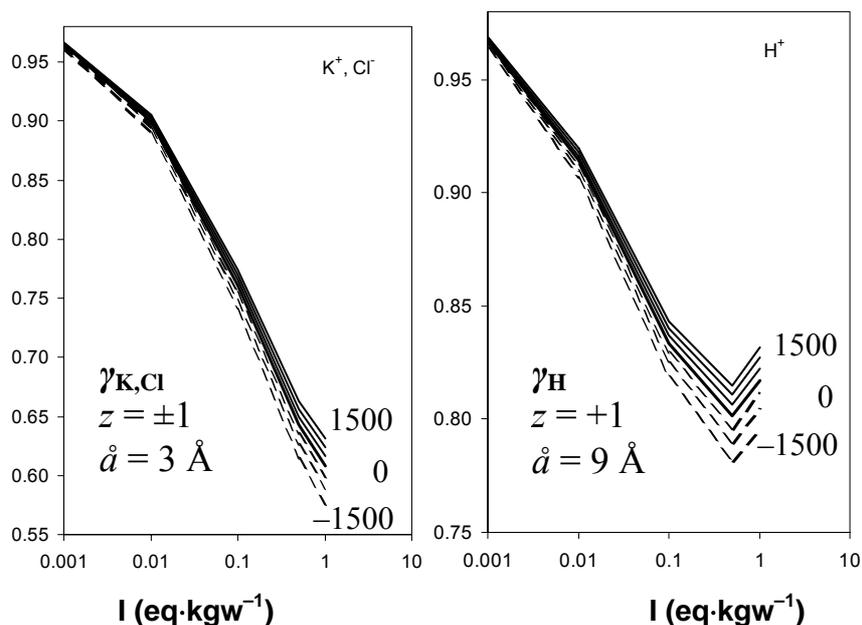


Fig. 45. Variation de trois coefficients avec la pression et la salinité (Lassin *et al.*, 2005).

Partie B. Projets débutants et/ou en cours

1. SURCHAUF

1.1 Carte d'identité du projet

Titre complet : Physico-chimie expérimentale des solutions surchauffées pour l'interprétation quantitative des systèmes naturels métastables

Chef de Projet : L. Mercury

Partenaires :

Nom	Prénom	Laboratoire ou équipe de rattachement	Emploi	Age au 1/1/05	% du temps de recherche pour le projet
Mercury	Lionel	UMR 8148 IDES	MCN	35	80 %
Thiery	Régis	UMR 6524 LMV	MCN	36	80 %
Shmulovich	Kirill	Institut de Minéralogie Expérimentale, Russie	DR	66	100 %
Ramboz	Claire	UMR 6113 ISTO	CR	50	30 %
Caupin	Frédéric	UMR 8550	MCN	28	20 %
Polian	Alain	UMR 7590 IMPMC	DR	59	5 %

Résumé : Surchauf vise à évaluer quantitativement le rôle en milieu naturel des solutions surchauffées, c'est-à-dire lorsqu'elles sont métastables vis-à-vis de leur vapeur. A cet effet, nous souhaitons ultimement mesurer des effets géochimiques (variation de la solubilité) liés à la métastabilité, pour les confronter aux contraintes fournies par les calculs et aux observations disponibles sur les sites où les phénomènes métastables pourraient être actifs. Nous attendons que Surchauf apporte des indications claires sur les interactions minéraux/solutions métastables, à basse (< 50°C) et haute températures (> 400°C). Surchauf s'intéresse ainsi à la capillarité des sols, aux inclusions monophasées en contexte sédimentaire de bassin, dont l'interprétation (stables/métastables) n'est pas tranchée. La présence de fluides métastables, avec des augmentations de capacité calorifique, permettrait de repenser le transfert de chaleur dans le contexte de rift de la Mer Rouge centrale (fosse Atlantis II). Enfin, la compréhension du mouillage et de la continuité des fluides dans les roches crustales, la dynamique gîtologique de maints dépôts de minerai, passent par une compréhension claire du comportement des fluides à hautes température et pression. Une interprétation s'appuyant sur des solutions métastables renouvelerait singulièrement ces domaines.

La méthodologie principale d'investigation que nous proposons s'appuie sur la fabrication d'inclusions fluides synthétiques, où la composition et la densité (0.7-0.95 g/cm³) de la solution confinée et la nature du minéral hôte sont contrôlées. Cette technique a déjà été reconnue propice à atteindre des niveaux de métastabilité très élevés. En parallèle, une technique générant également de fortes métastabilités par choc acoustique sera également utilisée. Deux points forts doivent être soulignés. La maîtrise de la technique d'inclusions fluides synthétiques permet d'ajuster en permanence le planning analytique. Ensuite, la comparaison de deux expériences, testant le même effet par des voies très différentes, offre des perspectives vraiment novatrices pour décomposer les processus à l'œuvre dans le phénomène global de métastabilité.

Financement : ANR, Région Centre, compléments des laboratoires partenaires.

1.2 Principe de base

Surchauf repose sur une idée assez simple, conséquence naturelle des études et réflexions développées dans ce chapitre : l'eau peut devenir métastable vis-à-vis de sa vapeur à n'importe quelle température, que ce soit en liquide sous interface courbe (matière divisée, pression de saturation abaissée) ou sous une forme pleinement volumique (pression de saturation "classique").

Dans tous les cas, les propriétés de l'eau sont calculées de la même façon, à partir de l'extrapolation de l'équation d'état dans le domaine surchauffé. L'eau métastable obéit aux interactions liquide-liquide et ses propriétés thermodynamiques sont en continuité avec celles bien connues dans le domaine monophasé. Pour les solutés dissous, le modèle choisi pour le calcul des propriétés thermodynamiques est valable dans toute la gamme des températures et sera extrapolé à pression négative pour ceux qui sont dissous dans les solutions métastables.

Trois opérations scientifiques jalonnent le programme de recherche. Surchauf 1 (§I.B.1-3) a pour but de délimiter empiriquement le domaine de métastabilité des solutions naturelles. Surchauf 2 (§II.B.2) vise à déterminer le temps de vie moyen de ces solutions en fonction de l'écart à la courbe spinodale. Ces durées de vie seront étudiées en liaison avec les cinétiques réactionnelles pour évaluer le rôle géochimique potentiel de la métastabilité, sur des paragenèses par exemple. Surchauf 3 (§II.B.3) est dévolu à l'évaluation plus générale du rôle de la surchauffe en milieu naturel, avec : (i) la reprise du bilan thermique du geyser sous-marin dans Atlantis II (mer Rouge) ; (ii) le rôle potentiel de métallotecte de la relaxation de l'état métastable qui change brutalement les propriétés de solvant de l'eau ; (iii) la re-interprétation des inclusions fluides monophasées ; (iv) le lien entre angle dièdre, discontinuité et état de l'eau crustale profonde.

1.3 SURCHAUF 1 : mesure de métastabilité sur solutions “naturelles”

Nous avons choisi deux techniques pour porter les liquides dans l'état métastable, techniques qui ont déjà été largement utilisées de par le monde et dont les résultats sont pour l'instant contradictoires. Les deux équipes en charge sont très expérimentées chacune dans son approche et “jouent cartes sur table”. Nous pensons qu'une étude attentive et loyale des deux méthodes par l'équipe du projet, destinée à rendre compte de ces différences, va nous permettre d'approfondir de façon déterminante notre compréhension des phénomènes en jeu dans la métastabilité de liquides “sales”.

1.3.1 Inclusions fluides vs. cavitation acoustique

La première technique qui a été chronologiquement mise au point est celle où la métastabilité est obtenue par micro-thermométrie d'inclusions fluides (Fig. 46).

Un liquide piégé dans un micro-volume de roche (= inclusion fluide) est mis en évidence en préparant une lame mince (entre 200 μm et 1 mm d'épaisseur) de la-dite roche. En général, à température ambiante, le fluide piégé est biphasé avec du liquide et du gaz (Fig. 46, position 1). Cette lame est chauffée à partir d'une platine jusqu'au couple température/pression de saturation caractéristique de la densité du liquide occlus (Fig. 46, position 2). A ce moment, se produit l'homogénéisation dans la cavité : tout le fluide est liquide. Si on continue à chauffer, le liquide va suivre son isochore dans l'espace monophasé (Fig. 46, positions 3 \rightarrow 4). Un refroidissement ultérieur suit le même isochore jusqu'à la même température d'homogénéisation (notée T_H). Et c'est là que vient l'empirisme : très souvent, les inclusionnistes observent qu'une inclusion peut être encore refroidie sans apparition de bulle de gaz dans la cavité (Fig. 46, positions 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6) : le liquide occlus est alors métastable vis-à-vis de la vapeur. Cette pénétration dans le domaine métastable est limitée à une certaine température dite de nucléation (notée T_N), où la bulle attendue finit par apparaître (Fig. 46, position 6). Cette dernière température est très souvent mesurée de façon très reproductible, et la durée de vie moyenne de l'état métastable est d'autant plus courte qu'on en est près (Takahashi *et al.*, 2002). La pression de nucléation peut être aisément calculée à l'aide d'une équation d'état. Concrètement, T_H mesurée donne la pression (P_H) et la densité de saturation (D_H). Ensuite, le couple T_N - D_H sert à déterminer P_N .

Cette approche peut être perfectionnée en préparant des inclusions fluides synthétiques où la nature du cristal-hôte comme la composition du liquide occlus sont étroitement contrôlées. Un solide préalablement fissuré par choc thermique est mis en présence d'un liquide de composition connue, et le tout est porté dans des conditions pression-température élevées (synthèse dite hydrothermale ; $P_{\text{FORMATION}}$, $T_{\text{FORMATION}}$). Les fissures du solide se colmatent (avec l'aide d'adjuvants, comme la silice amorphe dans le cas du quartz) en piégeant du liquide

résidant. De cette façon, les couples T_N - D_H peuvent être aisément testés, en vérifiant qu'ils s'alignent sur l'isochore prédit par les conditions de synthèse.

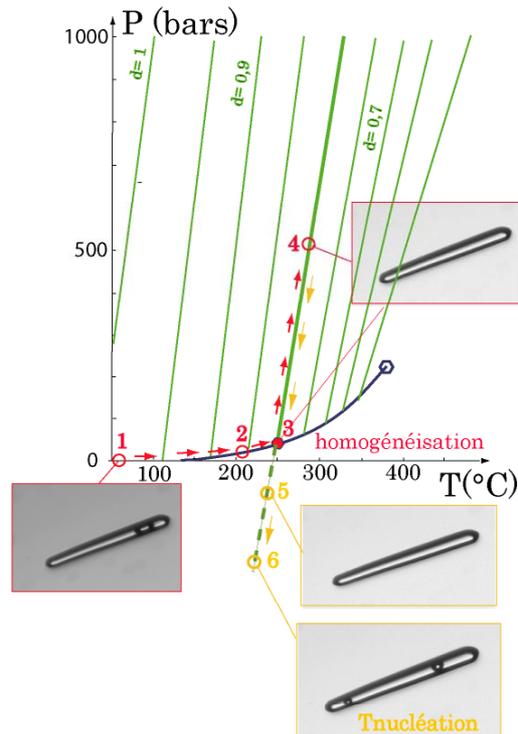


Fig. 46. Mise en métastabilité “empirique” à partir d’inclusions fluides (Schéma et photos de Claire Ramboz, de l’Institut des Sciences de la Terre d’Orléans).

Les points-clé de ce travail sont : (i) une parfaite maîtrise de la synthèse hydrothermale ; (ii) une excellente précision dans la mesure de T_H et surtout de T_N (cf. la pente très forte des isochores pour l’eau et les solutions aqueuses). (iii) des équations d’état robustes pour extrapoler sans affabuler. J’ai donc demandé pour ce projet l’appui de K. Shmulovich, bon spécialiste russe de la synthèse hydrothermale, qui, de surcroît, réalise le travail chez C. Graham à Géosciences Edimbourg, certainement un des laboratoires de synthèse les mieux équipés au monde. C. Ramboz, de l’ISTO à Orléans et partenaire de ce projet, a de longue date développé un environnement adapté aux mesures micro-thermométriques de précision, bien au-delà des standards usuels. R. Thiéry, de Magmas et Volcans à Clermont-Ferrand, également investi dans Surchauf, a une excellente maîtrise des équations d’état empiriques et explicites des solutions dans toutes les gammes de température.

La deuxième technique, plus récente, produit la métastabilité par choc acoustique, et a été développée par l’équipe “Mouillage et Nucléation” de l’ENS (S. Balibar et F. Caupin, spécialement). Une onde ultrasonore (1 MHz) est focalisée à l’aide d’un transducteur hémisphérique immergé dans le liquide étudié. La focalisation génère une oscillation de pression de grande amplitude, ce qui permet d’atteindre un important degré de métastabilité dans un petit volume $(100 \mu\text{m})^3$ et pendant un temps court (100 ns). De plus, la dépression est réalisée loin de toute paroi, minimisant ainsi le risque de cavitation hétérogène. Cette technique est parfaitement adaptée pour des liquides purs à température ambiante mais doit être légèrement modifiée pour être utilisée avec des solutions électrolytiques. En effet, l’immersion du transducteur dans le liquide pose ici un problème : ses électrodes sont court-circuitées par la solution conductrice, ce qui limite son efficacité et rend la comparaison entre solutions délicate. Une approche élaborée par d’autres groupes pour d’autres sujets est en cours de test. Elle consiste à faire vibrer le récipient contenant la solution. Il est utilisé à résonance (typiquement 40 kHz), et sa forme (par exemple sphérique) assure la focalisation. Surtout, les transducteurs se trouvent alors à l’extérieur du liquide.

Les inclusions fluides ont permis des mesures records de métastabilité avec des tensions maximales de -140 MPa à 42°C (Zheng *et al.*, 1991), dont nous nous approchons avec une

mesure actuelle à -117 MPa et 61°C pour l'eau pure (Fig. 47). Nos résultats sont préliminaires mais très encourageants, les alignements isochores étant d'excellente qualité, bien meilleurs à ceux publiés par Zheng *et al.* (1991). Nous avons déjà des mesures sur de solutions (NaOH 0.5M, 5M ; NaCl 1M, 5M ; CaCl₂ 0.5M, 5M), et les équations d'état correspondantes sont en cours d'étude.

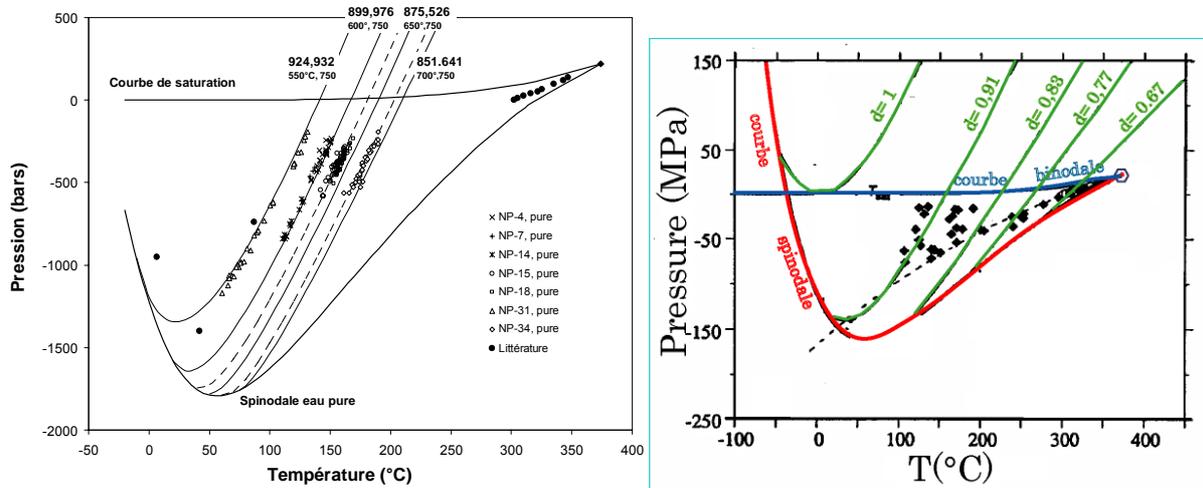


Fig. 47. A gauche, tensions de l'eau liquide pure piégée dans du quartz pur, à partir de mesures micro-thermométriques interprétées avec IAPWS-95 (mesures non publiées de K. Shmulovich, mai-août 2006). A droite, les mesures qui font toujours référence (Zheng *et al.*, 1991).

La méthode acoustique donne des tensions limites tout à fait différentes, moins élevées : entre -26 MPa à 0°C et -17 MPa à 80°C (Herbert *et al.*, 2006). La différence est très importante, et pourtant les deux dispositifs sont comparables en ce sens, qu'*a priori*, il n'y a pas d'effets de parois dans l'un et l'autre cas. En effet, les tailles d'inclusions (de 10 à 100 μm de diamètre) semblent exclure que des ménisques capillaires stabilisent le liquide occlus. On ne peut cependant exclure que des ménisques (trop petits pour être vus optiquement) prennent place dans les coins des inclusions, et stabilisent le volume, à la manière des ponctuations dans les xylèmes. D'ailleurs, l'effet de la forme de l'inclusion est notoirement déterminant pour obtenir de bons degrés de métastabilité (e.g. Alvarenga *et al.*, 1993). Nos propres observations indiquent que les inclusions présentant la forme cristalline en "négatif" du cristal-hôte sont les meilleures candidates pour de haut degrés de métastabilité.

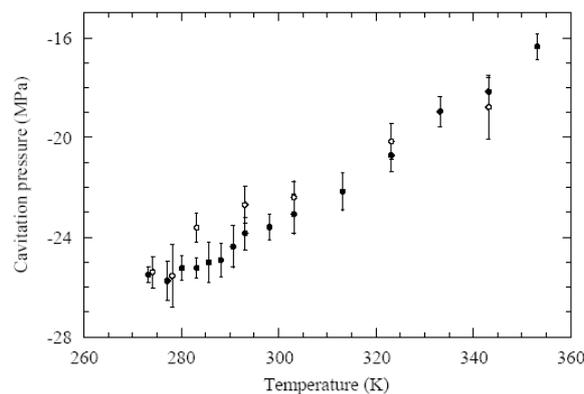


Fig. 48. Premières mesures par choc acoustique sur l'eau liquide (Herbert *et al.*, 2006).

Le débat est donc ouvert très directement, et entre scientifiques évoluant au sein du même projet. L'opinion actuelle de l'équipe acoustique est que le degré de confiance sur leurs mesures est bien meilleur que celui qu'on peut accorder aux inclusions, car le contrôle des paramètres est plus poussé et la cavitation forcément homogène (aux impuretés dissoutes près, réduite à presque rien par le protocole de préparation). La métastabilité mesurée par les inclusions fluides serait alors un *artefact* d'équation d'état, c'est-à-dire que la spinodale de l'eau se situerait en fait à des tensions beaucoup moins élevées, spécialement à basse

température. Logiquement, les isochores devraient perdre de la linéarité en tension et se courber pour dessiner une spinodale à des pressions moins négatives.

1.3.2 Mesures physiques sur le fluide occlus

Pour affiner notre compréhension des phénomènes qui ont lieu dans une inclusion, nous avons développé un environnement vidéo associé aux mesures micro-thermométriques. Le but est d'illustrer concrètement comment s'effectue la cavitation dans l'inclusion étudiée ce qui nous donnera des indices sur le mode homogène/hétérogène de la rupture de phase (Fig. 49).

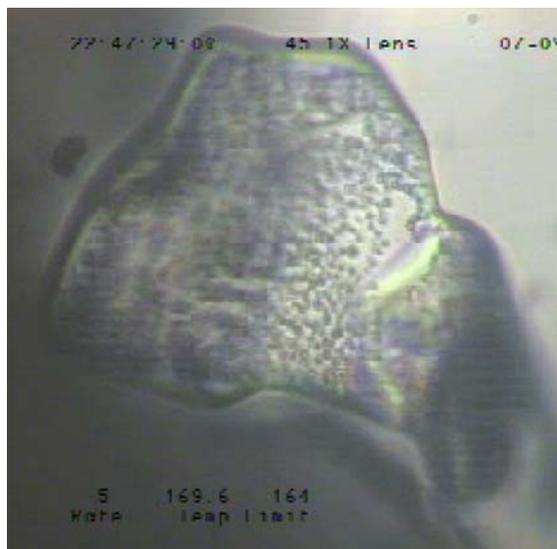


Fig. 49. Cavitation, semble-t-il homogène, dans tout le volume occlus (<http://www.iem.ac.ru/staff/kiril/>).

L'inclusion photographiée (cavité dans du quartz) contient une solution 4M de NaCl (densité correspondante de l'eau = 839 kg.m⁻³) et mesure une centaine de microns de diamètre. La température de saturation de l'eau liquide pour cette densité est de 221°C, mais la solution piégée se dé(méta)stabilise à 170°C apparemment de façon homogène (les bulles nucléent partout dans la cavité), ce qui correspond à -81 MPa. Les coordonnées de la spinodale sont pour cette densité (80°C, -173 MPa) : la solution résiste donc à peu près jusqu'à "mi-chemin" de la limite théorique.

Notre deuxième axe de travail est de caractériser le plus directement possible le liquide occlus, en utilisant des mesures spectrométriques haute résolution. Premier choix, la spectrométrie Brillouin, à la façon d'Alvarenga *et al.* (1993). La diffusion Brillouin est une mesure macroscopique de la vitesse du son. Elle consiste à mesurer le déplacement en fréquence provoquée par le déplacement d'une onde sonore dans l'échantillon. Ce déplacement est typiquement entre 3 à 30 GHz et les mesures se font à l'aide d'un interféromètre Fabry-Pérot. On peut déterminer les propriétés élastiques de liquides métastables en portant les inclusions préalablement étudiées à une température donnée, où l'on sait (par micro-thermométrie) que : (i) le liquide occlus est métastable, (ii) et le restera suffisamment longtemps pour faire les mesures. Techniquement, Alain Polian (partenaire de Paris 6) dispose du même appareil que celui utilisé par Alvarenga *et al.* pour leurs mesures. Il est de surcroît un ami de longue date de M. Grimsditch qui participait à l'étude d'Alvarenga. La mesure de vitesse une fois acquise, elle peut être convertie en pression de fluide à l'aide d'une équation d'état. On suppose donc encore une fois que l'équation d'état peut être extrapolée valablement mais on notera que c'est sur une autre dérivée que pour le calcul de la spinodale ou les conversions de micro-thermométrie (*cf.* équations (24)).

Si on écrit les formules analytiques développées :

$$\text{spinodale : } -\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 0, \text{ soit : } \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = 2\rho \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T + \rho^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} \right)_T = 0 \quad (28a)$$

conversion micro-thermométriques (24a) : $P = \rho^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T$ (28b)

mesures Brillouin (24i) :

$$\frac{w^2}{RT} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S = 1 + 2\rho \left(\frac{\partial f^r}{\partial \rho} \right)_T + \rho^2 \left(\frac{\partial^2 f^r}{\partial \rho^2} \right)_T - \frac{\left(1 + \rho \left(\frac{\partial f^r}{\partial \rho} \right)_T - \rho T \left(\frac{\partial^2 f^r}{\partial \rho \partial T} \right) \right)^2}{T^2 \left[\left(\frac{\partial^2 f^o}{\partial T^2} \right)_\rho + \left(\frac{\partial^2 f^r}{\partial T^2} \right)_\rho \right]} \quad (28c)$$

Ces trois calculs font donc appel aux 1^{ères} dérivées de la fonction de Helmholtz (spinodale, micro-thermométrie) et à ses 2^{èmes} dérivées (Brillouin). Même si cela ne fait pas preuve, la compatibilité de ces trois calculs (surtout les deux premiers avec le troisième), à partir de mesures obtenues sur le même matériel dans les mêmes conditions, sera une bonne indication de la robustesse de la démarche.

La deuxième démarche analytique consiste à caractériser l'état du fluide occlus en utilisant la spectroscopie moléculaire infra-rouge. L'idée de base est que les effets de confinement, les changements de structure de l'eau (plus exactement, les modifications de la dynamique de la molécule d'eau) à proximité des surfaces solides, sont aisément enregistrés par le déplacement du pic principal de la bande de vibration d'étirement du OH (e.g. Crupi *et al.*, 2003 ; Asay et Kim, 2005 ; Richard *et al.*, 2006). Néanmoins, la taille des inclusions est couramment de 10-20 μm de diamètre, ce qui est à peine égal ou même inférieur à la longueur d'onde du faisceau incident (20 μm), et limite l'analyse en source conventionnelle. La résolution latérale est très mauvaise et des cartographies un peu quantitatives exclues. J'ai donc sollicité Paul Dumas, qui est en charge du développement de la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL, dévolue à l'infra-rouge moyen (entre autres), et qui avait déjà travaillé sur des inclusions avec la source synchrotron du LURE. En effet, la brillance délivrée par ce type de source de photons, et la très bonne stabilité du faisceau, permettent d'effectuer des mesures spectroscopiques avec une haute qualité spectrale sur des champs de 3x3 μm . De surcroît, cette équipe dispose d'un microscope confocal avec lequel les cartographies 2D des bandes choisies sont au moins semi-quantitatives. La précision de la mesure confocale est même suffisante pour qu'on puisse envisager des reconstitutions qualitatives en 3D. Egalement, il est possible d'établir des cartographies de groupements contenus dans l'inclusion, comme CO₂ ou CH₄. L'excellent accueil reçu m'a permis de faire déjà quelques tests avec la source interne (Globar) de leur microscope (Fig. 50). La sensibilité de l'appareil est très bonne sur des tailles d'inclusions relativement faibles, autour de la trentaine de microns. On voit bien la bande de vibration d'étirement se déformer en fonction de la prise de mesure et surtout lorsqu'on se rapproche des bords de l'inclusion (variation confocale en z). Cela tend à indiquer que la connectivité des ponts hydrogène varie dans l'inclusion en fonction de l'éloignement aux bords, et ce à 10 ou plus μm de distance. Il nous semble qu'il s'agit d'une indication assez précieuse, qui pourrait représenter une voie d'explication sur les niveaux très élevés de métastabilité qu'on peut atteindre dans ces milieux.

Concrètement, P. Dumas vient d'acquérir une platine chauffante, en cours de test, qui nous permettra de porter les inclusions préalablement sélectionnée dans les gammes de température où elles sont métastables. Enfin, SMIS est sur le point d'être raccordée à la source de lumière synchrotron, ce qui nous donne bon espoir d'acquérir bientôt nos premières cartographies.

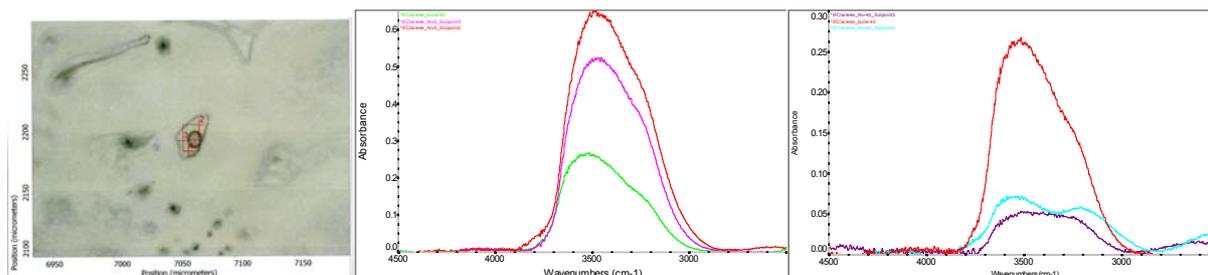


Fig. 50. Spectres IR obtenus sur le microscope confocal de la ligne SIMS en source interne (Globar). Les spectres du milieu sont pris à trois endroits différents de l'inclusion (cf. photo à gauche) à une profondeur quelconque notée 0, et ceux de droite sont pris aux mêmes endroits, 40 μm au-dessus.

L'imagerie moléculaire constitue une base idéale (théoriquement) pour discuter des effets de bords sur l'état de l'eau et, au-delà, pour discuter des hétérogénéités de répartition chimiques des solutés, en relation notamment avec les mécanismes d'initiation de la cavitation (hétérogène/homogène).

D'autres développements analytiques sont activement étudiés. La fluorescence UV-Visible, disponible au synchrotron Soleil à partir de 2007 avec la ligne DISCO pourrait nous permettre de renforcer les résultats sur l'homogénéité/hétérogénéité chimique dans les liquides occlus. De plus, nous sommes en train de rechercher et de tester (dans des capillaires simples) des fluorophores sensibles à la pression, qui pourraient nous permettre de réaliser une mesure directe de la tension de ces liquides. La difficulté est en fait de trouver une substance qui puisse résister aux conditions de synthèse hydrothermale des inclusions fluides synthétiques. La deuxième technique sur laquelle nous réfléchissons est l'utilisation de la micro-diffraction X, en lumière blanche et/ou monochromatique (μ -SXRD pour synchrotron radiation X-ray micro-diffraction). Notre contact est P. Goudeau (Lab. Métallurgie Physique, UMR 6630 CNRS — Université de Poitiers) qui utilise cette méthode depuis longtemps sur une source synchrotron américaine (Lawrence Berkeley National Lab.). Cette technique de mesure permet de calculer le tenseur des contraintes subies par un solide déterminé, à partir du spectre de diffraction obtenu à partir d'un faisceau mono- ou poly-chromatique (avantages / inconvénients de chaque faisceau à évaluer). Le point-clé que nous retenons est que cette méthode pourrait permettre d'enregistrer la traction subie par le solide du fait de la tension, de la pression négative, du liquide métastable occlus. Nous en sommes aux premiers contacts informels.

Un dernier aspect plutôt destiné à la communication scientifique pourrait être développé. Il s'agit des phénomènes d'opalescence critique. Les grandes fluctuations de densité dans un fluide proche de son état critique favorise une diffusion intense de la lumière. En fait, la discontinuité de l'indice optique ($n = 1$ pour les gaz et $n = 1,33$ pour l'eau liquide par exemple) crée une forte diffusion lumineuse : une lumière blanche en entrée ressort avec une teinte rougeâtre à peu près dans la même direction (il existe une expérience de ce type au Palais de la Découverte). La question est de savoir si la rupture de cavitation ne serait pas précédée de ce type d'opalescence.

2. SoPo : cavitation et écart à la stabilité

Ce projet de sonométrie porale est entièrement repris des travaux des physiologistes des arbres. Dès les années soixante, une première équipe écossaise va émettre l'idée que la cavitation, relaxation brutale de l'état métastable de l'eau dans les xylèmes, pouvait être enregistrée par l'émission acoustique qui lui est associée (Milburn et Johnson, 1966). Cette émission se fait dans un spectre très large, allant de l'audible aux ultra-sons, avec une très forte corrélation qualitative entre émissions acoustiques et cavitation dans les rameaux. Tyree *et al.* (1984) vont démontrer ensuite que les émissions dans la bande 100-300 kHz (ultra-sons) résultent bien de la cavitation et non de micro-déformations au sein des tissus du végétal. La même équipe américaine va ensuite confirmer en plein champ le lien entre les valeurs basses du potentiel hydrique de la plante, et donc l'intensité de la tension, et

l'apparition de la cavitation et d'émissions ultra-sonores (Tyree *et al.*, 1986). Ils ont même réussi à intéresser un industriel spécialisé dans l'émission acoustique (Physical Acoustics Corp.) qui propose un enregistreur de stress hydrique végétal commercial, le modèle dit 4615 (Tyree et Sperry, 1989). C'est un appareil toujours utilisé pour les études d'embolie dans les xylèmes, spécialement en fonction de la température. Pour plus d'informations, le lecteur pourra consulter les publications de l'UMR PIAF INRA-Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand (<http://www2.clermont.inra.fr/piaf/index.php>). Egalement le site d'H. Cochard, DR dans cette unité (<http://herve.cochard.free.fr/>).

Le principe est éminemment direct. L'implosion des micro-bulles formées dans l'eau métastable (§IG.3-7) est à l'origine de l'émission. C'est une source très localisée mais puissante, d'autant plus puissante que l'écart à la métastabilité est grande, car la transition de phase est plus rapide. L'évaporation ne fait elle aucun bruit, on a donc une sonde non pénétrative qualifiant l'état du liquide à l'intérieur : aussi longtemps qu'on enregistre des émissions acoustiques, de l'eau métastable existe dans le milieu. Au départ, c'est donc une sonde qualitative, qui fonctionne en mode oui/non mais démontrant sans ambiguïté ni discussion l'existence/persistence d'eau (capillaire) métastable dans les milieux poreux.

J'ai d'abord contacté H. Cochard, un des bons spécialistes français en physiologie des arbres, détenteur de surcroît d'un appareil 4615. Précisons que cet appareil est très compact, aisément transportable mais de fonctionnement un peu rudimentaire. L'appareil détecte un signal ou non, suivant que la tension reçue excède ou non 1 V. L'opérateur peut agir sur un paramètre, l'amplification du signal nécessaire pour compter une émission, qui est convertie en échelle décibel ($dB_v = 20 \cdot \log_{10} V_1/V_2$, V_1 l'amplification nécessaire, V_2 la référence 1 μV au capteur). L'équipe de Clermont a empiriquement constaté que les émissions par cavitation s'enregistraient pour 74 dB d'amplification. Au-dessous, rien n'était détecté ; au-dessus, des émissions hors cavitation l'étaient. Grâce au prêt du 4615 que H. Cochard nous a consenti, nous avons pu tester le comportement au séchage de filtres micro-poreux. Le protocole de l'expérience consiste à imbiber à saturation un ou plusieurs filtres mono-taille, éventuellement de les empiler, puis d'y poser le capteur par un simple couplage capillaire à l'eau, enfin de placer le tout dans un dessiccateur dont l'humidité relative est contrôlée par une solution de salinité connue. L'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte thermostatée à 20°C (Fig. 51).

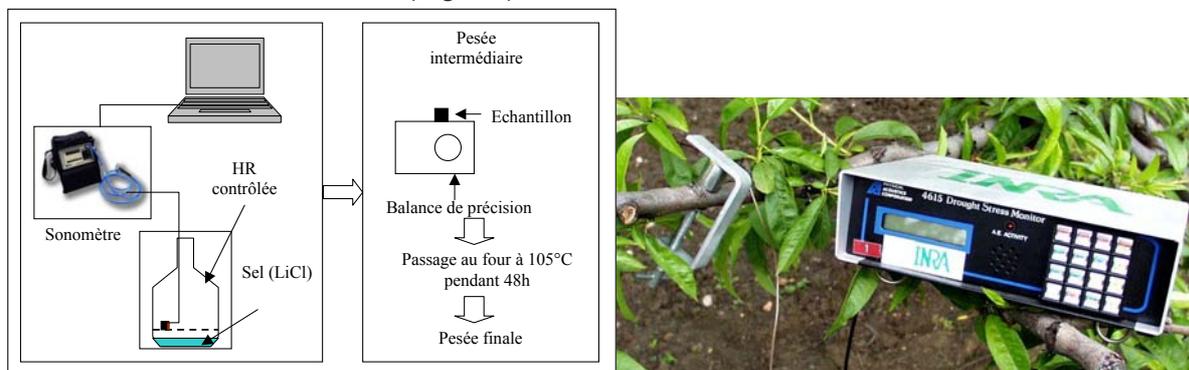


Fig. 51. Schéma de principe du protocole sonométrie et photo du 4615 (le petit cylindre dans le serre-joint sur la branche est le capteur (Pettenati, 2006).

L'expérience a été réalisée avec deux types de filtres, des Whatman n°42 avec des tailles de pores de 2.5 μm et des Sartorius de 8 et 0.8 μm . L'idée a été de superposer ces différents filtres en intercalant de plus fins entre des plus grossiers, et inversement. Les résultats bruts s'interprètent aisément dans un cadre de métastabilité capillaire (Fig. 52).

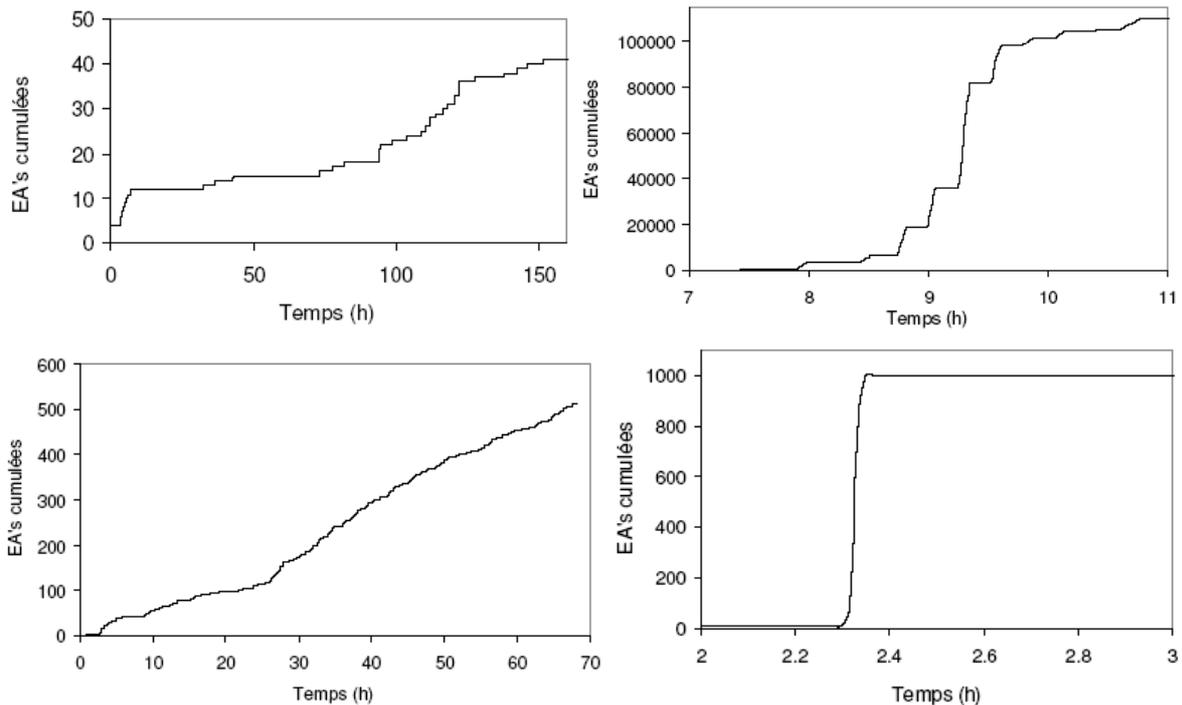


Fig. 52. Emissions acoustiques cumulées : en haut avec des filtres 2.5 μm (à gauche, 1 filtre, à droite 5 filtres empilés) ; en bas à gauche, 2 Whatman 2.5 μm encadrent 1 Sartorius de 8 μm ; en bas à droite, 2 Sartorius 8 μm encadrent 1 de 800 nm.

L'eau disponible s'évapore mais semble aussi caviter très rapidement après le début du séchage avant que les ménisques capillaires ne prennent place et ne freinent la cavitation. La succession d'événements dépend de la configuration. Lorsque le filtre le plus grossier est à l'intérieur (bas gauche), la cavitation est continue ce qui peut s'interpréter par la mise sous tension des filtres les plus fins à l'extérieur, puis un pompage capillaire à partir du réservoir que constitue le filtre grossier. Lorsqu'au contraire deux filtres grossiers encadrent un plus fin (bas droite), c'est ce dernier qui règle le processus : pompage capillaire de l'eau des filtres "extérieurs", puis cavitation brutale lorsque l'eau ainsi collectée au centre du dispositif atteint sa limite de métastabilité. Si on travaille avec un empilement de filtres mono-taille (figures du haut), il apparaît que la claquage du système se fait en fonction de l'éloignement au front d'évaporation (surtout visible sur la figure en haut à droite).

Ces résultats prometteurs nous ont poussé à contacter la branche France du fabricant de ce type d'appareil (Euro Physical acoustics, Sucy-en-Brie), pour essayer d'évaluer s'il ne serait pas possible d'aller plus loin dans l'interprétation en traitant le signal acoustique. L'idée s'est révélée réalisable avec l'aide d'un appareil moins rudimentaire que le 4615 et donc forcément moins mobile. Il s'agit du LOCAN 320, qui est réellement un appareil de mesure complet d'émission acoustique, dédié par exemple aux suivis d'essais de fatigue sur différents matériaux ou à la détection de certains phénomènes de corrosion (Fig. 53).

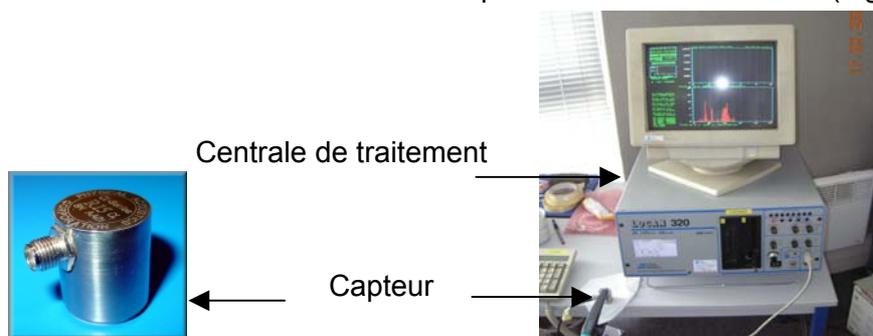


Fig. 53. Locan 320 et capteur d'émission, seul (gauche) et posé sur un filtre (droite).

Le principe est beaucoup plus évolué. La mesure est normalisée à une tension réglable (seuil de détection) : est compté comme émission tout ce qui est supérieur à ce seuil. Concrètement, en tenant compte du bruit électronique (le bruit capteur est à 18 dB) et des capacités de l'équipement, la sensibilité de l'appareil ne permet pas de seuiller correctement en dessous de 27-28 dB (20^{aine} μV en voltage détection). Les mêmes caractéristiques d'enregistrement qu'avec le 4615 sont obtenues avec un seuil à 46 dB.

En terme de montage, l'appareil enregistre en fait l'onde élastique transitoire associée à l'émission acoustique, et produite lors de l'implosion des micro-bulles. La source est donc le micro-volume d'eau où la bulle prend naissance puis implose. C'est l'eau puis le support solide (filtre) qui va réaliser le transfert jusqu'au capteur. Le couplage capteur-filtre est donc important, comme celui entre les différents filtres. Les caractéristiques majeures enregistrées par l'appareil pour chaque train d'ondes sont représentées ci-dessous (Fig. 54).

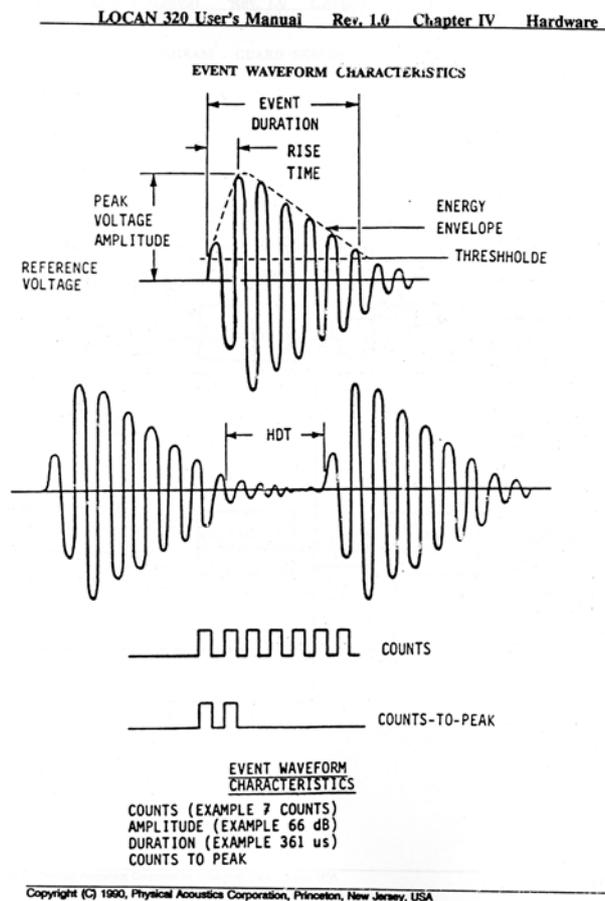


Fig. 54. Caractéristiques de chaque évènement d'émission (manuel Locan 320).

Grâce au soutien de l'UMR IDES, au choix d'un matériel d'occasion, à une remise de prix supplémentaire dont je remercie A. Proust d'EPA, et à la sollicitation du budget de Surchauf, j'ai pu acquérir cet appareil. Après quelques tests de mise en route, il attend au laboratoire de révéler de nouvelles caractéristiques de la métastabilité naturelle. Je compte d'abord reproduire les résultats acquis avec le 4615 sur les filtres mono-taille, voir de façon plus précise l'influence de la taille de ces filtres (avec des filtres plus fins), puis explorer les différents paramètres enregistrés pour en évaluer la pertinence dans la démarche entreprise.

Partie C. Trame de futurs projets

1. SoNa : cavitation et métastabilité capillaire

Le projet de sonométrie en milieu naturel est évidemment en ligne avec SoPo et en constitue l'achèvement logique. Les rappels théoriques précédents ont souligné que l'eau capillaire peut être stable grâce à la courbure de sa surface qu'elle maintient en s'appuyant aux bords du pore. On peut aisément imaginer que le pore soit trop grand pour l'intensité capillaire donnée sans rupture du pont capillaire : l'équilibre de Young-Laplace n'est plus respecté.

A l'aide de la mise au point laboratoire, l'objectif est de mettre en évidence la métastabilité dans ces milieux en différentes étapes :

- étape 1 : mise en évidence de la métastabilité en surface ;
- étape 2 : enregistrement en fonction de la profondeur en utilisant des baguettes à pointe d'acier plantées à différentes profondeurs, pour faire le couplage surface-profondeur. La grosse difficulté prévisible est le couplage baguette-sol-eau capillaire ;
- étape 3 : corréliser avec des mesures de psychrométrie.

SoNa a explicitement pour objectif de proposer un capteur (pas trop !) pénétratif de l'hétérogénéité d'état physique de l'eau des sols, qui permette d'asseoir l'approche thermodynamique capillaire sur des bases naturalistes.

2. SurF : surchauffe et fragmentation

Les éruptions à magma visqueux peuvent être effusives ou explosives en fonction du comportement de la phase gazeuse dans le magma. Lors de la remontée de la chambre magmatique vers la surface, l'exsolution des gaz dissous due à la dépressurisation augmente la charge en bulles. Lorsque cette fraction de bulles devient élevée, le flux passe d'un régime laminaire à un régime turbulent au niveau dit de fragmentation. En-dessous de ce niveau, le magma est continu et cohérent même s'il contient des bulles, au-dessus le magma se disperse en fragments (d'où le nom) séparés par une phase gazeuse.

Les modèles de nucléation de gaz dans les conduits volcaniques calculent le taux de formation de bulles en fonction de la dépressurisation et du contenu en eau. La CNT (§IG.3.6 et 3.7, p. 33 et suivantes) permet ce calcul et, bien entendu, un certain degré de surchauffe doit être atteint pour nucléer significativement puisque l'interface liquide-vapeur doit être créée dans un magma : la barrière d'énergie est importante (W^* dans (10), p. 35). Massol et Koyaguchi (2005) ont intégré quantitativement cet effet au sein d'un modèle dynamique de remontée magmatique (Fig. 55) (Hélène Massol appartient à l'UMR IDES).

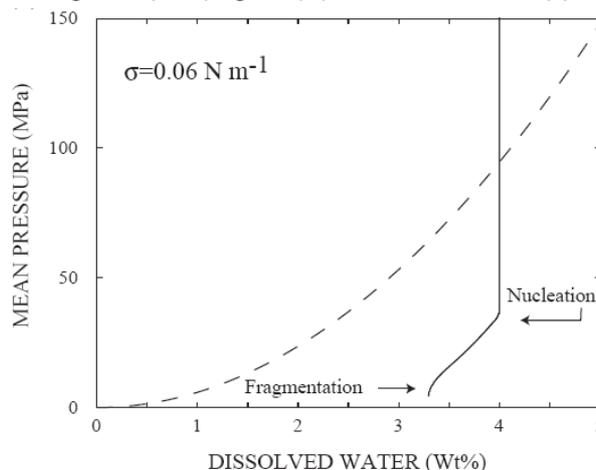


Fig. 55. Evolution de la quantité d'eau dissoute dans le magma avec la dépressurisation, en trait continu, comparée à la courbe de solubilité à l'équilibre, en pointillés (Massol et Koyaguchi, 2005).

Un résultat significatif du calcul est que la première nucléation (1^{ère} rupture de pente sur la courbe en trait continu) ne s'accompagne pas d'un retour du système biphasé (liquide

résiduel - bulle de gaz) aux conditions d'équilibre comme c'est le cas dans les inclusions fluides (§I.B.1-3-1). Comme la dépressurisation du système se poursuit du fait de la remontée continue du magma, l'écart à la stabilité est maintenu provoquant un deuxième épisode de nucléation dans le liquide résiduel (2^{ème} rupture de pente, notée "fragmentation"). En fait, comme les pentes des deux courbes concernées (Fig. 55) sont différentes, la métastabilité de l'eau liquide résiduelle s'accroît entre les premier et deuxième épisodes de nucléation. Les rayons de bulles associées à la deuxième nucléation sont logiquement plus petits : on se rapproche des conditions de nucléation homogène. On notera que la nucléation de nombreuses petites bulles et la dépressurisation concomitante du système complet favorisent tous deux un déclenchement de la fragmentation.

Ce panorama vite tracé pourrait servir de base à des travaux complémentaires avec H. Massol. Premier point, la température : comment les schémas développés dans ce mémoire s'insèrent-ils à 850°C, isotherme de calcul du modèle de nucléation ? Ensuite, la cavitation : l'émission acoustique associée à la nucléation a-t-elle une place dans la fragmentation ? On notera pour l'anecdote que les soviétiques avaient vu un de leur bâtiment de recherche exploser lorsqu'un litre d'eau métastable avait cavité (comm. pers. : J. Teixeira). Troisième point, les durées de vie métastables vs. le degré de métastabilité (§II.B.2, p. 102) : sont-elles compatibles avec les conditions entre les deux épisodes de nucléation ? Quatrième point, les capacités géochimiques de l'eau métastable : l'eau surchauffée dissout mieux les gaz que l'eau normale (§II.A.2-2, p. 83). Le degré de surchauffe est-il suffisant pour que cet effet joue un rôle dans la dynamique de dégazage et en particulier sur le nombre de bulles nucléées lors du 2^{ème} évènement ?

3. TCap : transport capillaire

Dans ce projet, je voudrais m'attacher aux circulations sous gradient capillaire. Elles sont généralement présentées uniquement en terme de gradient de potentiel matriciel dans les sols, sans guère tenir compte des films. Richards (1931) le notait déjà : une fois l'adhésion réalisée, les forces impliquées dans la mouillabilité n'agissent plus sur le mouvement du liquide. Dans ce cadre, elles n'ont pour rôle que de maintenir le film sur le solide en avant du ménisque capillaire. Si un gradient de pression capillaire prend place, dans un système de pores hétérométriques par exemple, la différence de pression entre deux micro-volumes capillaires ("ressentie" *via* les films par exemple : loi de Pascal) permettra un glissement de l'eau capillaire sur les films, si l'angle de contact n'est pas défavorable. "The liquid lying outside the adsorbed films is free to move under the action of unbalanced forces" (Richards, 1931). L'équation déduite par Richards dans cette publication célèbre est logiquement exprimée en terme de lois de l'hydrostatique, avec un bilan sur les effets gravitaires et capillaires.

En continuité de cette approche, j'aimerais m'intéresser aux effets liés à la canthotaxie. Lorsqu'on dessine deux capillaires emboîtés de taille différente (Fig. 56), l'équilibre hydrostatique est réalisé lorsque le plus fin est entièrement rempli et présente un ménisque convexe à son ouverture.

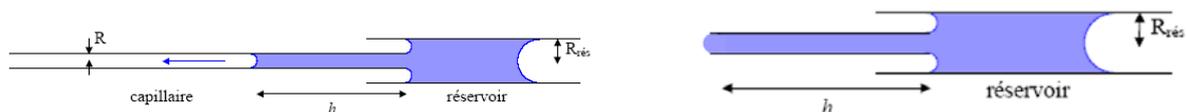


Fig. 56. Gauche : remplissage spontané du petit capillaire mis en contact avec un capillaire plus gros (Bico, 2000, p. 177). Droite : position finale d'équilibre.

Les mêmes deux tubes mis verticalement changent un peu le problème avec une importance plus grande de la gravité. Ce type de schéma peut être varié à l'infini, mais je voudrais insister sur deux situations-types. D'abord, on peut imaginer que le capillaire fin débouche lui-même sur un capillaire de taille encore supérieure à son propre réservoir, et dans lequel l'eau s'écoule par percolation gravitaire. On peut ainsi réaliser une continuité liquide transitoire entre eaux stagnante et mobile lors d'un suintement d'eau dans un grand pore suite à une pluie. L'eau s'écoulant va rompre le ménisque convexe qui dépasse de

l'ouverture du pore fin, et un pompage par gradient de pression pourra s'installer qui remonte jusqu'au pore réservoir en arrière. Deuxième expérience de pensée : à une certaine humidité, le sol contient un grand volume d'eau, continu grâce à des pores réservoirs d'assez grande taille qui connecte le réseau de pores plus fins. Si l'humidité diminue, ces pores-relais peuvent se désaturer, et un volume encore important d'eau se trouver discontinu sous forme de micro-volumes isolés. Si l'humidité de l'air continue de baisser, les ménisques capillaires pourront être de surcroît métastables, et ce d'autant plus facilement que le volume concerné est plus petit.

Le rôle des films est négligé dès la mouillabilité du système réalisée. Néanmoins, il me semble intéressant de réfléchir au rôle qu'ils jouent lors des phases de ré-humectation ou au contraire d'encroûtement superficiel. Le rapport de ces événements avec l'érosion hydrique pourrait peut-être permettre de nouer des collaborations intéressantes avec des spécialistes.... Au-delà, j'ai déjà souligné la possibilité qu'il existe une transition de mouillage isotherme lorsque l'humidité change (§I.A.1-4-1). Un examen plus poussé de cette hypothèse permettra peut-être d'envisager qu'on puisse mobiliser des colonnes capillaires à taille de tube constante.

Enfin, je relève la mobilité des systèmes bigouttes (Bico, 2000) liés au bilan des tensions de surface entre deux liquides contenus dans le même tube (Fig. 57). Egalement, il y a un mouvement ou une possibilité de mouvement (selon l'angle de contact) d'un liquide seul lorsque le tube présente une asymétrie d'affinité pour le fluide, soit pour des raisons de forme (conique), soit du fait de la nature des parois (naturelles, ou transformées par le fluide mobile).

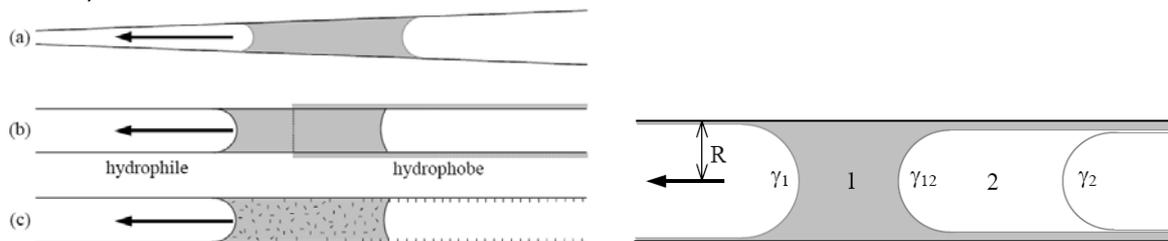


Fig. 57. Gauche : systèmes asymétriques conduisant à un mouvement spontané : (a) tube conique, (b) tube de mouillabilité variable, (c) liquide réactif (Bico, 2000, p. 70) ; droite : schéma de principe du bilan interfacial dans un bigoutte (Bico, 2000, p. 70).

Des vidanges/remplissages capillaires peuvent être imaginés lorsque ces principes sont appliqués à l'invasion d'un sol non-saturé par un solvant organique lors d'une pollution.

Chapitre II.

Interactions chimiques sous courbure capillaire, éventuellement métastable

Partie A. Comptes-rendus d'observations et pistes interprétatives

Les livres de Defay et Prigogine (1951), et sa version anglaise plus fouillée sur certains points (Defay *et al.*, 1966), Stumm (1992), Sposito (1994), et Stumm et Morgan (1996), m'ont été d'une lecture précieuse pour progresser dans les concepts utilisés dans ce chapitre.

1. Géochimie d'interaction et capillarité

1.1 Loi d'action des masses, activité et état standard

La loi d'action des masses, découverte empiriquement par Guldberg et Waage et publiée en 1864, repose sur deux conclusions d'observations : (i) la force motrice d'une solution est d'abord dépendante de la masse des substances en jeu ; (ii) beaucoup de réactions sont incomplètes car réversibles.

La masse n'est cependant pas une notion thermodynamique et l'équilibre chimique au sens thermodynamique du terme est basé sur le critère de Gibbs. Dans le cas d'un système hétérogène, maintenu à pression et température constantes, on a à l'équilibre :

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (29a)$$

Le potentiel chimique est une grandeur pleinement thermodynamique : c'est la grandeur intensive (non dépendante de la taille du système, ici du nombre de moles) adaptée à l'étude de l'équilibre chimique lorsqu'il y a un transfert ou une transformation de matière. Chaque constituant du système a un potentiel chimique dont la valeur indique sa propension à se transférer d'une phase à une autre, ou à être transformé en un nouveau composé. De la même façon que l'énergie thermique est transférée des régions de haute température à celles de plus basse température, la matière s'écoule/se transforme vers les phases/substances de plus bas potentiel chimique.

Comme pour les autres propriétés thermodynamiques, on ne connaît pas la valeur absolue du potentiel chimique d'une substance : ce serait son enthalpie libre de création *ex nihilo* ! On se donne donc une première échelle conventionnelle en fixant des substances ayant un potentiel nul, comme l'électron, le proton, ou encore la plupart des éléments chimiques de la classification. Toutes les propriétés d'un composé sont ensuite exprimées par rapport à sa "formation à partir de ses éléments". Dans un deuxième temps, un état de référence est défini conventionnellement pour chaque état physique particulier (solide, liquide, gaz, soluté) où la substance dans l'état considéré est "pure". Le potentiel chimique d'une substance va alors pouvoir s'écrire :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (29b)$$

où μ° est le potentiel chimique dans l'état standard de la substance et a est son activité. L'activité, dite aussi concentration thermodynamique, est la différence de potentiel thermodynamique entre l'état standard (μ° , $a = 1$) et l'état actuel étudié (μ , $a < > 1$). C'est une grandeur sans dimension dont la connexion avec le potentiel chimique se fait par le concept de fugacité :

$$a = \frac{f}{f^\circ} \quad (29c)$$

La fugacité d'une substance est calculée comme la pression de sa vapeur avec laquelle elle est à l'équilibre. f° est alors la fugacité à l'état standard et f celle dans l'état étudié.

On voit qu'au final, tout repose sur la définition qu'on se donne de ce que sera l'état standard. Pour liquides et solides, l'état standard est défini à toutes pressions et températures (un point déjà abordé pour l'eau liquide) ; pour les gaz, le plus usuel est "l'activité est de 1 pour un gaz parfait à 1 atm" ; pour les substances dissoutes c'est "la solution 1M supposée infiniment diluée". Toute déviation à cet état se traduit par une modification d'activité.

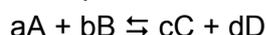
D'après les conventions précédentes, les liquides et solides purs auront toujours une activité de 1, les gaz aussi s'ils sont idéaux, les solutés également pour des solutions diluées. Dans ces deux derniers cas, les états standard n'existent pas vraiment, un gaz n'est jamais parfaitement idéal (aucune interaction inter-moléculaire), et la solution 1M infiniment diluée n'existe jamais à strictement parler (constante diélectrique finie). Pour les solutés, on écrit :

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (29d)$$

avec l'indice i pour les solutés aqueux, m la molalité, γ le coefficient d'activité. γ intègre toutes les interactions susceptibles d'éloigner un soluté donné de son état standard, comme les interactions soluté-soluté et soluté-solvant (§1.A.3-3). Un moyen pragmatique d'aborder cette question est de se rappeler les considérations sur la pression osmotique et les propriétés colligatives. Aussi longtemps que la pression de vapeur d'une solution donnée est, dans la précision de la mesure, égale à celle de l'eau pure, on pourra aisément supposer qu'on est idéal, et donc l'activité est égale à la concentration ($\gamma = 1$). Sinon, il est nécessaire de choisir un modèle pour calculer le coefficient d'activité.

1.2 Constante d'équilibre et indice de saturation

Dans le cas d'une réaction chimique entre des réactants et des produits à température et pression constantes, l'équilibre est atteint lorsque son enthalpie libre est nulle ($\Delta_R G = 0$). Par exemple :



$$\text{on écrit: } \Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln Q \quad (30a)$$

$\Delta_R G^\circ$ est l'enthalpie libre réactionnelle à l'état standard et Q est le quotient réactionnel, rapport des activités des produits sur celles des réactants :

$$Q = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (30b)$$

Lorsque $\Delta_R G = 0$, on déduit :

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K \quad (30c)$$

Q est alors noté K pour signifier qu'il s'agit d'un rapport d'activités particulier, celui de l'équilibre chimique. Ce rapport peut prendre n'importe quelle valeur en soi, mais est proportionnelle à l'enthalpie libre réactionnelle dans l'état standard. Cette égalité nous permet de comprendre que la différence des enthalpies libres est, dans l'état d'équilibre, compensée par la différence des activités : les masses (K) équilibrent les potentiels ($\Delta_R G$). Le but est que l'ensemble soit en équilibre, que produits et réactifs aient un bilan nul. Finalement, il vient :

$$\Delta_R G = RT \ln \frac{Q}{K} \quad (30d)$$

Le rapport Q/K (ou $\log Q/K$ suivant un usage plutôt anglo-saxon) est l'indice de saturation de la réaction chimique considérée. S'il est égal à 1 (à 0), la réaction est à l'équilibre, sinon on est soit sous-saturé, soit sur-saturé.

Les calculs de constante d'équilibre peuvent devenir rapidement assez lourds. A. Lassin du BRGM a modifié Supcrt92 pour le rendre apte aux calculs en métastabilité (extrapolation des propriétés du liquide dans le domaine surchauffé), qu'il a appelé Thermo_ZNS. Les caractéristiques essentielles de ce programme sont décrites dans Lassin *et al.* (2005).

2. Equilibres géochimiques en phase dissoute capillaire

2.1 Complexation et spéciation

Nous avons maintenant parcouru le chemin qui nous permet de calculer ce que deviennent les équilibres chimiques lorsque l'eau se trouve dans un état capillaire et/ou métastable. Les

réactions les plus simples qu'on peut écrire sont les équilibres de complexation puisque tous les partenaires sont à la même pression dans la solution. Par exemple :



$$\text{On écrit : } K = \frac{(\text{CaCl}^+)}{(\text{Ca}^{2+})(\text{Cl}^-)} = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\circ}{RT}\right) \quad (31)$$

Puisque la même pression capillaire affecte le système, il suffit de calculer la variation de l'enthalpie libre de réaction avec la tension en utilisant le modèle de Tanger et Helgeson (1988) (Fig. 58). Les réactions de complexation sont plutôt rapides et l'équilibre est atteint rapidement (entre 1 $\mu\text{sec.}$ et quelques heures ; Sposito, 1994). Aussi, pour une solution complexe donnée, on suppose souvent que tous les équilibres possibles de complexation sont vérifiés simultanément. A partir des compositions chimiques élémentaires mesurées, il est alors possible de décrire la spéciation, c'est-à-dire les différentes formes dissoutes (et leurs concentrations respectives) de chaque élément co-existantes dans le mélange complet (Fig. 58).

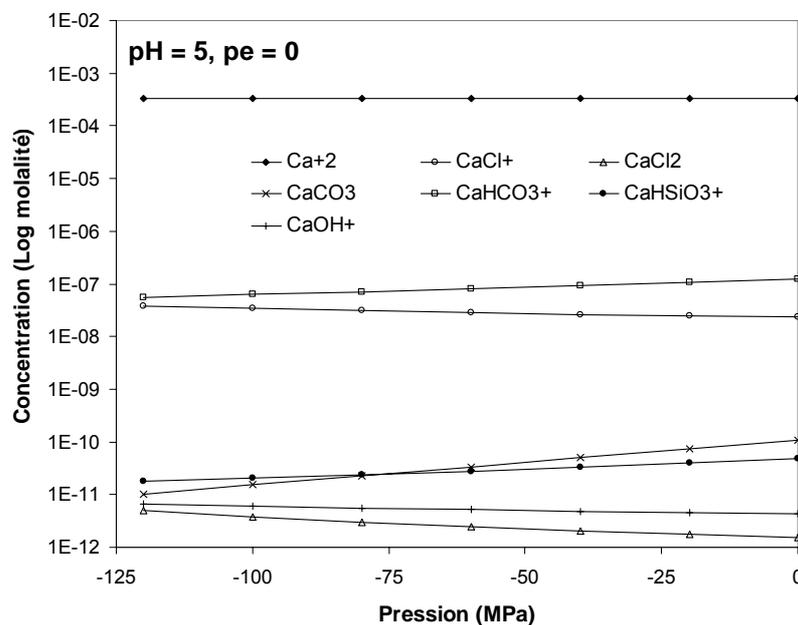
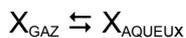


Fig. 58. Spéciation du Ca^{2+} à pH 5 et 25°C pour différentes pressions capillaires (sortie Thermo_ZNS).

La baisse de pression peut entraîner aussi bien une augmentation qu'une diminution de la complexation. Le bilan doit être fait au cas par cas.

2.2 Dissolution des gaz

Les équilibres de l'eau avec l'atmosphère vont provoquer la mise en solution de solutés neutres, qui peuvent se transformer ultérieurement (e.g. CO_2) ou non (e.g. O_2 , N_2).



$$\text{et : } k_H = \frac{(X_{\text{aqueux}})}{p_{\text{gaz}}} \quad (32a)$$

en assimilant la fugacité du gaz à sa pression partielle dans l'atmosphère. La constante d'équilibre est indiquée H : par tradition, on l'appelle loi de Henry car il a décrit le premier la répartition d'un gaz entre phase aérienne et phase dissoute. On écrit :

$$\ln \frac{k_H(T,P)}{k_H(T,1)} = -\frac{1}{RT} \cdot \int_1^P \Delta_R V^\circ_{T,P} \cdot dP \quad (32b)$$

Comme les espèces dissoutes sont compressibles, leurs volumes changent avec la pression de la solution en suivant (par hypothèse) le modèle de Tanger et Helgeson (1988). Par

contraste, la pression partielle d'un gaz donné dans l'air ne change pas puisque seule la pression de la solution est modifiée. (32b) peut être réarrangée :

$$\ln \frac{k_H(T,P)}{k_H(T,1)} = -\frac{1}{RT} \left(\int_{f_{\text{gaz}} \text{ à } 1 \text{ bar}}^{f_{\text{gaz}} \text{ à } P} V_{\text{gaz}}^{\circ} df_{\text{gaz}} - \int_{1 \text{ bar}}^P V_{\text{soluté}}^{\circ} dP \right) \quad (32c)$$

en supposant $d(f_{\text{GAS}}) = 0$: $\ln \frac{k_H(T,P)}{k_H(T,1)} = \frac{1}{RT} \int_{1 \text{ bar}}^P V_{\text{soluté}, T}^{\circ} dP$ (32d)

Le calcul est donc effectué en tenant compte du fait que le système est dans ce cas anisobare, et que les variations de pression caractéristiques de l'état capillaire n'en affectent qu'une partie de ce système. Concrètement, les gaz se dissolvent mieux dans l'eau capillaire que dans l'eau libre (Fig. 59).

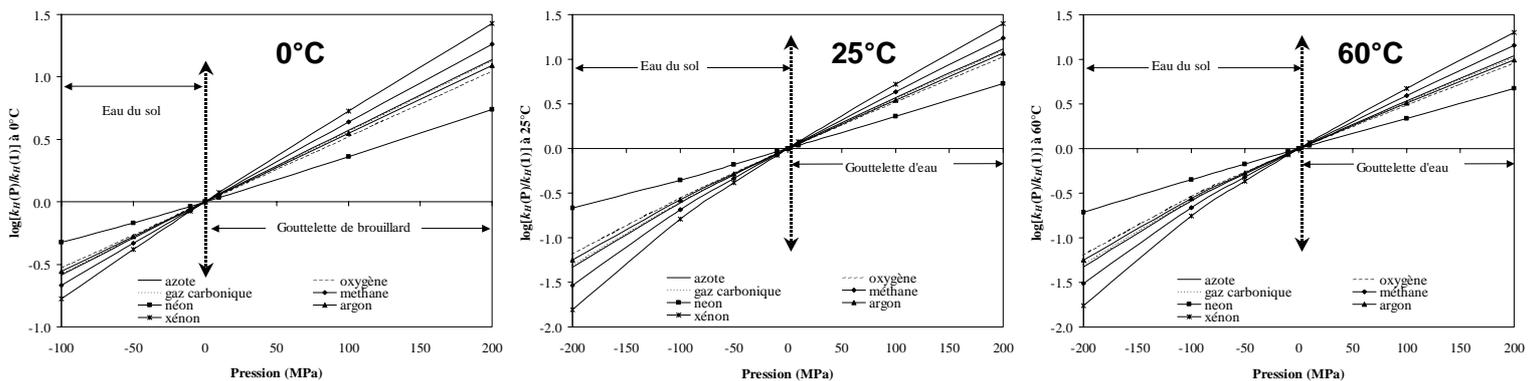


Fig. 59. Augmentation de solubilité de sept gaz lorsqu'ils se dissolvent dans l'eau capillaire (pression négative), ou dans des gouttelettes de brouillard (pression positive) (Mercury *et al.*, 2003).

Les données thermodynamiques nécessaires et le tableau de valeurs calculées à -25° , 0° , 25° et 60°C sont publiées (Mercury *et al.*, 2003). L'augmentation de solubilité est plus ou moins importante suivant la nature du gaz : en général, plus le poids moléculaire augmente, meilleure est la solubilité à 1 bar, et plus importante sera l'augmentation/diminution de solubilité capillaire/en gouttelette. Cette prédiction de calcul est compatible avec les mécanismes de dissolution des gaz dans l'eau (e.g. Mercury *et al.*, 2003), généralement décrits en deux étapes : la formation d'une cavité dans le solvant, et l'interaction attractive. En deux mots, la probabilité de trouver une cavité disponible est plus importante dans l'eau surchauffée, car la densité baisse de même que l'énergie cinétique moléculaire (réseau plus idéal, §IG.4), et l'interaction dépend du poids de la molécule à attirer. Elle est aussi compatible avec un certain nombre de résultats expérimentaux ou de terrain (cf. Mercury *et al.*, 2003 ; Mercury, 2004 ; Lassin *et al.*, 2005 et les références qui y sont citées). On citera en particulier le cas de la zone non saturée sous les fonds océaniques où la stabilité des clathrates résulte d'une compétition entre la sursaturation capillaire en gaz dissous évoquée ci-dessus et l'inhibition, également capillaire, de l'hydrate de gaz (Ben Clennell *et al.*, 1999 ; Henry *et al.*, 1999).

Ce résultat a des conséquences potentiellement intéressantes pour l'interprétation des observations de terrain. Par exemple, une modification de concentration d'un gaz donné (comme CO_2) dans une solution piégée (carotte de glace, inclusions diverse) peut être corrélée à une modification de la pression partielle dans l'air au moment du piégeage du fluide, ce qui peut être une donnée importante pour les études paléo-climatiques. En fait, une anomalie de concentration ("excès d'air") peut également être due au fait que l'eau piégée était sous tension capillaire, donc à composition atmosphérique constante. Un moyen simple de trancher entre ces deux hypothèses est de mesurer la composition d'autres gaz dans la même solution : la capillarité produit un effet sur tous les gaz mais avec des intensités variables (fractionnement de solubilité). S'il s'agit d'une augmentation de pression partielle atmosphérique, l'anomalie de concentration sera beaucoup plus spécifique. Cela nous a permis d'intégrer l'influence de la zone non saturée dans un modèle d'explication de l'excès

d'air en gaz rares mesuré dans certains aquifères (“the NP-model” pour “Negative Pressure model” ; Mercury *et al.*, 2004). Ce modèle semble plutôt efficace (Hall *et al.*, 2005). On remarquera avec le graphique à 0°C que l’effet cité est valable dans l’eau résiduelle des sols gelés ou des glaces polaires. A 0°, la limite spinodale est de -122 MPa ce qui limite les capacités de métastabilité de l’eau (voir l’échelle des abscisses). Ceci dit, la plage de variations de solubilité avec la pression reste similaire sur la gamme de température étudiée.

Autre remarque, on constate que la quantité de CO₂ dans une eau à -100 MPa est 20 fois plus élevée que dans l’eau libre. Si on convertit la gamme de pressions capillaires en contenu en eau dans un sol non-saturé, et qu’on étend ça sur la superficie des déserts et zones arides (mettons), on arrive à des volumes de gaz piégé assez considérables, même en ne tenant compte que du premier mètre de profondeur. Le stockage du CO₂ ne se réaliserait-il pas effectivement en surface ? Les milieux non saturés seraient alors un nouveau puits à CO₂ (par exemple) à considérer.

Enfin, il est intéressant de noter que plus un système devient métastable, c’est-à-dire plus il risque de caviter par nucléation hétérogène (liquides “sales”), plus grande est la solubilité des gaz. Ce deuxième effet favorise certainement la résistance du liquide à la cavitation en augmentant W^* (éq. (10), p. 35).

3. Solutions étirées et matrice solide des pores

Un simple regard sur le diagramme de phase de l’eau (Fig. 6, p. 25) suffit pour conclure que lorsque l’équilibre liquide-glace est extrapolé en pression négative, une augmentation du point de fusion devrait être mesuré. Ce raisonnement direct est expérimentalement renforcé par des mesures de prise en gel dans les inclusions fluides, avec des augmentations mesurées jusqu’à +6.5 °C (Roedder, 1967) correspondant à une tension de -100 MPa. Henderson et Speedy (1987) ont également mesuré une augmentation du point de fusion dans des capillaires jusqu’à 1.66°C et -22.8 MPa, tout à fait compatible avec une extrapolation de la courbe de fusion (Mercury et Tardy, 2001). Ces expériences se caractérisent par le fait que le capillaire est entièrement rempli d’une eau portée soigneusement sous tension en l’absence d’air, donc sans courbure méniscale. Dans le même temps, un certain nombre d’expériences menées sur des colonnes capillaires classiques ont conduit au contraire à proposer une diminution du point de fusion (e.g. Schmidt *et al.*, 1995 ; Morishige et Kawano, 1999 ; Liu *et al.*, 2003). Ces expériences s’interprètent par analogie avec la loi de Kelvin (éq. (19), p. 45), qui permet de prédire que la tension de vapeur des petits cristaux est plus grande que celle des gros, mais aussi que leur température de fusion sera plus basse à pression de vapeur constante (équation de Gibbs-Thompson¹¹), tout cela à cause de la courbure de l’interface eau-solide. Pour un cristal sphérique de rayon r (Defay et Prigogine, 1951) :

$$\ln \frac{T}{T^\circ} = - \frac{2\gamma_{sl}}{r_{sl}} \frac{V_s}{L_{\text{fusion}}} \quad (33a)$$

avec T° le point de fusion usuel, V_s le volume molaire du solide, L_{FUSION} la chaleur latente.

Cette question de courbure est tout à fait capitale et donne une contrainte “géométrique” à l’application des concepts qui vont être développés. En effet, tant que la taille du système est petite devant le rayon de la courbure, cette dernière peut être négligée. On peut citer l’exemple de l’approximation de Derjaguin : dans les appareils à forces de surface, on calcule la force qui s’exerce entre les deux sphères expérimentales (ou une sphère et un plan, mais peu importe) en supposant que chaque élément de surface n’interagit qu’avec

¹¹ D’après J.W. Gibbs qui a formalisé les conditions d’équilibre (Gibbs, 1928), et trois Thomson : James Thomson pour son lien entre diminution du point de fusion et effets de pression (entre autres) (Thomson, 1849, 1862), William Thomson (frère du précédent), 1^{er} Baron Kelvin, pour la relation entre pression de vapeur et courbure (Thomson, 1871), et Sir Joseph J. Thomson pour son étude du rôle de la courbure sur la température d’équilibre d’une goutte entourée de vapeur, et d’un cristal entouré de liquide (Thomson, 1888).

l'élément situé en face de lui (e.g. Adamson et Gast, 1997). Cette approximation (basée sur une théorie macroscopique de l'attraction moléculaire entre corps condensés dont nous reparlerons au chapitre III) permet de démontrer que la force d'attraction entre deux sphères est proportionnelle à l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux plans parallèles des deux même matériaux (<http://joss.mouette.free.fr/static/surfaces.pdf>, p. 34). Au contraire, dans les systèmes qui nous occupent dans ce chapitre, la courbure est telle qu'elle ne peut être négligée. On conçoit que les effets de courbure seront d'autant plus important qu'on sera dans un espace restreint.

L'accent est mis sur la restriction géométrique imposée par la taille du tube capillaire qui favorise le petit cristal dont le point de fusion/solidification est plus bas que son équivalent étendu. La(les) raison(s) pour laquelle(lesquelles) les tubes de Berthelot, vrais (Henderson et Speedy, 1987) ou analogues comme le sont les inclusions fluides (Roedder, 1967), ne présentent pas cet effet de restriction, n'est(ne sont) pas très claire(s). Nous l'avons interprété (Mercury et Tardy, 2001) comme une indication de situations isobares (augmentation du point de fusion) ou anisobares (diminution) (cf. paragraphe suivant, §3.1).

(33a) peut se simplifier au 1^{er} ordre ($\ln(1+u) \approx u$) sous la forme usuelle (e.g. Liu *et al.*, 2003) :

$$\frac{\Delta T}{T^\circ} = -\frac{2\gamma_{sl}}{r_{sl}} \frac{V_s}{L_{\text{fusion}}} \quad \text{ou} \quad \Delta T = -\frac{2\gamma_{sl}}{r_{sl}} \frac{V_s}{\Delta S_{\text{fusion}}} \quad (33b)$$

Le déplacement du point triple en milieu poreux tenant compte des deux interfaces en jeu (Fig. 60a) s'écrit (Defay et Prigogine, 1951) :

$$\ln \frac{T}{T^\circ} = \frac{2}{L_{\text{fusion}}} \left(\pm \frac{V_s \gamma_{sg}}{r_{sg}} \pm \frac{V_l \gamma_{lg}}{r_{lg}} \right) \quad (33c)$$

Par convention, les surfaces concaves sont comptées négatives, les convexes positives.

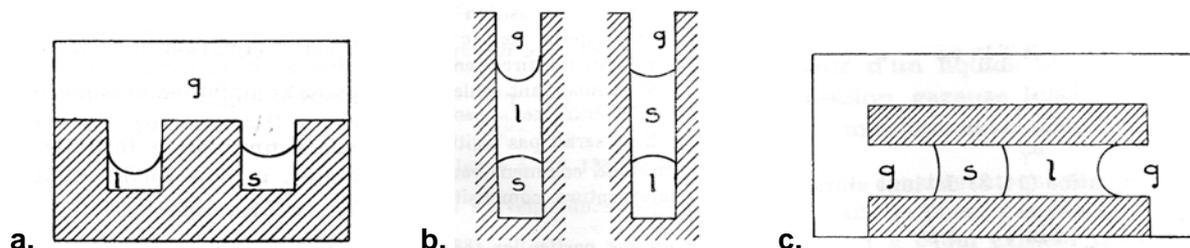


Fig. 60. Systèmes triples a/ coexistant ; b/ cohabitant à 2 interfaces ; c/ à 3 interfaces (Defay et Prigogine, 1951, p. 206 et 209).

Lorsque les phases liquide et solide sont en relation mutuelle, mais que seule l'une d'entre elles échange avec la phase vapeur (Fig. 60b), ou encore que les trois interfaces cohabitent dans un pore ouvert aux deux bouts sur l'air (Fig. 60c), des expressions analogues peuvent être développées, à condition que les interfaces soient en équilibre mécanique (Young-Laplace).

Ces considérations ont servi de base pour développer la thermo (ou cryo)-porosimétrie, une technique calorimétrique de détermination des spectres de pores (e.g. Brun *et al.*, 1977). Une extension vers la cryobiologie et les causes rendant compte de la capacité de l'eau cellulaire à résister au gel a également été développée (Mazur, 1966). Cette dernière question n'est d'ailleurs toujours pas résolue (e.g. Acker *et al.*, 2001).

3.1 Isobarie et anisobarie

L'équation de Gibbs-Thompson fait l'hypothèse que le solide courbé se comporte comme un liquide courbé. Il apparaît donc un terme de pression du solide dans l'équation de Young-Laplace, proportionnelle au rayon de courbure de l'interface séparant le solide de l'air ou du liquide. De ce fait, on peut distinguer les systèmes où la pression du solide est la même que celle de la solution, de ceux où la pression du solide reste constante tandis que celle du liquide diminue (liquide capillaire et/ou surchauffé). Cette distinction, introduite très tôt sur

des calculs d'ordre de grandeur (Hudson, 1906), affinée théoriquement plus tard (Edelfsen et Anderson, 1943 ; Everett, 1961), est à la base de la définition des systèmes isobares et anisobares (Mercury et Tardy, 2001 ; Mercury *et al.*, 2003 ; Lassin *et al.*, 2005).

Soit une réaction :



Dans l'expression de la constante de réaction il est tout à fait possible de conserver tous les composés de la réaction à la même pression ou non :

$$-RT \cdot d\Delta_R G^\circ_{T,P} = \int_1^{P_1} (V_{\text{cat}^+} + V_{\text{An}^-} - V_{\text{eau}}) dP + \int_1^{P_2} V_{Y_{\text{cristal}}} \cdot dP - \int_1^{P_3} V_{X_{\text{cristal}}} \cdot dP \quad (34)$$

Les trois pressions reportées peuvent être différentes les unes des autres ou bien identiques, soit toutes ensemble, soit certaines seulement entre elles. On peut ainsi définir trois scénarios réactionnels : (i) un cas anisobare où les solides sont à une pression différente de celle de la solution ($P_1 \neq P_2 = P_3$) ; (ii) un cas isobare où tous sont pareillement étirés ; et (iii) un cas mixte où le solide altéré est à une pression différente de la solution et du solide secondaire, tous deux étirés ($P_1 = P_2 \neq P_3$). Dans le cas où le solide est à une pression différente de l'eau, on peut supposer qu'il est à l'équilibre avec la pression atmosphérique, auquel cas un solide "au repos" cohabite avec une solution surchauffée. Bien sûr, toutes sortes de cas intermédiaires peuvent être envisagés. (34) permet surtout de bien prendre conscience de la situation réactionnelle choisie et étudiée. L'interprétation de l'évolution du point de fusion en capillaires est ici significatif. Roedder (1967) et Henderson et Speedy (1987) ayant mesuré une augmentation (point de fusion/solidification positif), ils l'ont interprétée en extrapolant la courbe de fusion en pression négative qui était de toute façon leur point focal d'intérêt. Mais ce choix comporte le fait que le système est isobare puisque c'est une condition du tracé de la courbe d'équilibre "normale". D'autres auteurs (les plus nombreux d'ailleurs), en mesurant une diminution de cette même température (fusion/solidification à température négative), ont utilisé l'équation de Gibbs-Thompson pour remonter à la taille des pores en jeu. Mais cela est valable dans un système anisobare, c'est-à-dire où la courbure de l'interface solide-liquide justifie de postuler des pressions internes différentes pour les deux phases. L'équation de Gibbs-Thompson (33) fait oublier trop facilement qu'elle s'applique uniquement aux systèmes anisobares.

La capacité d'un solide à être mis en tension n'est pas en question (*e.g.* voir les tractions de rupture, §I.A.1). Quelques travaux ont été faits sur les diagrammes de phase solide-liquide à pression négative. Par exemple, la phase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (importante dans l'industrie de la coutellerie) est métastable vis-à-vis de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors des synthèses par dépôt chimique de vapeur. Des simulations numériques indiquent qu'elle pourrait être stabilisée par une synthèse à partir d'une barre de corindon, en baissant la pression à -4 GPa par étirement uniaxial entre 1050 et 1500 K (Belonoshko *et al.*, 2000). Egalement, de nouveaux matériaux, les clathrates semi-conducteurs (de type I comme $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ ou II comme $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$, x entre 0 et 24), sont difficiles à synthétiser car ils sont métastables vis-à-vis du silicium à structure de diamant avec les protocoles classiques. Une nouvelle voie de synthèse par épitaxie en phase liquide a été proposée, en étirant le liquide jusqu'à -1 GPa, tension où Si_{136} devient plus stable que le Si diamant d'après des simulations numériques (Wilson et McMillan, 2003). Plus systématiquement, Skripov et Faizullin (1999) ont extrapolé les courbes de fusion d'une quarantaine de substances en pressions positive et négative, en cherchant un paramètre universel de référence, similaire au point critique des équilibres liquide-vapeur. De fait, Sciortino *et al.* (1995) avait montré que l'amorphisation spontanée de certains minéraux haute pression lors de leur décompression (Liu et Ringwood, 1975 ; Richet, 1988) permettait de proposer des équations d'état simples (loi quadratique) normalisées à la pression spinodale solide amorphe - liquide (*cf.* aussi §IG.3.3 et 3.4), parfois située dans le domaine des pressions négatives. Mais ces quelques faits comportent l'idée d'une traction mécanique directe sur le système, facilement réalisable, tandis que les systèmes réactionnels isobares/anisobares empruntent ces voies sans contrainte extérieure. La variation de pression de l'un ou l'autre partenaire doit dépendre d'un effet de potentiel chimique, de la

même façon qu'un liquide est mis en tension en baissant sa tension de vapeur (= en faisant baisser "intrinsèquement" son activité).

3.2 Pression du solide et tension de surface

En effet, la notion de pression de solide découle dans notre approche d'une application directe de la loi de Young-Laplace à un équilibre solide-liquide : lorsque les deux phases sont séparées par une courbure, une correction de pression affecte l'équilibre à proportion de leur tension interfaciale. Dans le cas des liquides, il existe une pression hydrostatique isotrope dans la région volumique, dont les composantes parallèles à la surface changent lorsqu'on s'en approche. La tension de surface est ainsi la différence entre la résultante des tensions dans toutes les directions et la force correspondante si le tenseur était resté uniforme (l'explication est de Defay *et al.*, 1966). La surface d'un solide est aussi une région où le tenseur des contraintes varie par rapport à la partie volumique du solide, et cette variation peut également se manifester macroscopiquement par un phénomène analogue à la tension de surface. Si on réalise une face cristalline par clivage, la formation sera la plus favorable au voisinage d'un plan cristallin de faibles indices de Miller. Cependant, en raisonnant à partir d'une interface étendue, on voit bien qu'une telle surface est constituée de terrasses d'une certaine longueur, "bien" orientées, séparées par des marches dont la hauteur est le paramètre de maille a (Fig. 61).

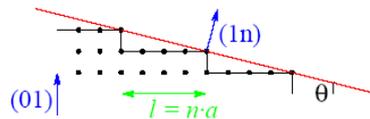


Fig. 61. Surface vicinale, formées de terrasses perpendiculaires au plan cristallin favorable (01) sur le réseau cubique du dessin (<http://joss.mouette.free.fr/static/surfaces.pdf>, p. 55)

La tension superficielle de cette surface est $\gamma(\theta)$, elle dépend donc de l'angle fait avec la maille cristalline. De ce fait, un solide cristallin à faces "intrinsèques" (telles qu'issues d'une croissance cristalline "libre") a une tension superficielle anisotrope : chaque face a sa propre $\gamma(\theta)$. En fait, on peut aisément montrer que la forme cristalline d'équilibre est déterminée par les relations dites de Wulff (démonstration complète dans Defay et Prigogine, 1951, p. 232-234) :

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \text{constante} \quad (35a)$$

où $\gamma_{1,2,\dots}$ sont les tensions de surface des différentes faces avec le fluide considéré, et $h_{1,2,\dots}$ la distance entre la face et un point O, situé à l'intersection des droites joignant les sommets du cristal (Fig. 62).

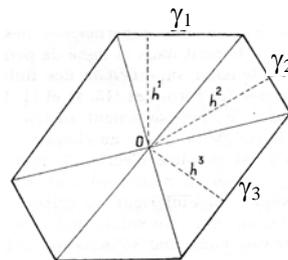


Fig. 62. Schéma d'un cristal donnant les grandeurs des relations de Wulff (Defay et Prigogine, 1951).

La forme cristalline et la courbure de l'interface "extérieure" dépendent ici d'un bilan sur le cristal et la solution environnante, à maille cristalline constante. On peut évidemment écrire :

$$P_{\text{SOLIDE}} - P_{\text{SOLUTION}} = 2 \cdot \frac{\gamma_n}{h_n} \quad (35b)$$

où n est l'indice d'une face quelconque d'un cristal de Wulff.

Pour une différence de pression donnée, chaque face minimisera son rapport γ/h ce qui peut conduire à des situations très diverses, mais fondamentalement se ramène à des gouttes et

des bulles. On notera que (35b) signifie que la tension de vapeur du cristal sera identique quelles que soient les faces puisque l'équation de Kelvin s'écrit par rapport au rapport γ/h , ici constant. Au passage, je souligne que ces relations s'appliquent aussi au cas d'une cavité polyédrique dans un solide. De ce fait, les inclusions fluides ayant la forme négative du cristal-hôte seront très probablement caractéristique d'un état d'équilibre : leur interprétation sera privilégiée dans le cadre de Surchauf.

Du point de vue de la forme d'interface, les relations de Wulff signifient que la surface d'équilibre minimale dans les cristaux n'est pas la sphère, comme dans les liquides, mais un compromis entre son extension et sa tension vis-à-vis du fluide concerné. En coordonnées polaires, (35a) s'écrit :

$$\frac{\gamma + \gamma''}{r} = \frac{\tilde{\gamma}}{r} = \text{constante} = P_{\text{solide}} - P_{\text{solution}} \quad (35c)$$

où R est le rayon de la surface considérée lorsque l'élément de surface est courbé, et γ'' est la dérivée seconde de $\gamma(\theta)$ dans la direction de la courbure (Fig. 63). La construction de Wulff consiste ici à tracer l'enveloppe des normales au rayon vecteur $\gamma(\theta)$.

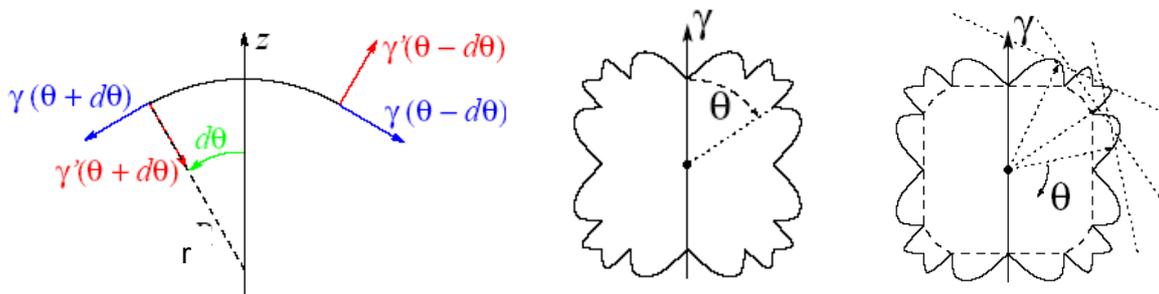


Fig. 63. Construction de Wulff à partir d'éléments de surface courbe et forme finale d'équilibre (en pointillé, dessin de droite) (<http://joss.mouette.free.fr/static/surfaces.pdf>, p. 56-57).

Contrairement à la tension de surface entre phases fluides, $\tilde{\gamma}$ n'est pas forcément positif. Gibbs (1928, p. 329) notait : “The quantity ζ evidently represents the tendency to contraction in that portion of the surface of the fluid which is in contact with the solid. It may be called *the superficial tension of the fluid in contact with the solid*. Its value may be either positive and negative.” Considérons un cristal en train de croître dans un milieu de pression P_{SOLUTION} . Si une portion du cristal croît plus rapidement qu'une autre, le rayon de courbure R à cet endroit diminue (<http://joss.mouette.free.fr/static/surfaces.pdf>, p. 57). La suite dépend du signe de la tension de surface. Si elle est positive, la pression du solide augmente localement ce qui fait refluer la matière vers l'intérieur du cristal, le potentiel chimique augmente, la croissance ralentit, on va vers une interface plane. Si le signe est négatif, la pression interne diminue localement et le rayon de courbure diminue rapidement jusqu'à ce qu'on obtienne un point anguleux.

Muni de ces précisions, il devient clair que l'état tensile de la solution de croissance a une action potentiellement directe sur la forme résultante en modifiant la tension de surface. La difficulté est d'obtenir des valeurs de tension solide-solution. En fait, il n'est pas possible d'augmenter une interface solide-fluide de façon réversible sur des échelles de temps réaliste. En effet, il faut attendre que la diffusion ait relaxé les contraintes introduites, pour rester à déformation constante sans modification des paramètres cristallins. Par comparaison, les liquides ont des temps de relaxation extrêmement courts qui permettent ces mesures. Les méthodes de mesure sur les solides sont donc indirectes : elles utilisent la variation de solubilité avec la taille des particules (équation dite d'Ostwald-Freundlich), la cinétique de dissolution et précipitation, ou des mesures d'angle de contact (cf. la revue de Wu et Nancollas, 1999 pour le détail, les principaux résultats et critiques de ces méthodes). On notera que pour la calcite, par exemple, ces méthodes donnent successivement, entre 17.5 et 52.5 mJ.m⁻² pour la première, 9.0 et -4.4 mJ.m⁻² pour les deux suivantes.

La relation entre la courbure de l'interface et les pressions du solide et du liquide est donc

moins directe à manier que ne peut l'être la relation courbure-pression liquide. En particulier, le signe de la tension de surface solide-solution dans les conditions de la réaction de précipitation-dissolution (salinité, pression capillaire) rend les prédictions assez hasardeuses pour le moment. Néanmoins, du point de vue purement de la simulation, on doit observer que trois conditions s'offrent aux systèmes solides-solution : $P_{\text{SOLIDE}} \leq P_{\text{SOLUTION}}$. A tension interfaciale positive, une pression de solide supérieure à celle de la solution se traduit par une interface convexe et permet à un solide d'exister ou de croître à pression positive tandis que la solution est étirée, par exemple, à pression négative. On aura ainsi des sphérules (exemple d'interface convexe) concentrés dans les petits pores (là où se trouve la solution capillaire). Lorsque les pressions sont égales (ou que la tension interfaciale est négative !), les solides tendent à présenter des interfaces planes, étendues. Le dernier cas où le solide est plus étiré que la solution peut s'envisager (à tension interfaciale positive) dans le cas des trémies, cristaux en creux à interfaces concaves vers la solution. Qualitativement, on peut donc donner une consistance minéralogique aux scénarios ci-dessus. Les deux cas anisobares pourraient correspondre à des situations de dissolution et/ou de croissance épitaxiale (pression du solide formé contrôlée par le solide-substrat et non par la solution) avec des néoformations plutôt "sphérolitiques" (interface convexe vers l'eau, $P_{\text{SOLIDE}} > P_{\text{SOLUTION}}$) ou en trémie (interface concave vers l'eau, $P_{\text{SOLIDE}} < P_{\text{SOLUTION}}$), tandis que le scénario isobare est compatible avec des nucléations *in situ* et des néoformations "plaquettaires" ou "dendritiques" (courbure faible devant l'extension de l'interface globale). Les calculs correspondants peuvent être faits sur n'importe quelle constante d'équilibre avec (34), et comparées aux compositions chimiques concrètes pour étudier l'évolution de l'indice de saturation vis-à-vis des minéraux intéressants dans un site donné (Fig. 64).

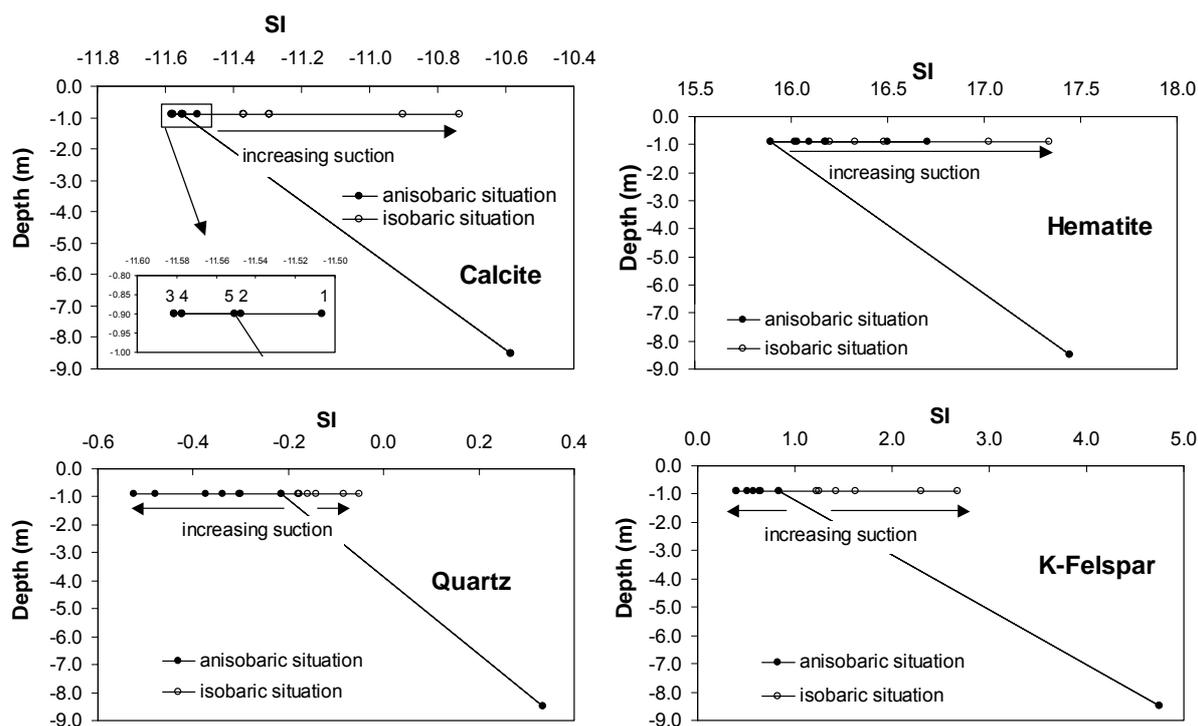


Fig. 64. Indices de saturation des eaux de pores de Rio Icacos (White *et al.*, 1998), calculés par Phreeq-C, à 0.9 mètre de profondeur sous différents potentiels matriciels (0 MPa, -32 MPa, -44.5 MPa, -99.5 MPa and -119.2 MPa, de 1 à 5 dans l'insert concernant la calcite), et à 8.5 mètres en équilibre avec l'eau libre ($\Psi_m = 0$) (Pettenati *et al.*, 2006).

En fait, toutes les possibilités quasiment sont envisageables en terme de solubilité, en fonction du scénario choisi, et du système chimique. Du point de vue de la modélisation, le nombre de degrés de liberté pour ajuster les observations est plus important. La difficulté est ensuite de faire un choix de scénario entre ces différentes possibilités sur un critère "de terrain", réaliste, qui permette des interprétations pédogénétiques et des prédictions

d'évolution, concrètes et pratiques. Evidemment, la cristallinité des minéraux au sein de l'assemblage étudié pourrait être une première indication. Cependant, l'inconnu reste le signe de la tension de surface pour un système solide-solution, qui fera évoluer la minéralogie très différemment pour les mêmes conditions.

3.3 Tension de surface et taille des minéraux

La tension de surface, plus exactement le rapport γ/h devient le paramètre-clé de ce type d'approche, avec l'inconvénient que la valeur absolue de la tension d'un solide avec une solution aqueuse est concrètement mal connue ou même inconnue.

La précipitation d'un solide dans une solution obéit au même type de loi que l'apparition d'une bulle de vapeur dans un liquide (§IG.3-7). Alors que la saturation d'équilibre est atteinte dans la solution, aucune précipitation n'apparaît durablement tant qu'une barrière d'énergie n'a pas été franchie (Fig. 65).

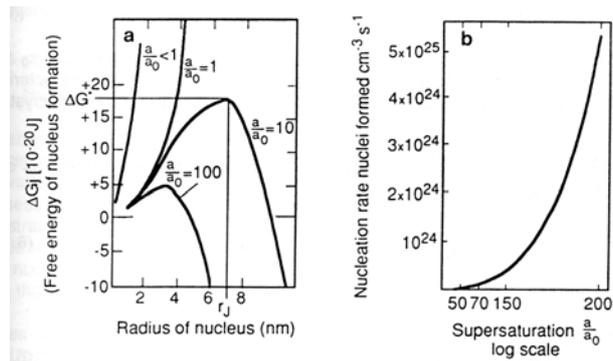


Fig. 65. Barrière d'énergie et taux de nucléation vis-à-vis de la sursaturation (Stumm, 1992, p. 215).

On peut ainsi définir une nucléation homogène qui ne dépend que de l'énergie interfaciale du *nucleus*, de la sursaturation (c'est-à-dire de la fréquence de "collision favorables") et de la température. Si on considère une nucléation hétérogène, l'énergie interfaciale s'exprime différemment pour tenir compte du rôle du substrat médiateur (Stumm, 1992) :

$$\text{cas homogène : } \Delta G_{\text{SURF}} = \gamma_{\text{NL}} \cdot A \quad (36a)$$

$$\text{cas hétérogène : } \Delta G_{\text{SURF}} = \gamma_{\text{NL}} \cdot A_{\text{NL}} + (\gamma_{\text{NS}} - \gamma_{\text{SL}}) \cdot A_{\text{NS}} \quad (36b)$$

où N signifie *nucleus*, L liquide et S substrat, et A est la surface.

La nucléation hétérogène s'accompagne généralement d'une baisse de la barrière d'énergie car, le plus souvent : $\gamma_{\text{NS}} < \gamma_{\text{SL}}$. Le cas limite est l'épitaxie lorsque la surface d'accueil du substrat correspond très bien, voire parfaitement au cristal à former ($\gamma_{\text{NS}} \rightarrow 0$ et $\gamma_{\text{SL}} \rightarrow \gamma_{\text{NL}}$). Dans ce dernier cas, on obtient :

$$\Delta G_{\text{SURF}} = \gamma_{\text{NL}} \cdot (A_{\text{NL}} - A_{\text{NS}}) \quad (36c)$$

Un autre cas limite peut être envisagé lorsque $\gamma_{\text{SL}} \gg \gamma_{\text{NL}}$ c'est-à-dire lorsque le germe cristallin est très mal cristallisé (plus ou moins hydraté et/ou amorphe) tout en étant minéralogiquement identique au substrat solide, comme dans le cas de la silice amorphe sur du quartz (Stumm, 1992). Dans ce cas, l'enthalpie libre de (36b) peut même devenir négative, c'est-à-dire que la barrière d'énergie s'annule. Ces aspects sont bien connus dont découle directement la "Ostwald step rule", qui postule que c'est la phase la moins stable (la plus soluble) qui se forme en premier puisqu'elle a la tension interfaciale γ_{NL} la plus faible. C'est en fait une autre manière de voir l'équation d'Ostwald-Freundlich qui donne la dépendance de la solubilité sur la taille des minéraux, à partir d'une analogie avec la loi de Kelvin¹². van Zeggeren et Benson (1957) puis Enüstün et Turkevich (1960) en ont établi la

¹² Le fait que les solides divisés sont plus solubles a été relaté par Wollaston (1813) puis par Curie (1885). Dans le même temps, Thompson (1870) traitait du problème analogue des gouttes de vapeur. Mais la première équation explicite sur la solubilité d'excès des petits cristaux est d'Ostwald (1900), corrigé plus tard par Freundlich (1909) d'où le nom. Bien sûr, on retrouvera aisément l'analogie avec l'équation de Gibbs-Thompson qui s'applique spécialement aux équilibres de fusion-solidification.

base thermodynamique. Lorsque l'interface est courbe, le transfert de masse du solide vers la solution provoque une variation d'aire et de volume du solide :

$$dV = \bar{V}dn \quad (37a)$$

Pour une particule de dimension linéaire l :

$$dA_{\text{solide}} = k \frac{dV}{l} = k \frac{\bar{V}}{l} dn \quad (37b)$$

avec A_{solide} , l'aire de surface et k un facteur de forme, parfois écrit : $k = \beta/\alpha$, avec α , facteur de volume, et β facteur pour la surface : $A = \beta l^2$ et $V = \alpha l^3$.

A (T,P) constant, l'enthalpie libre d'un solide pur en intégrant les effets de surface s'écrit :

$$dG = \mu dn + \gamma_{\text{SL}} dA_{\text{solide}} \quad (37c)$$

avec γ_{SL} la tension de surface du solide vis-à-vis de la solution réactive.

La variation de potentiel chimique du solide lié à sa courbure s'écrit donc :

$$\mu - \mu^\circ = k \frac{\bar{V}\gamma_{\text{SL}}}{l} \quad (37d)$$

On peut re-arranger cette équation dans un format "Kelvin" :

$$\frac{RT}{\bar{V}} \ln \frac{s}{s^\circ} = k \frac{\gamma_{\text{SL}}}{l} \quad \text{ou} \quad \frac{RT}{\bar{V}} \ln \frac{s}{s^\circ} = k \frac{\gamma_{\text{SL}}}{r_{\text{solide}}} \quad (37e)$$

avec s et s° la solubilité pour un solide de dimension finie et infinie respectivement.

Cette équation a fait l'objet de maintes vérifications expérimentales (e.g. Alexander, 1957 ; Enüstün et Turkevitch, 1960 ; Ferrier, 1966). Elle a été aussi utilisée pour prédire le changement de solubilité dans des capillaires cylindriques, avec la même formule mais avec le rayon du solide compté négatif puisque l'interface est concave vers la solution (e.g. Iler, 1973, 1979 ; Rimsditch et Cole, 1983, Mizele *et al.*, 1985). En conséquence, comme la solubilité (plus exactement le rapport d'activité à l'équilibre) en général diminue lorsque la taille du minéral augmente, elle doit baisser lorsque le rayon du pore capillaire diminue. Ce que confirment les travaux cités. Mais comme le font justement observer Dandurand *et al.* (1982) qui ont réalisé les mesures re-interprétées dans Mizele *et al.* (1985), la pression du liquide change également dans un capillaire si l'eau y est abritée derrière un ménisque (ce qui était leur cas). J'ai d'ailleurs recalculé la pression du liquide et la taille des pores d'accueil par un calcul couplé des deux variations (Mercury *et al.*, 2003) qui donne le tableau suivant (légende d'origine) :

Table 11. Measured solubility of amorphous silica and calculated activity coefficients of aqueous silica (Dandurand *et al.*, 1982) at 20°C and different water pressure, with indications of the corresponding pore radius.

P _{water} (bars) at 20°C	-100	-90	-80	-70	-60	-50	-40	-20	-1
Pore radius (nm)	-14	-16	-18	-20	-24	-28	-35	-68	-715
m _{SiO₂(aq)} (mmol/kgH ₂ O)	1.426	1.480	1.533	1.587	1.641	1.694	1.748	1.855	1.958
m _{SiO₂(aq)} /m [°] _{SiO₂(aq)}	0.714	0.741	0.768	0.795	0.822	0.848	0.875	0.929	0.980
γ _{SiO₂(aq)}	1.373	1.323	1.277	1.233	1.193	1.155	1.120	1.055	1.00

Pour citer un autre exemple de lien potentiel entre observable de terrain et qualité capillaire de l'eau, Minashina (2005) rapporte une baisse significative de solubilité dans un sol gypseux, par simple variation de la teneur en eau volumétrique. A pression du solide constante et égale à la pression atmosphérique (anisobare), la baisse de pression interne d'eau augmente la solubilité du gypse (150% à -30 MPa, 25°C, soit 80% HR). Mais la solubilité diminue à peu près de moitié dans les mêmes conditions, lorsque le système est défini isobare et où, donc, le gypse est supposé en tension (Fig. 66).

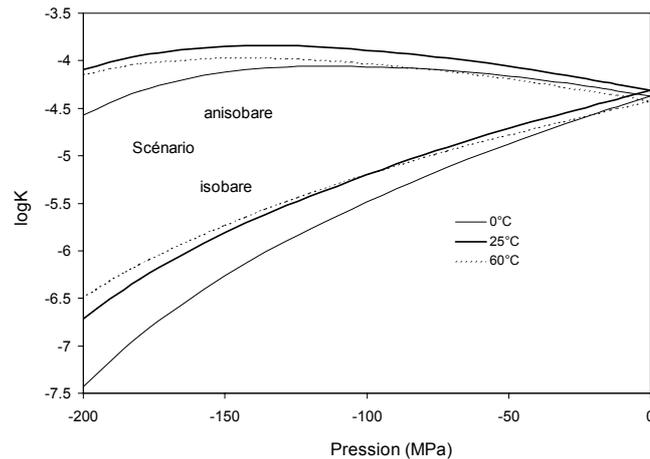


Fig. 66. Constante de précipitation du gypse en domaine capillaire à différentes températures, tenant compte du scénario d'interaction.

Egalement, Kuechler *et al.* (2004) ont observé que la concentration de calcium et sulfate d'un éluant de colonne non-saturé en eau sont plus basses qu'en imposant des conditions saturées. Ils ont interprété le fait avec une variation de la surface d'échange solide/solution (la colonne est un mélange sable + gypse) entre les conditions saturée et non-saturée. Le calcul concluait que seule 2.2% de la surface des grains était chimiquement active, ce qui semble une diminution très importante. On pourrait proposer un effet additionnel capillaire.

Shearman (1981) rapporte que des grains de sable s'incluent dans des cristaux de gypse ("roses des sables") croissant dans des sebkhas mais pas dans ceux précipitant dans les vases carbonatées saturées. L'interprétation s'appuie à la fois sur la vitesse de croissance du gypse et sur l'absence de cohérence des grains de sable dans les sebkhas par rapport aux vases. Une autre explication est possible dans le cadre capillaire. Dans les sebkhas, l'humidité plus basse génère des ponts capillaires entre les grains de sable les rendant cohérents tout en les séparant géométriquement. En supposant un scénario isobare (faces planes), on a vu que la solubilité était plus basse. A salinité de solution constante (pas d'évaporation puisque l'eau capillaire est à l'équilibre avec l'air), on crée donc une sur-saturation par diminution de K ($IS = Q/K$, équation (29d)) qui favorise une précipitation rapide et donc l'"absorption" du grain de sable.

Par ailleurs, l'importance de la sur-saturation est en lien direct avec la morphologie des précipités : très schématiquement, des formes compactes, nodulaires, sont favorisées à faible sur-saturation, tandis que des formes plus contournées caractériseront des solutions d'origine sur-saturées (e.g. Cody, 1991 ; Putnis *et al.*, 1995). Cela peut être mis en relation grâce à (35) avec le fait qu'un petit cristal est à l'équilibre avec une solution par ailleurs sur-saturée avec le cristal étendu (e.g. Söhnel, 1976, Söhnel et Garside, 1988). Cependant, la difficulté en milieu poreux d'atteindre de fortes sur-saturations est évidente, à la fois à cause de la proximité des parois et de l'homogénéisation possible par diffusion. La sur-saturation à salinité constante pourrait être une piste intéressante dans certains cas et est intrinsèquement liée à un scénario isobare en contexte capillaire. Creemens *et al.* (1989) ont d'ailleurs lié la forme des minéraux au drainage du sol "perhaps indicating different mechanisms of weathering". Pour prendre un exemple un peu polémique, le débat sur la calcite et la silice secondaires à Yucca Mountain, site américain prévu pour le stockage de déchets nucléaires, n'en finit plus de se développer depuis 1987 (cf. Wilson et Cline, 2005 pour un aperçu des épisodes). Un des points-clés de la controverse est l'origine des fluides qui ont permis l'apparition de calcite et silice secondaires dans une zone aujourd'hui semi-aride et non-saturée en eau. L'équipe de l'USGS défend une précipitation sous l'influence des gradients de tension de surface, aidés d'effets épitaxiaux (e.g. Whelan *et al.*, 2004). La calcite précipite sur de la calcite primaire sous une forme de lame d'épée ("calcite blades"), d'une façon qu'on dirait isobare. La silice secondaire, elle, ne se place pas sur la tridymite massive pourtant présente dans les cavités, mais apparaît sous forme d'opale au sommet

(courbé !) des lames de calcite. Elle semble ainsi privilégier l'identité de pression, fût-ce au prix d'une interface concave, à l'identité chimique avec le substrat : la silice serait à la même pression avec la calcite et donc isobare avec la solution.

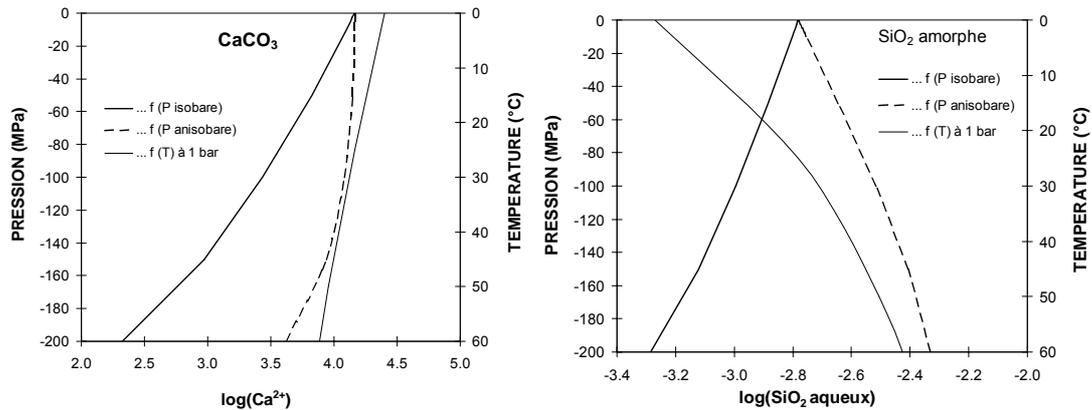


Fig. 67. Solubilités comparées de la calcite et de la silice dans divers contextes capillaires (voir texte) et comparaison à une échelle en température.

Ces deux faits sont correctement décrits par l'évolution des constantes d'équilibre qui, pour la calcite et la silice amorphe (qui tient la place de l'opale) isobares, favorisent la précipitation (Fig. 67). Je souligne à nouveau les degrés de liberté que donne pour l'interprétation, l'intégration réfléchie des effets de courbure.

Les exemples cités jusqu'ici concernent des petits cristaux en présence de liquide. Le même genre de raisonnement permet d'étudier le cas d'un petit cristal dans une gouttelette (un cas déjà traité par Defay et Prigogine, 1951). Dans cette dernière perspective, on peut aussi s'intéresser à la déliquescence des sels, c'est-à-dire à la stabilité des solides en présence de vapeur d'eau. C'est un phénomène particulièrement important dans la genèse des nuages par nucléation d'aérosols liquides à partir de fines particules solides (cendres, sulfates ...) avec des conséquences climatiques importantes du fait de leur rôle dans le transfert radiatif (e.g. Adams *et al.*, 2001). En deux mots, la déliquescence est une mise en solution spontanée de sels solubles hygroscopiques (comme la halite ou le sulfate d'ammonium) lorsque l'humidité de l'air dépasse une certaine valeur. Le processus usuellement décrit est l'épaississement du film d'adsorption jusqu'à une épaisseur critique (c'est-à-dire une HR critique, pour NaCl par exemple, la déliquescence intervient entre 76 et 83% HR) où il se met à interagir chimiquement avec la surface en la dissolvant (e.g. Cantrell *et al.*, 2002). Ce phénomène dépend cependant de l'état initial du solide, de son "histoire", et de sa forme (e.g. Djikaev *et al.*, 2001 ; Cantrell *et al.*, 2002). Des expériences menées à l'aide d'un microscope à force atomique (noté AFM par la suite ; Rozhok *et al.*, 2004) permettent d'aller un peu plus loin. La formation d'un ménisque entre une pointe AFM hydrophile et NaCl, lisse à l'échelle atomique a été suivie de 70% HR jusqu'à l'ultra-vide. Premier fait : la présence d'eau à 0% d'humidité (définie par le point de rosée à -40°C, c'est-à-dire $p_{\text{VAPEUR}} = 1.9 \cdot 10^{-3}$ MPa, donc en fait 0.8% HR à 21°C). C'est une eau condensée à des conditions situées sous la spinodale, dans le domaine d'instabilité : on y reviendra au chapitre III, mais l'eau adsorbée/condensée à ces humidités n'obéit plus à l'équation d'état à cause de ses interactions avec le solide, qui s'ajoutent aux interactions liquide-liquide. Deuxième point à relever, l'eau capillaire dissout la surface du solide de façon localisée (forme en "creux") à partir de 22% HR (à 21°C). Si on écrit la dissolution :



Un schéma anisobare, avec $P_{\text{SOLIDE}} = 1$ bar (par convention) et $P_{\text{SOLUTION}} = -1944$ bars (pression du liquide en équilibre avec un air à 22% HR et 21°C) peut être proposé. (34) s'écrit alors :

$$\ln \frac{K(T,P)}{K(T,1)} = -\frac{1}{RT} \cdot \left[\int_1^{P_1} (V^{\circ}_{\text{Na}^+} + V^{\circ}_{\text{Cl}^-}) \cdot dP_1 - \int_1^{P_2} V^{\circ}_{\text{NaCl}} \cdot dP_2 \right]$$

avec P_1 pression de la solution et P_2 pression du solide. Dans ces conditions, la solubilité augmente de 170% ce qui est compatible avec la formation des trous. Troisième point intéressant : la formation de ces trous, active entre 22 et 60% HR s'arrête au-delà, "...presumably because there is a saturation layer on the surface that makes the meniscus a continuum that extends across the surface and therefore minimizes localized NaCl dissolution." Quatrième point : lorsque l'HR est inférieure à 21%, le contact pointe-surface conduit à des formes "en bosse" et non plus "en creux". Cette eau qui n'obéit pas à l'équation d'état semble avoir sa propre manière d'interagir avec la surface !

Plus généralement, Russel et Ming (2002) ont montré que le comportement des particules entre 8 et 100 nm pouvait être prédit par une simple correction de courbures à l'aide des tensions de surface des phases étendues. Au contraire, un certain nombre de chercheurs postulent que les particules de diamètre moyen inférieur ou égal à 100 nm sont caractérisées par un rapport surface/volume tel que leurs diagrammes de phase devraient être différents (e.g. Ajayan et Marks, 1988 ; Shirinyan *et al.*, 2005). Je pencherais volontiers pour l'opinion de Russel et Ming au vu des considérations développées jusqu'à présent. Elles semblent indiquer que l'approche par les tensions de surface, ou de façon identique par les pressions de solide, est un outil adéquat pour simplifier le problème des interactions solides-solutions en interfaces courbes. La difficulté néanmoins à affronter alors est de définir une méthode de calcul/mesure des tensions de surface solide-solution et de leurs variations avec la forme minérale (ou la nature des faces) et la taille cristalline (quelle est la longueur de Tolman δ d'une interface solide-liquide ? Peut-elle être négative ?). Quelques indications bibliographiques sont déjà disponibles comme les résultats surprenants de de Meer *et al.* (2005). Ils démontrent expérimentalement que la nature IR du film change selon les différentes surfaces d'un cristal pur de NaCl (plans 111 et 100), ce qui peut être mis en relation avec la dépendance des phénomènes de déliquescence aux formes cristallines, déjà évoquée. de Meer *et al.* exposent de leur côté les conséquences que cela pourrait avoir pour les études de la pression-solution, un domaine où c'est une pression positive (cette fois) en un point local d'un système poreux qui doit être ajustée (e.g. Renard *et al.*, 1999).

Je compte continuer à affiner la définition du problème posé, par une veille bibliographique classique. Les développements concernant les phénomènes de pression solution, c'est-à-dire l'équilibre thermodynamique d'un cristal sous contraintes anisotropes, pourraient être particulièrement utiles à approfondir (e.g. de Boer, 1977 ; Robin, 1978 ; Renard et Ortoleva, 1997 ; Renard *et al.*, 1999 ; de Meer *et al.*, 2005). Mais, aussi, je souhaite accumuler des observations expérimentales dans le cadre du programme CISSOL (§B.1 ci-dessous) et utiliser les résultats de Surchauf. En effet, les mesures de μ -SXRD sur les solides-hôtes de nos inclusions (cf. I.B.1-3-2) pourront peut-être nous donner la sensibilité des solides concernés à la tension du fluide. Le principe d'interprétation serait alors que les solides étirables feraient les systèmes isobares, contrairement à ceux très rigides qui seraient indifférents à l'état du liquide.

3.4 Tension de surface et solubilité

Le traitement évoqué ci-dessus pourrait être qualifié de problème direct : connaissant la tension de surface, on essaye de prédire le comportement d'un système solide-solution dans un pore, une gouttelette, et/ou lorsque le cristal à former/interagissant est très petit. Mais (37) est aussi une voie de mesure de la tension de surface, dans ce qu'on pourrait qualifier de problème inverse : à l'aide de la solubilité mesurée à différentes taille/rayon dans le système, on calcule les tensions de surface des interfaces en jeu. Cette méthode a été fort critiquée sous différents aspects et conduit à des résultats très différents d'une expérience à l'autre (Wu et Nancollas, 1999). Nielsen et Söhnel (1971) ont proposé une voie légèrement différente en déduisant la tension interfaciale solide-solution aqueuse de données de nucléation homogène (donc à forte sur-saturation vis-à-vis du cristal étendu, c'est-à-dire à l'équilibre avec de petits *nuclei*). Le principe est d'exprimer le changement d'enthalpie libre par unité de surface d'interface formée, lorsqu'un ion entouré d'eau se déshydrate pour s'associer à d'autres ions dans un cristal. Leur approche est applicable essentiellement aux cristaux ioniques, et donne la relation empirique suivante (pour une quarantaine de solides) :

$$\gamma_{SL} = a.\log(m_{EQ}) + b \quad (38)$$

avec m_{EQ} la solubilité à l'équilibre et $a = -20$, $b = 32 \text{ mJ.m}^{-2}$ (Nielsen et Söhnel, 1971 sur une 40^{aine} de solides) ou $a = -18.3$ et $b = 34.5 \text{ mJ.m}^{-2}$ (Söhnel, 1982, 1983 sur une 60^{aine}).

Plus la solubilité est forte, plus la tension interfaciale avec la solution est faible. Et on peut ajouter : plus la sur-saturation possible est faible (Söhnel, 1976 ; Söhnel et Garside, 1988). Ce dernier fait indique que plus une tension de surface solide-liquide est proche de la valeur de la tension liquide-vapeur, moins les effets de taille sont prononcés. Concrètement, cela signifie que les phénomènes de mouillage de la surface d'un cristal ionique et de solvation d'un ion en solution peuvent être décrits par la même valeur de tension interfaciale. Cette idée est à la base de la relation entre tension de surface solide-solution saturée et enthalpie de dissolution (Bennema et Söhnel, 1990). Les valeurs de tension de surface ainsi calculées sont elles-même linéaires vis-à-vis de la solubilité comme le sont les valeurs expérimentales (Bennema et Söhnel, 1990). Finalement, dissolution-précipitation se ramène à un dilemme pour chaque ion entre s'hydrater ou s'associer à d'autres. Cette analogie entre dissolution et solvation pourrait permettre d'étudier le problème de l'interaction solide-solution sous un angle complètement différent, à l'aide de la variation de la tension liquide-vapeur avec la composition de la solution (e.g. Yu *et al.*, 2000 ; Li et Lu, 2001).

Malgré quelques points positifs, les approches décrites ne permettent pas une détermination quantitative des tensions interfaciales solide-solution aqueuse. Des approches plus rigoureuses ont ensuite été développées, basées sur le travail d'adhésion d'une part et une sommation des différents composants de la tension de surface d'autre part ("Surface Tension Components theory", dite "STC") (cf. revue de Wu et Nancollas, 1999) mais sans vraiment de percée conceptuelle sur ce qui nous occupe. Néanmoins, les variations relatives de solubilité apparaissent indiscutablement liées aux effets interfaciaux. De ce fait, les variations de solubilité entre deux solides de minéralogie différente, pour un même solide en présence de solutions de composition différente, ou encore pour un même système mais sous des conditions physico-chimiques différentes pourraient nous permettre de remonter au sens de variation (et peut-être même à "l'intensité" de la variation) de tension interfaciale d'une situation à l'autre. Le projet CISSOL a aussi pour but d'explorer cette voie (§II.B.1).

4. Simuler le couplage rétention-percolation : modèle MIM et double porosité

L'étude des systèmes réactionnels à l'équilibre a un avantage et deux inconvénients : on connaît par cette étude ce vers quoi tend le système et à peu près où il en est, ce qui n'est pas rien, mais on ne sait ni comment va s'effectuer cette évolution (le fameux "chemin suivi") ni ses interactions (par diffusion, par exemple) avec le milieu extérieur, généralement "mobile". Les modèles géochimiques récents tentent tous d'intégrer une dimension dynamique et on ne parle plus désormais que des modèles de "transfert-réactif".

Nous nous sommes concentrés sur la façon dont on pourrait évaluer l'effet de la capillarité à l'échelle d'un système ouvert, renouvelé, associant des volumes d'eaux mobile et immobile. Concrètement, l'eau de pluie percole tout en inter-agissant avec la matrice solide et en échangeant de façon diffusive (au moins) avec la solution retenue dans la micro-porosité sujette à la capillarité en fonction des conditions d'humidité locales.

Le modèle dit MIM ("mobile immobile model"), (van Genuchten et Wierenga, 1976) fait l'hypothèse que le contenu en eau volumétrique se répartit en une fraction immobile et une fraction mobile. Aucun mélange n'intervient entre ces deux fractions en-dehors des processus de diffusion. Une distinction est faite dans la fraction immobile entre une eau dite stagnante sans contact même diffusif avec la fraction mobile et une eau immobile en contact diffusif avec les eaux mobile et stagnante. La sorption chimique est introduite avec une isotherme de Freundlich décrivant le partage des solutés entre adsorption et solution. L'équation caractéristique s'écrit (van Genuchten et Wierenga, 1976) :

$$[\theta_{im} + (1-f)\rho K] \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = a(C_m - C_{im}) \quad (39)$$

avec : θ_{im} , la quantité volumique ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$) d'eau immobile ; f , la fraction des sites d'adsorption en contact avec l'eau mobile ; ρ , la densité du sol ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$) ; K , la constante d'adsorption ; C_m, C_{im} , la concentration des solutions mobile et immobile ($\text{meq}.\text{cm}^{-3}$) ; t le temps (jours) ; α le coefficient de transfert entre fractions mobile et immobile (jour^{-1}).

Le premier terme de gauche représente le matériel stocké dans l'eau immobile, tandis que le second donne les quantités adsorbées. MIM décrit donc le transport de solutés dans un flux d'eau en milieu à saturation variable, où prend place une sorption réversible et instantanée (à l'équilibre) et où chaque fraction d'eau se modifie au premier ordre.

Par ailleurs, le logiciel de calculs géochimiques PhreeqC (Parkhurst et Appelo, 1999) possède des capacités de modélisation du transport 1D intégrant simultanément l'advection-dispersion d'une eau mobile et la diffusion vers une zone stagnante ("transport en milieu à double porosité"). Ces processus peuvent être couplés à des équilibres chimiques ou des lois cinétiques de réaction dans un bloc de simulation donné. On peut donc intégrer un schéma MIM sous forme de colonne PhreeqC 1D.

Le principe est d'avoir deux colonnes verticales ayant le même nombre de blocs de simulation, avec une hauteur donnée. Chaque bloc mobile se vide par effet piston dans le bloc sous-jacent à une vitesse donnée (vidange 1D "verticale"), et chaque bloc mobile-immobile est couplé par un coefficient de diffusion¹³ (échange 1D "horizontal"). Les blocs immobiles sont étanches les uns vis-à-vis des autres (Fig. 68). Chimiquement, la zone mobile est modélisée avec un cortège minéralogique interagissant suivant des lois cinétiques bien établies avec une eau d'infiltration. Ces lois sont du type (e.g. Lasaga *et al.*, 1994) :

$$v \propto (1 - \Omega^n)^p \quad (40)$$

v la vitesse de réaction ($\text{mol}.\text{s}^{-1}$), Ω l'indice de saturation, n et p des constantes empiriques.

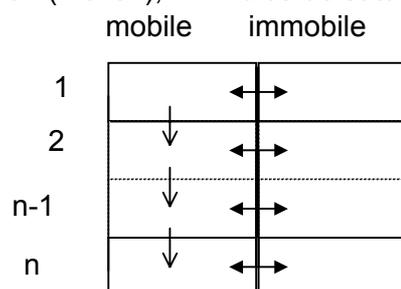


Fig. 68. Schéma de la colonne Phreeq-C 1D (d'après Pettenati, 2006).

Dans l'eau immobile, les mêmes descriptions peuvent être faites, avec des corrections sur la constante d'équilibre incluse dans Ω pour tenir compte de la capillarité qui y règne. On notera que chaque bloc immobile peut subir une tension capillaire différente de ses voisines sans difficulté de simulation. Par ailleurs, le schéma devra inclure les conditions d'interactions avec les minéraux entre les scénarios isobares et anisobares. Les rapports de volume des eaux mobile et immobile, ainsi que la vitesse de transfert de l'eau mobile sont paramétrés à partir des courbes caractéristiques de l'eau du sol ($\Psi-\theta$ et $K-\theta$).

Les colonnes ont été montées et soigneusement paramétrées : elles sont en cours d'exploitation dans le cadre de la thèse de Marie Pettenati. Ce type de simulation offre différentes perspectives intéressantes. La première est de tester "en vraie grandeur" la possibilité de la capillarité d'avoir une réelle influence sur une histoire pédogénétique (cf. le creux hydrique déjà évoqué, Fig. 41, p. 60). La seconde est de prédire le rôle capillaire dans la rétention d'intrants polluants (pompage capillaire) et son relargage au cours du temps (queue d'éluion).

¹³ En fait, deux types d'approches sont possibles avec Phreeq-C, l'une par l'approximation d'un échange au premier ordre (loi de Fick), c'est-à-dire un simple coefficient de transfert et une différence de concentration ($\alpha.(C_m - C_{im})$ de MIM). Une méthode par différences finies peut être aussi développée en discrétisant la zone stagnante. Plus lourde à paramétrer et coûteuse en temps de calcul, nous pensons qu'elle ne rajoute rien à la précision "physique".

Partie B. Projet débutants

1. CISSOL : Capillarité et interactions solides-solutions, expériences

1.1 Carte d'identité du projet

Titre complet : Interactions minéraux-solutions en milieux finement poreux : approche expérimentale et modélisation.

Etudiante de thèse : Majda Bouzid.

Co-directeurs de thèse : Lionel Mercury ; Jean-Michel Matray, Institut de Recherche et de Sécurité Nucléaire (IRSN).

Equipes d'accueil : UMR 8148 Université Paris-Sud – CNRS ; IRSN, Fontenay-aux-Roses.

Type d'allocation : Bourse du Ministère, Ecole Doctorale 143 “Dynamique et physico-chimie de la Terre et des planètes”, Orsay.

Financement : Institut de Recherche et de Sécurité Nucléaire.

Contexte de l'étude : Le rôle de la taille des pores dans les phénomènes de précipitation-mobilisation a été mis en évidence tant en pédologie que dans les études de vieillissement des bétons ou de poro-mécanique des matériaux (monuments historiques). Les observations collectées rapportent que certains minéraux ont tendance à précipiter dans les pores les plus fins (subflorescence), tandis que d'autres précipitent plutôt dans les pores les plus gros ou à la bouche des pores fins (phénomène d'efflorescence) (Fig. 69)

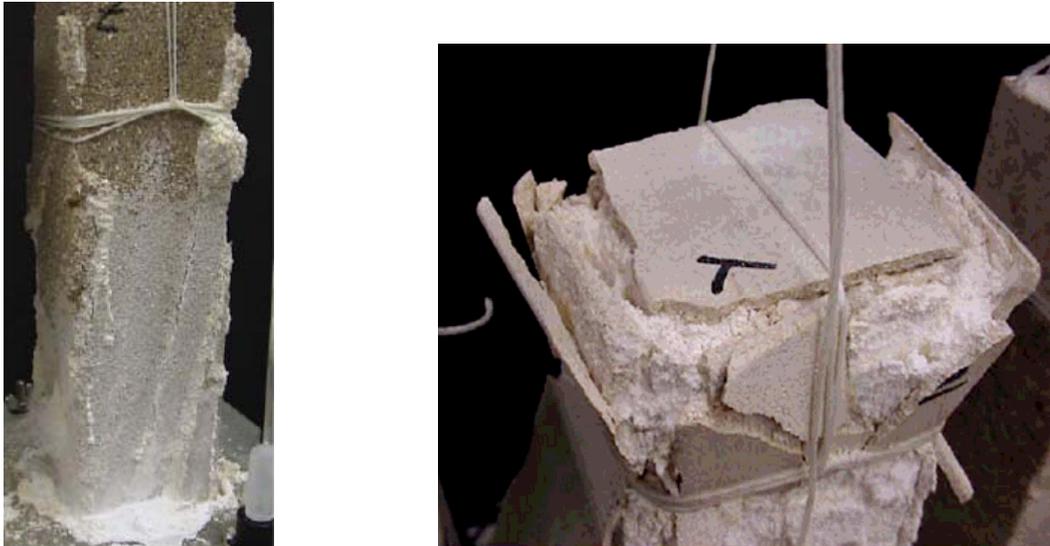


Fig. 69. A gauche, précipitation de sels en surface de la pierre, “efflorescence”, et à droite, précipitation à l'intérieur de la pierre, “subflorescence” (Scherer, 2004).

En parallèle, ces précipitations semblent se faire soit par croissances épitaxiales, soit par nucléation. Des analogues expérimentaux de ces situations grâce à l'utilisation de capillaires fins ont permis de retrouver ces comportements observés (Fig. 70).

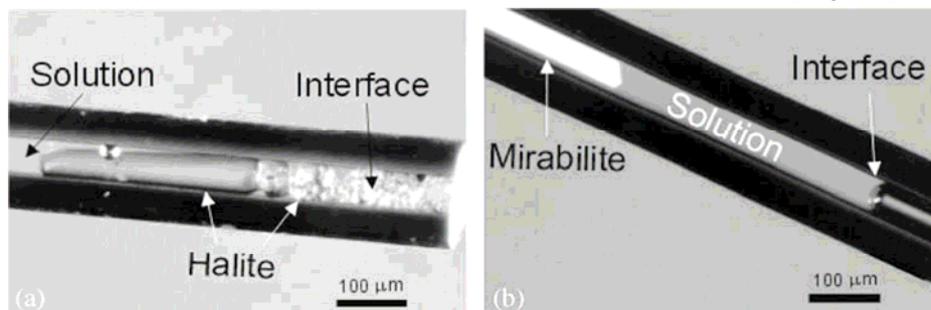


Fig. 70. Photographie de croissance de sels dans des tubes capillaires. (a) la croissance de NaCl (halite) se fait à l'interface tube-solution-air interface et sur la surface interne du tube. (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (mirabilite) apparaît loin de l'interface et sans interaction avec la surface du tube. (Benavente *et al.*, 2004).

La trame générale du projet est celle des milieux non-saturés en eau, en prolongement des recherches exposées dans ce mémoire. Elle englobe aussi les milieux saturés finement poreux (stockage profond de déchets nucléaires) où les phénomènes de confinement deviennent importants.

Points-clés du projet : l'axe majeur d'effort consiste à mettre au point et réaliser des expériences qui étudient les phénomènes évoqués ci-dessus, en acquérant les données nécessaires pour tester le modèle géochimique. Le point de départ est déjà bien établi par les expériences et observations existantes, dont une bibliographie extensive et critique devra être dressée dans les premiers mois de thèse. Quatre thématiques expérimentales seront mises en oeuvre.

1.2 Taille des pores

Les équations de Gibbs-Thompson (33) et d'Ostwald-Freundlich (37) indiquent que la restriction de taille d'un cristal et/ou d'espace poral modifie les propriétés de solubilité des solides concernés, en rayon positif (petits cristaux convexes vers la solution) ou négatif (parois des pores concaves vers la solution). Nous souhaitons reproduire ces expériences en profitant des facilités techniques d'aujourd'hui pour descendre à des tailles de capillaires microniques. Un point spécialement intéressant est de parvenir à retrouver la précipitation de la glace III, un résultat resté confidentiel malgré son importance potentielle (Zheleznyi, 1968). Au détour d'introductions diverses, j'ai constaté que plusieurs auteurs penchaient pour l'existence de ce polymorphe dense en milieu naturel. Zheleznyi est le seul auteur à avoir présenté des résultats expérimentaux en parvenant à stabiliser de l'eau surfondue jusqu'à -22°C dans des capillaires de $2\ \mu\text{m}$. Par ailleurs, la glace précipite en général au centre du pore, de façon homogène. Nous comptons tester l'influence de l'introduction d'impuretés sur ce schéma. Egalement, j'ai pensé perforer des blocs de glace à l'aide d'un laser dans la chambre froide d'IDES (sous-sol du bâtiment), ce qui permettrait de travailler avec des capillaires microniques en glace (faisabilité en cours d'étude).

Dans le même but, l'utilisation d'une presse à membrane (Fig. 71) va nous permettre de reprendre les travaux précurseurs de Dandurand *et al.* (1982) sur la solubilité de la silice en fonction de la taille des pores. Cet appareil permet d'extraire les solutions d'une pâte de silice plus ou moins saturée en eau. L'accroissement progressif (et par palier : procédure séquentielle) de la pression sur la pâte permet d'extraire l'eau "capillarisée" dans des pores de plus en plus fins. Les solutions sont ensuite analysées en silice dissoute (Fig. 71).

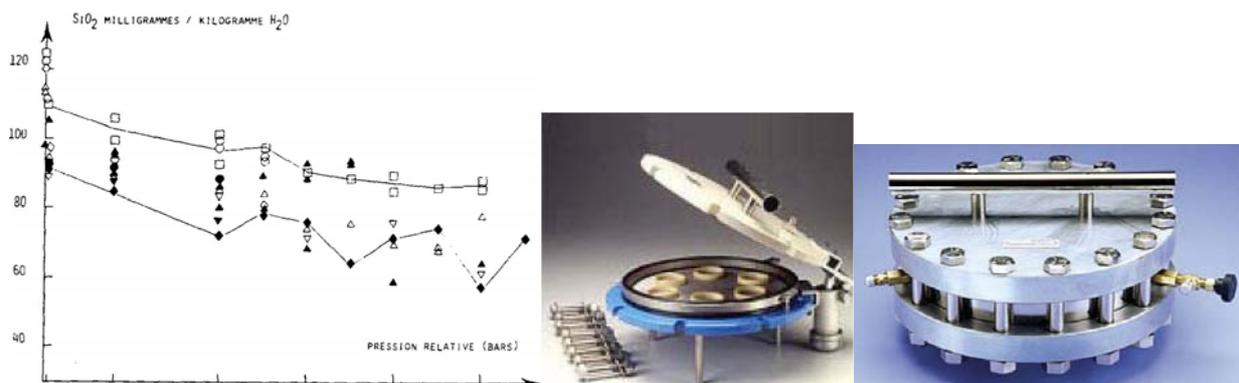


Fig. 71. Variations des teneurs en silice des solutions extraites, en fonction de la pression relative d'extraction, pour différentes expériences. Deux vues d'extracteur.

La teneur en silice des solutions décroît lorsque la pression d'extraction augmente, c'est-à-dire que l'eau provient de pores de plus en plus fins. Les courbes décroissent parallèlement quelle que soit la teneur initiale des solutions, c'est-à-dire la teneur des solutions d'imbibition de la pâte de silice. Pour permettre l'écoulement (donc la collecte), la surpression relative appliquée au-dessus de l'échantillon doit être égale à la pression négative à laquelle était soumise l'eau retenue derrière un ménisque de rayon r . Plus la pression relative d'extraction est grande, plus l'eau qui est extraite de cette façon, était fortement liée, c'est-à-dire plus grande est la pression négative à laquelle elle se trouvait soumise. Dandurand *et al.* ont

constaté que la concentration en silice diminue avec l'activité de l'eau. En supposant que les teneurs extraites caractérisent un état d'équilibre chimique dans chaque pore ($IS = 1$; $Q = K$), ces résultats signifient que la solubilité diminue avec l'augmentation de la pression capillaire (diminution de l'activité de l'eau), même s'il convient de tenir compte de la diminution de la taille des pores (r négatif dans eq. (37e), p. 92).

Pour essayer de séparer les effets de taille des pores de ceux dus à la pression capillaire de l'eau en conditions non saturées, nous avons prévu de travailler avec une pâte initialement saturée avec des paliers d'extraction moins nombreux et moins longs que Dandurand *et al.* Par ailleurs, l'utilisation d'une pâte contenant des silices mésoporeuses de taille de pores contrôlée (MCM par exemple) est à l'étude. Nous aimerions également parvenir à utiliser des substrats hydrophobes, comme des nanotubes de carbone (le Lab. de Physique des Solides, bât. 510, a une équipe très forte sur les nanotubes, notamment en synthèse).

Troisième expérience planifiée, l'observation des précipités dans des capillaires emboîtés (Fig. 56, p. 79). Le gros avantage est ici d'avoir un système à la même pression capillaire (contrôlée par l'HR et la taille du gros) mais des tailles de capillaires différentes. On peut imaginer faire fonctionner le système en régime permanent (domaine saturé) ou de placer le montage à HR contrôlée dans un dessiccateur. L'HR y est aisément contrôlable avec des solutions de salinité différentes placées au fond du dessiccateur.

1.3 Capillarité des solutions

La presse à membrane pourra être également utilisée, cette fois en conditions non-saturées, avec des paliers d'extraction longs et progressifs, mais toutes autres conditions égales par ailleurs. Je fonde beaucoup d'espoir sur cette comparaison des concentrations relatives dans les différentes configurations.

Deuxième expérience, la centrifugation séquentielle. La centrifugation d'un matériel poreux plus ou moins saturé en eau permet d'observer de fortes variations de concentrations chimiques des solutions extraites, lorsqu'on la réalise par paliers croissants de vitesse (*e.g.* Edmunds et Bath, 1976 ; Azcue *et al.*, 1997). Les résultats d'Edmunds et Bath (1976) montrent des variations de compositions chimiques jusqu'à 20% (Fig. 72a), pour des vitesses croissantes jusqu'à 14000 tours/min (extraction d'eau de pore d'une vingtaine de nm). Les tendances ne sont cependant pas régulières et dépendent du type de cations analysés.

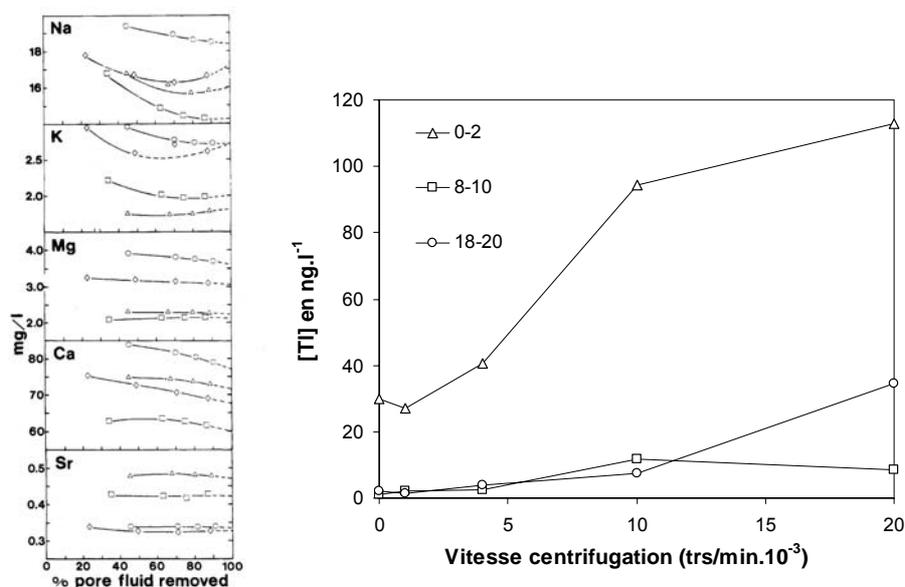


Fig. 72. a/ Concentrations en fonction du pourcentage de liquide extrait (Edmunds et Bath, 1976). b/ Concentration en TI et vitesse de centrifugation (données d'Azcue *et al.*, 1997).

Un deuxième exemple vient de l'étude d'Azcue *et al.* (1997) sur la teneur en Thallium dans des sédiments lacustres. Quatre vitesses de centrifugation ont permis d'échantillonner le

thallium contenu dans la colonne de sédiments par tranches de 2 cm de profondeur. La concentration augmente toujours avec la vitesse de centrifugation (Fig. 72b), et traduit une concentration du polluant dans la fraction d'eau stagnante quelque soit la profondeur, certainement en lien avec des effets de surface des solides. D'autres données plus contrastées ont été publiées en fonction de la vitesse de centrifugation mais aussi en comparant différentes méthodes d'extraction d'eau (e.g. Sheppard *et al.*, 1992). Cependant, il ne faut pas négliger le rôle du processus d'extraction sur les variations chimiques. C'est ainsi qu'Edmunds et Bath (1976) ont souligné les erreurs liées à des extractions partielles de fluide, spécialement dans les plus petits pores, et les problèmes d'échantillonnage et de contamination avant même la centrifugation, affectant surtout les pores les plus accessibles. Jones et Edwards (1993) ont mis en garde sur les modifications de contenu en eau après échantillonnage, mais aussi les changements d'aération, de structure, d'activité microbienne. Dahlgren *et al.* (1997) ont quant à eux étudié la rétroaction du dégazage de CO₂ après extraction sur la chimie des bicarbonates et le pH des solutions centrifugées. Au bilan, la centrifugation apparaît comme une méthode adaptée pour travailler sur les relations entre chimie des solutions porales et taille de pores spécialement en procédure séquentielle. Lorsque les tailles de pores deviennent petites, le rôle de la double couche électrique pourrait prendre de l'importance, fonction bien sûr de la charge de surface.

Troisième expérience envisagée : la précipitation de sels dans des capillaires placés à humidité contrôlée dans un dessiccateur. C'est une expérience couplée aux capillaires emboîtés à ceci près que le montage est fait d'un capillaire simple ouvert aux deux bouts, dans lequel une solution salée d'un électrolyte est introduite par aspiration capillaire. Les phénomènes ultérieurs à l'intérieur du tube sont observés directement en microscopie optique ou de fluorescence (Fig. 73). La variation de l'humidité de l'air, de la taille de capillaires, de la nature des solutions capillaires, permet de varier à l'infini les combinaisons. Bien sûr, ces expériences étant menées avec des solutions salées, des corrections simultanées de pression capillaire, de taille de pores et de salinité sont à considérer.

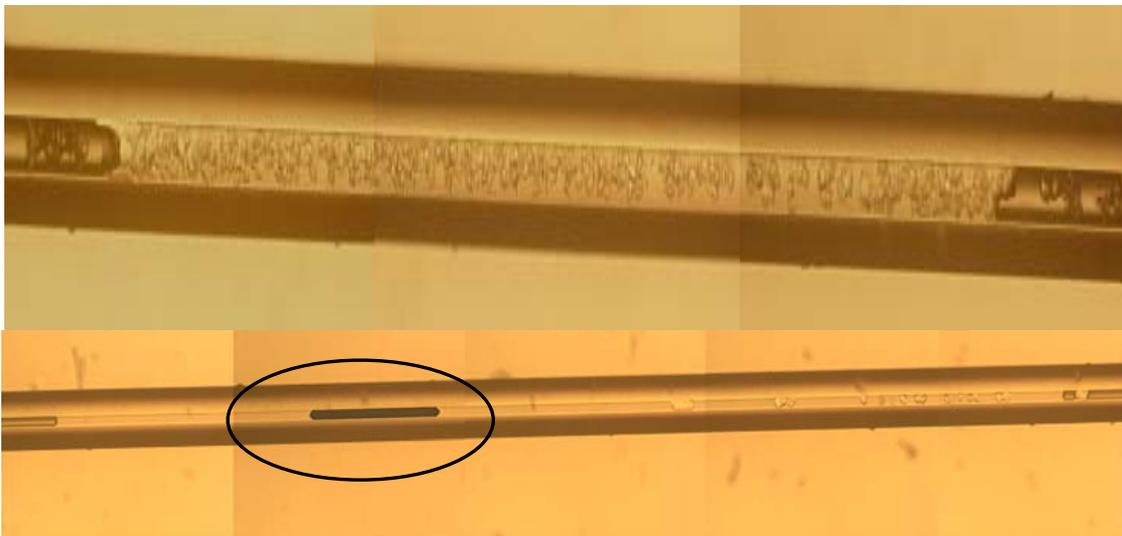


Fig. 73. En haut, capillaire de 80µm rempli de Na₂SO₄ saturée, mis dans un dessiccateur à 50% HR, après 3 jours. En bas, capillaire de 20µm avec la même solution, à 24% HR, après 5 jours (Bouزيد *et al.*, 2006).

La quatrième expérience a été imaginée récemment et dénommée le “gâteau de crêpes”. Le principe est d'empiler une grande épaisseur de filtres fins (comme ceux utilisés en sonométrie, §I.B.2), d'y faire circuler des solutions plus ou moins chargées en régime permanent, puis de mettre le tout dans un dessiccateur à humidité contrôlée. A intervalle régulier, on peut analyser au MEB les précipités à la hauteur souhaitée, en ne soustrayant qu'un ou que quelques filtres et en laissant le reste de la colonne continuer à s'équilibrer. L'IRSN dispose d'un MEB à vide dégradé qui permet de travailler jusqu'à 270 Pa soit 11% d'humidité à 20°C, ce qui permettrait de diminuer l'évaporation durant l'observation. Là

encore, de nombreuses options sont facilement envisageables pour créer des contrastes et comparer des comportements en relation avec la taille des pores et/ou la pression capillaire.

Enfin, la cinquième expérience a pour but de travailler sur la dissolution des gaz dans une colonne de sol à humidité contrôlée. Je rappelle que la solubilité des gaz est censée augmenter lorsque le potentiel de l'eau baisse (Mercury *et al.*, 2003 ; §II.A.2-2 ci-dessus). Pour tester cette prédiction, un flux d'air à humidité donnée et contenant un gaz lourd comme le xénon (fractionnement capillaire important) sera forcé au sein d'une colonne de sol, pour ensuite comparer les teneurs de ce gaz en entrée et en sortie en fonction de l'humidité imposée. L'IRSN dispose d'un montage optimisé pour des expériences dont les contraintes expérimentales sont analogues à celle proposée pour les gaz. L'eau de la colonne sera extraite en fin d'expérience et son contenu en gaz analysé pour tenter une mesure directe de la solubilité. Ce dernier point sera probablement difficile à atteindre car (i) l'extraction d'eau sera certainement problématique, (ii) on ne pourra jamais tout extraire, et (iii) les quantités de gaz en jeu étant très petites, les variations risquent d'être impossibles à interpréter.

1.4 Front évaporatoire

L'essentiel de ces expériences se feront à humidité contrôlée avec des capillaires de taille supérieure à celle définie par la relation de Young-Laplace. On va donc générer une évaporation permanente au front de la colonne capillaire (au niveau du ménisque) plus ou moins importante et sensible sur une distance plus ou moins grande en fonction de : 1/ la salinité de la solution occluse ; 2/ la taille du capillaire ; 3/ l'HR extérieure ; 4/ la proximité du ménisque à l'embouchure. L'ensemble de ces contraintes contribue à générer des vitesses d'évaporation plus ou moins grandes (mesurables par le retrait du ménisque) dans le capillaire. Bien sûr, la solution résiduelle se concentre plus ou moins progressivement ce qui n'est pas sans relation avec les effets de sur-saturation et précipitation à l'équilibre.

Cette question de méthodologie mise à part, vu l'importance de l'hétérogénéité spatiale et temporelle de l'HR dans nos schémas de fonctionnement des systèmes capillaires, il semble judicieux de s'intéresser au temps de transfert d'une variation d'HR extérieure sur l'HR de l'air contenu dans un réseau capillaire. A cet effet, il faudrait réaliser le montage d'un certain nombre de capillaires de différents diamètres intérieurs sur une hauteur métrique, avec une configuration plus ou moins contournée. Mais la réalisation pratique est loin d'être gagnée (en cours de discussion avec M. Massault, d'IDES, et le verrier du CNRS de Gif-sur-Yvette). Une fois ce problème résolu, il restera à trouver un marqueur permettant un suivi permanent de la quantité de vapeur d'eau à l'intérieur des capillaires.

1.5 Trame d'interprétation

L'interprétation de ces expériences s'appuiera sur l'approche géochimique développée pour les interactions solides-solution dans les capillaires de sols, et les concepts exposés plus en détail dans ce chapitre. On portera une attention spéciale à trois aspects plus précis : 1/ le sens et l'importance de la variation de solubilité, dans chaque dispositif, chaque jeu de conditions physico-chimiques (HR, taille capillaire, pression liquide, composition solution, forme cristalline avant dissolution/après précipitation) ; 2/ le lien entre l'état tensile de l'eau et la stabilité des *nuclei* ; 3/ les étapes du *nucleus* (à notre échelle d'observation) au minéral stable (cristal de Wulff).

2. SURCHAUF 2 : durée de vie métastable

L'eau métastable a, intrinsèquement parlant, une durée de vie limitée. L'objectif est de travailler sur la comparaison entre temps de vie métastable, temps de résidence dans l'espace poral et temps de réaction chimique. Evidemment, pour que l'eau métastable ait une quelconque importance en milieu naturel, il convient de montrer que des réactions chimiques porteuses de conséquences pourront s'opérer et de définir lesquelles elles seront.

2.1 Mesures, *modus operandi*

Le principe de la mesure de base est très simple. Sur les inclusions fluides préalablement analysées en micro-thermométrie, on étudie le temps au bout duquel la cavitation apparaît pour un niveau de métastabilité donné. Pour cela, il suffit de porter l'inclusion à une température intermédiaire entre les températures d'homogénéisation et de nucléation, puis d'attendre. Cette procédure est en fait reprise de Takahashi *et al.* (2002) qui ont travaillé à des degrés de métastabilité assez élevés : sur l'exemple figuré (Fig. 74) l'inclusion a une température d'homogénéisation de 273.4°C et cavite à 258.3°C. L'histogramme représente les expériences menées à 258.8°C, avec une durée de vie moyenne de 10.4 sec.

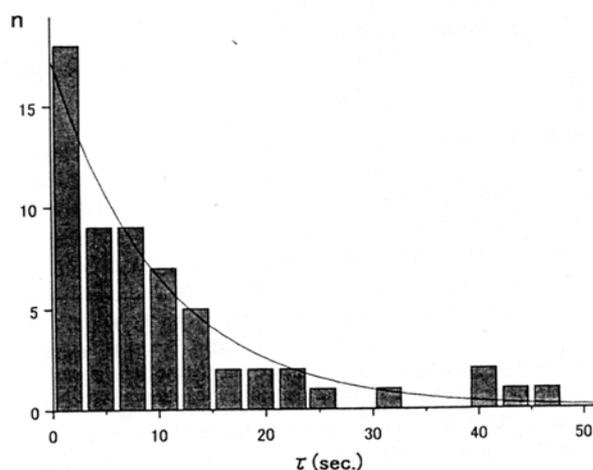


Fig. 74. Durée de vie de l'état métastable d'une grande inclusion d'eau pure dans du quartz. $T_{\text{HOM}} = 273.4^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{NUC}} = 258.3^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{EXP}} = 258.8^{\circ}\text{C}$. 60 répétitions, $\langle\tau\rangle = 10.4$ sec.

2.2 Formules-clés

Il est important de réaliser des mesures à différentes températures pour pouvoir comparer la valeur mesurée avec celle calculée par :

$$\langle\tau\rangle = (JV)^{-1} \quad (41a)$$

où J est le taux de nucléation, calculable à l'aide de la CNT par exemple (cf. IG.3.6), et V le volume de la phase métastable, extrapolé, en ce qui nous concerne, à l'aide de l'équation d'état.

Cette formule peut également être dérivée par rapport à la température pour obtenir directement le taux de nucléation (Takahashi *et al.*, 2002) :

$$\left| \frac{d \log J}{dT} \right| = \left| \frac{d \log \langle\tau\rangle}{dT} \right| \quad (41b)$$

3. SURCHAUF 3 : métastabilité haute température et milieux naturels

La durée de vie n'est pas la seule variable dont il faut tenir compte. De fait, si le contraste géochimique est très important, un effet même bref peut avoir des conséquences durables.

3.1 Systèmes geyser

Les principes physiques et les caractéristiques (quantifiées) des geysers sous-marins (Merzhanov *et al.*, 1984 ; Steinberg *et al.*, 1981, 1982a,b,c) ont établi que l'état métastable est la force motrice de l'explosion qui constitue le geyser. Dans les systèmes ouverts de geyser, la surchauffe nécessaire pour nucléer devrait être faible, et l'explosion se produire près du point d'ébullition. Pourtant, le geyser sous-marin de la fosse Atlantis II (Mer Rouge Centrale) présente des caractéristiques de système métastable. Des mesures d'inclusions fluides ont révélé une structure de la fosse en deux couches, alimentée par un geyser sous-marin qui injecte des solutions en ébullition depuis un réservoir profond, dont la salinité et la température varient de 3.9 à 8.4M et de 388° à 403°C respectivement. Le bilan de masse et

de chaleur de la fosse a révélé un caractère hyper-thermique de l'alimentation traduisant l'injection de liquides surchauffés (Ramboz et Danis, 1990). Surchauf 3 a pour but de quantifier, pour la première fois et de façon fiable, les flux de fluides métastables qui peuvent se produire dans un rift à un stade précoce d'océanisation.

3.2 La surchauffe, un nouveau métallotecte ?

Du point de vue métallogénique, les données disponibles sur la solubilité des sulfures présentent ce qu'il est parfois convenu d'appeler le paradoxe de Garrels : la modélisation du bilan de masse conduisant à la formation des dépôts métallogéniques hydrothermaux de taille moyenne nécessitent de pomper toute l'eau de l'océan Atlantique (par exemple). Ce paradoxe est classiquement résolu en supposant une circulation d'eau météorique dans le champ géothermique, ce qui pose alors la question du volume réel de dépôt vu la perméabilité de la roche et les quantités d'eau météorique disponibles. Des données expérimentales sur la variation de la solubilité des sulfures avec la pression permettent d'envisager un nouveau mécanisme de mobilisation du minerai très important lié au rôle de fluides métastables. En effet, Hemley *et al.* (1992) ont décrit une solubilité croissant exponentiellement avec la baisse de pression du fluide (Fig. 75).

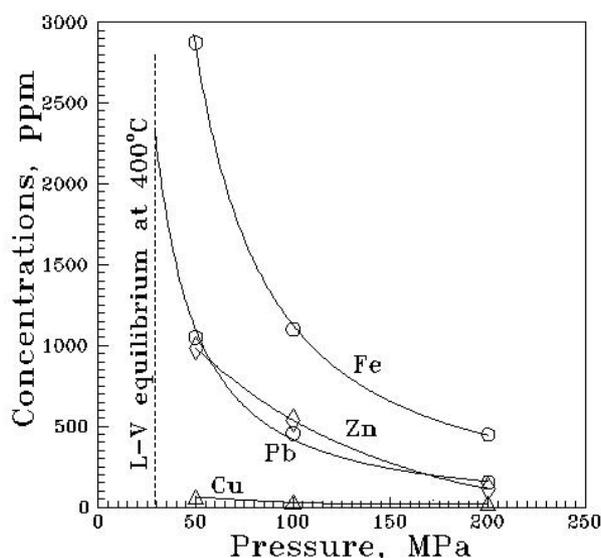


Fig. 75. Données expérimentales (Hemley *et al.*, 1992) et limites de stabilité pour une solution 1M NaCl.

La limite de solubilité pour PbS a été extrapolée sur le diagramme ci-dessus jusqu'à la saturation L-V (400°C, 30 MPa). Si on extrapole cette courbe au domaine métastable, la solubilité de ce sulfure devient plusieurs fois supérieure à la valeur à l'équilibre de saturation L-V. Dans ce cas, le retour du fluide de l'état métastable (haute solubilité) à l'état stable (solubilité de "référence") pourrait s'accompagner d'une précipitation massive de minerai. Quoiqu'il faille prendre garde à la proximité du point critique dans l'exemple ci-dessus, ce mécanisme pourrait jouer un rôle important dans certains processus métallogéniques.

3.3 Inclusions fluides monophasées

Le troisième objectif naturaliste de Surchauf 3 est l'interprétation des inclusions fluides monophasées dont l'origine, lorsqu'elles sont accompagnées d'inclusions biphasées dans certains contextes métallogéniques de surface ou de bassins, est toujours débattue. L'absence de bulles est un argument pour défendre l'idée que ces inclusions ont été formées à haute température ($T > 50^\circ\text{C}$) et que la solution confinée est métastable (Weisbrod et Leroy, 1987). Les inclusions biphasées, interprétées comme formées dans les mêmes conditions, seraient ainsi leurs équivalents stables. Au contraire, Arnold (1986) a proposé que la présence d'inclusions cogénétiques à remplissage de gaz variable traduisait le piégeage à faible température ($T < 50^\circ\text{C}$) de solutions saturées en gaz. Pour reprendre et renouveler ce débat, il apparaît intéressant de confronter le comportement d'inclusions

synthétiques dont on connaît à toute température l'état stable ou métastable, avec celui d'inclusions fluides naturelles dont la nature du comportement en dessous de 50°C, stable ou métastable, reste à prouver. Les caractéristiques physiques mesurables des inclusions fluides, déjà détaillées (§I.B.1-3-2), seront certainement déterminantes dans ce débat. Par exemple, les mesures de μ -SXRD permettront de révéler dans les solides des traces de la métastabilité (ou non) du liquide. L'utilisation de la micro-spectroscopie IR ou de la fluorescence pourrait, en plus de donner des indications sur l'état des fluides occlus, donner des indications sur la présence de composés organiques confirmant un piégeage à basse température.

Pour cette étude, les filons de quartz à Ba-F du domaine Vosges-Forêt Noire, pour lesquels la métastabilité des fluides est au cœur de la controverse sur leur origine, pourront être ré-échantillonnés. Egalement, nous disposons d'échantillons de sulfates sédimentaires (forage de Balazuc, Marge Cévenole), où des inclusions monophasées et biphasées coexistent. L'interprétation des mesures dans ces sulfates devrait pouvoir être particulièrement bien argumentée parce que nous disposons de la courbe d'évolution P-T-temps du forage de Balazuc grâce au programme national "Géologie Profonde de la France". Enfin, la diversité de l'échantillonnage sélectionné nous permettra de discuter de la métastabilité des fluides inclus dans des minéraux de dureté variable (quartz, anhydrite, célestite), et aussi d'envisager les implications en Métallogénie et dans le domaine pétrolier d'une métastabilité éventuelle des inclusions fluides.

3.4 Eau crustale et angle dièdre

Les fluides naturels dans la croûte profonde s'y trouvent sous forme de films inter-granulaires. Les mécanismes d'écoulement dans les roches métamorphiques et donc les transferts potentiels de fluides dépendent de la possibilité pour ces films d'être continus sous forme d'un réseau inter-connecté plutôt que discontinus, c'est-à-dire comme un arrangement de poches de fluides isolées.

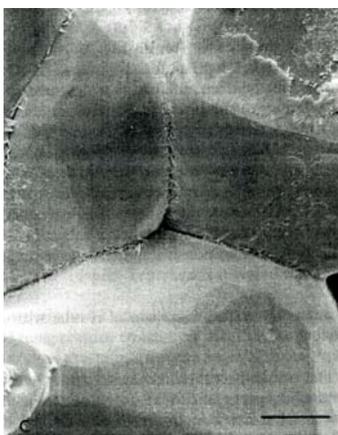


Fig. 76. Porosité aux joints de grains sur un système quartz-H₂O-CO₂ synthétique. La présence d'aiguilles le long de la frontière de grains démontre la circulation (Holness, 1992). Echelle : 4 μ m.

Continuité vs discontinuité résulte de l'observation de la morphologie des joints de grains dans les roches profondes. On fait l'hypothèse que la texture représente un état d'équilibre de sorte que la topologie de l'espace inter-grains (= où se trouve la solution) est contrôlée par le rapport entre l'énergie d'interface minéral-minéral au joint de grain γ_{GB} et la tension de surface solide-fluide γ_{SF} . L'observable associé est l'angle dièdre (angle entre deux plans) défini (pour les matériaux isotropes) par (Fig. 76) :

$$\gamma_{GB} = \gamma_{SF} \cdot \cos(\theta/2) \quad (42)$$

Si l'angle est inférieur à 60°, la phase fluide peut former un réseau inter-connecté par les joints de grains le long desquels la solution piégée peut s'écouler. Si l'angle devient supérieur à cette valeur, le fluide se répartit en poches discontinues à l'intérieur de la roche et ne peut plus s'écouler, sauf fracturation de la roche. Par contre, ces micro-volumes seront tout à fait aptes à devenir métastables. Le point intéressant ici est que l'angle dièdre dépend

entre autres de la pression (Fig. 77). Cela n'a rien de surprenant car les tensions interfaciales, spécialement γ_{SF} , dépendent des contraintes physico-chimiques dans le milieu. On a déjà vu ça avec les phénomènes de mouillage (§I.A.1-4-3).

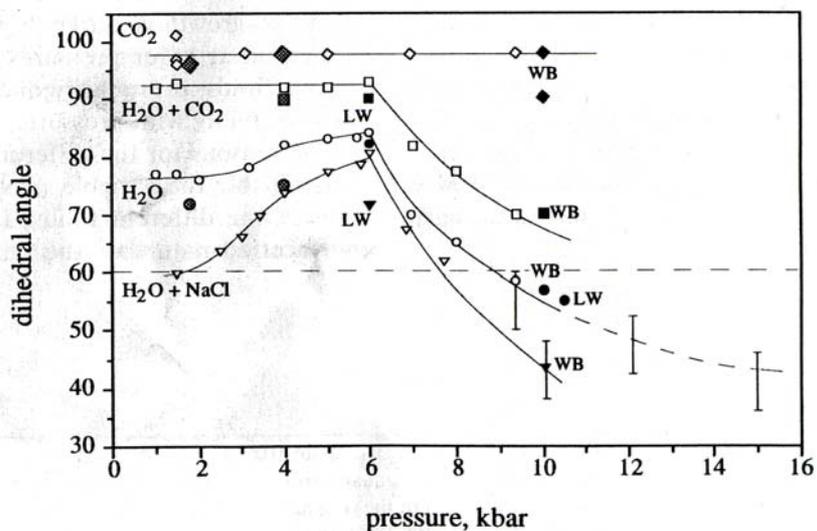


Fig. 77. Variation de l'angle dièdre en fonction de la pression lithostatique à des $T \geq 800^\circ\text{C}$ (Holness, 1992).

L'eau dans les roches crustales a donc deux régimes possibles : un régime d'écoulement avec des poches d'eau connectées, et un régime d'isolement du fluide inter-granulaire. On peut envisager la genèse d'états surchauffés sous des effets géodynamiques à préciser, par exemple un refroidissement associé à une exhumation. L'eau métastable ainsi piégée, devenue continue du fait de la modification de l'angle dièdre, peut évidemment relaxer son état en cavitant, en générant une onde de choc dans le milieu, favorisant ainsi d'autres transitions de phase rapides. Il y a là un gisement potentiel d'effets divers qu'il conviendrait d'approfondir.

Les propriétés thermodynamiques de ces solutions crustales ne sont pas connues mais des simulations numériques (Belonozhko et Shmulovich, 1987) ont montré que l'activité de l'eau est plus basse dans ces milieux divisés que dans le fluide volumique aux mêmes pression et température. L'idée d'une faible activité de l'eau dans la croûte profonde est compatible avec la "sécheresse" des granulites et la décroissance quasi monotone de l'activité de l'eau avec l'importance du métamorphisme (Aranovich *et al.*, 1987). Et l'activité de l'eau surchauffée peut être identique (en potentiel chimique) à ces solutions. En ce sens, les propriétés PVTX mesurées dans les inclusions en fonction du degré de surchauffe pourraient apporter des indications intéressantes pour notre compréhension des propriétés de ces fluides intergranulaires.

Partie C. Projets planifiés

1. PITENS : Piéger des effets de tension

L'idée de ce projet est de piéger dans des inclusions fluides (une fois les objectifs de Surchauf bien sécurisés !) des systèmes dont les modifications sous tension pourront être observées directement. Deux directions expérimentales me semblent spécialement intéressantes.

1.1 Mélange binaire de liquides

La première est d'utiliser les propriétés des mélanges de liquides ayant des transitions mutuelles d'immiscibilité. Cette transition s'accompagne généralement d'un changement de la turbidité qui permet de la détecter aisément. Comme dans le cas des autres transitions de phase, un certain degré de métastabilité peut se mettre en place avec le mélange monophasé qui persiste dans le domaine de stabilité du mélange binaire. La métastabilité peut évidemment se relaxer brutalement, phénomène connu sous le nom de décomposition spinodale. Imre et Kraska (2005) ont étudié par simulation moléculaire, le rôle de l'état tensile sur ces décompositions spinodales.

Plus intéressant, Imre et van Hook (1998) et Visak *et al.* (2002, 2003) ont proposé des méthodes avec des systèmes polymères-solvant pour montrer comment les transitions miscible/immiscible se modifiaient dans le domaine surchauffé. Ils ont ainsi pu montrer que les courbes de transitions de phase pouvaient être extrapolées en domaine métastable. Par exemple, l'équilibre d'une solution 1.80% poids de polystyrène - acétone varie de -2 MPa à 25.5°C jusqu'à -4.8 MPa à 35°C (Fig. 78).

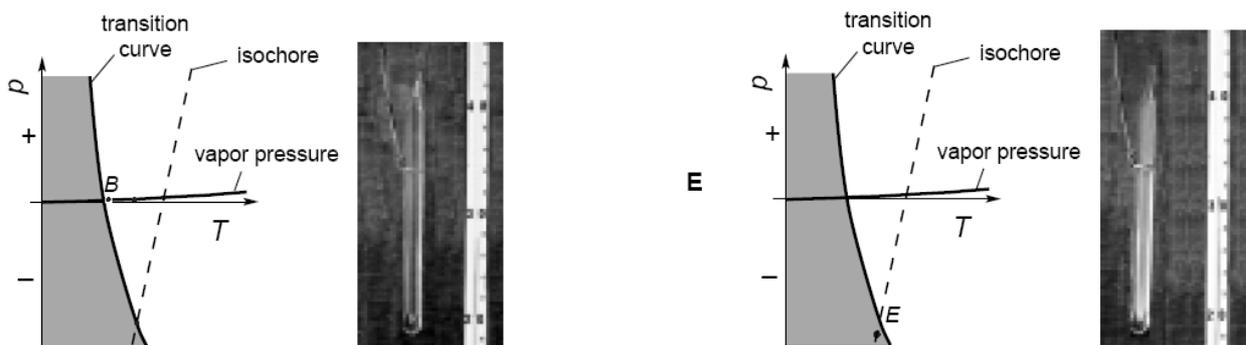


Fig. 78. Transition de phase liquide-liquide à pression négative (Visak *et al.* 2002). A gauche, le mélange est transparent, monophasé. A droite, la décomposition biphasique rend le mélange turbide (à partir du bas du tube) sans présence de bulle (pas de cavitation associée).

L'objectif est donc de définir un mélange binaire de fluides qui soient résistants aux conditions de synthèse hydrothermale des inclusions. Des synthèses plus longues, l'utilisation d'autoclaves à joint froid plutôt qu'à chauffage interne, permettent de diminuer la température et la pression des conditions de formation. La procédure micro-thermométrie déjà largement développée précédemment nous permettrait ensuite de porter ces mélanges binaires en tension, en enregistrant les coordonnées de la transition de phase. On peut également envisager de s'intéresser à la métastabilité de surchauffe et de composition simultanément, une autre forme de domaine doublement métastable (après l'eau surchauffée-surfondue). Ce projet est en cours de discussion avec A. Imre, chercheur au "KFKI Atomic Energy Research Institute" de Budapest. Des premières synthèses-tests pourraient être réalisées en 2007 par K. Shmulovich à Edimbourg ou Orléans.

1.2 Amorphisation minérale sous tension

J'ai déjà développé cette question dans la partie A (§II.A.3-1) : la transition a l'avantage de pouvoir être détectée optiquement car les minéraux amorphes prennent un aspect particulier, opaque. Une première idée de travail serait de choisir les minéraux adéquats, de piéger des solutions sursaturées vis-à-vis de ces solides dans des inclusions, d'espérer

obtenir un cristal visible occlus dans une cavité contenant aussi du liquide résiduel qui, de surcroît, ait des capacités métastables, de baisser la pression du liquide par refroidissement et d'espérer que la traction du fluide soit suffisante pour étirer le cristal occlus.

La deuxième idée envisagée est d'utiliser les appareillages de mesures de tension de rupture de matériaux (cf. I.A.1, p. 39) et de réaliser des tractions mécaniques sur les minéraux adéquats. Je pense que les collègues de l'école des Ponts ou des Mines devraient avoir de tels appareils. Bien sûr, il faudrait également disposer de roches de taille conséquente où ces minéraux soient suffisamment abondants.

2. CaFée : Capillarité et cheminées de fées

Les "cheminées de fées" ou "demoiselles coiffées" sont des structures d'érosion très particulières (Fig. 79) qui aboutissent à faire supporter des masses atteignant parfois plusieurs tonnes, par une colonne de sédiments apparemment peu cohérents. L'hypothèse classique envisage une coalescence de ces sédiments par des précipitations calcaires, au contact de la masse surplombante, et dans la masse du support, dues à des circulations *per descensum* (percolation pluie) ou *per ascensum* (montée capillaire depuis les nappes superficielles).



Fig. 79. Edifice sédimentaire surmonté d'un caillou en équilibre pas si instable que ça (photo prise en Turquie).

La deuxième hypothèse est spécialement intéressante puisque, dans les configurations isobare et (à moindre degré) anisobare, la solubilité de la calcite baisse avec la pression capillaire (Fig. 67, p. 94). Cela favorise donc la précipitation de calcite dans les parties les plus élevées de l'édifice, le ciment calcaire ainsi déposé pouvant effectivement donner une cohérence rhéologique à la structure. Ce serait un exemple particulièrement frappant de la participation des phénomènes capillaires à l'édification de structures naturelles.

La difficulté est en fait de réunir une bibliographie précise et complète car ce sont des structures peu étudiées, et les quelques études qui semblent exister sont des monographies de géographes (comm. pers. : J.-P. Peulvast, géomorphologue, Paris-Sorbonne). Le premier pas serait de faire un état de l'art (recherche bibliographique) sur (1) les structures concernées, leurs formes possibles dans les différents contextes où on les rencontre, leurs compositions sédimentaires et leurs rhéologies, la nature des solutions qui les parcourent comparées à celle de la pluie et des nappes superficielles locales, (2) les mécanismes de formation en relation avec les données précédentes, et (3) les mécanismes concourant à leur durabilité. Ces données pourraient être ensuite comparées à des calculs-test utilisant les hypothèses développées dans ce mémoire.

3. Systèmes isobares/anisobares et micro-tectonique

La morphologie cristalline d'un certain nombre de veines minéralisées syn-tectoniques ne peut être expliquée par les théories classiques de croissance cristalline (Bennema, 1996). Les micro-structures ne sont pas celles que produit la croissance libre de cristaux à partir d'une solution adéquatement sur-saturée. Au lieu de textures relativement compactes, on observe des morphologies fibreuses, allongées, contenant souvent des cristaux courbés sans courbure de la structure cristalline elle-même. Ces structures décrites depuis longtemps sont classiquement interprétées comme des rémanences des contraintes régnant lors de l'ouverture de la veine (Hilgers *et al.*, 2001). Des modèles cinématiques ont donc été développés dans le but de les utiliser pour calculer les contraintes de déformation s'étant appliquées à la formation rocheuse.

Les tectoniciens ont établi une classification de ces structures sur des critères de morphologie des grains et du processus de croissance (e.g. Hilgers et Urai, 2002 ; Fig. 80).

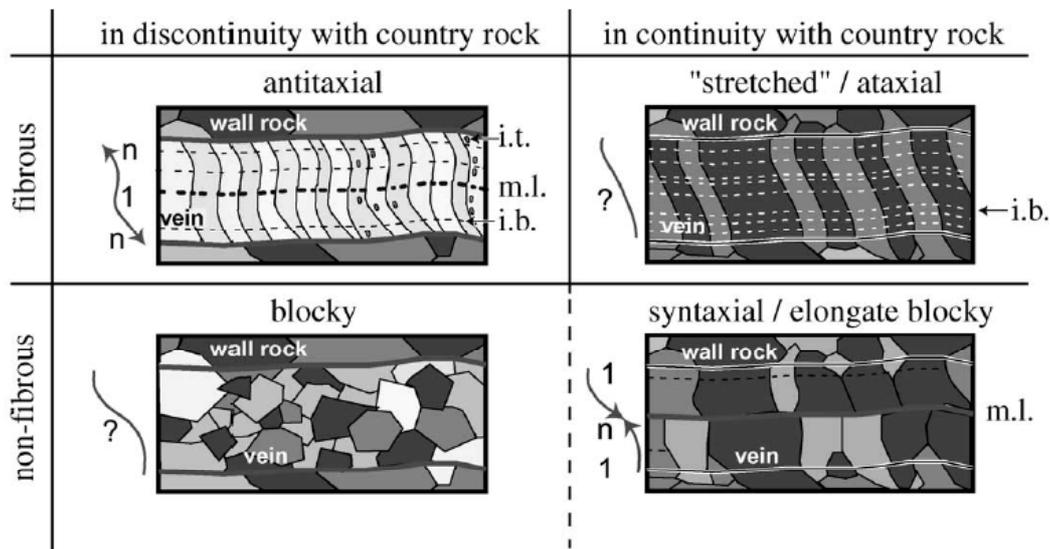


Fig. 1. Classification of the published nomenclature with respect to the grain morphology and the crystal growth process. Lines/arrows represent the opening direction. The centre of syntaxial and antitaxial veins often shows a central median line (m.l.). Note that we use the following terms to describe the arrangement of inclusions: Inclusion bands (i.b.) are arranged parallel to the vein-wall interface. Inclusion trails (i.t.) extend sub-normal to the vein-wall or are distributed irregularly across the veins. Blocky vein microstructures can both overgrow from the country rock and nucleate in the vein.

Fig. 80. Hilgers et Urai (2002), voir légende (ci-dessus) de l'original.

Les veines "antitaxiales" (Fig. 80) contiennent du matériel précipité jusqu'aux murs de la veine mais à partir d'une ligne médiane constituée d'une accumulation de nombreux petits grains de calcite précipités tôt et rapidement lors du développement de la veine. On pourrait reconnaître là une précipitation initiale par nucléation homogène (donc sur-saturation) suivie d'une croissance épitaxiale jusqu'à rencontrer les murs. Le matériel dans la veine peut être de composition différente de la roche-hôte avec alors une discontinuité au contact veine-hôte. Les bordures de grains sont lisses, souvent courbées mais les grains sont optiquement alignés d'un mur à l'autre de la veine. Ce sont des courbures d'interfaces qui conservent l'orientation cristalline, un fait qui les rapprochent des courbures évoquées précédemment.

Les fibres "ataxiales" (Fig. 80) traversent la veine de part en part, sont parfois courbées, et sont optiquement alignées. Ce sont des croissances épitaxiales, qui se font depuis les grains de la roche-hôte, avec parfois des bandes de petites inclusions parallèles aux murs (fragments de l'hôte, inclusions fluides, minéraux secondaires). Les scénarios oscillent entre les extrêmes que seraient une précipitation quasi-continue depuis un site de dimensions moléculaires et une ouverture par cycles successifs d'ouverture-précipitation-cimentation.

Dans les veines "syntaxiales" (Fig. 80), le paramètre-clé qui contrôle la morphologie cristalline est le rapport entre la cinétique de précipitation, la vitesse d'ouverture de la veine

et la largeur de l'incrément d'ouverture. Quand l'ouverture est plus rapide que la croissance cristalline, les grains croissent comme dans une solution libre avec les micro-structures correspondantes.

Les contraintes cinématiques et/ou géométriques pour obtenir de telles textures sont plutôt bien connues (e.g. Bons et Montenari, 2005). En revanche, les conditions géochimiques nécessaires à l'évolution de chaque type de veine ne sont pas très claires. Par exemple, la croissance fibreuse antitaxiale est supposée conséquence à une forte sur-saturation du fluide, mais on n'a pas d'indication sur les causes de cette sur-saturation et pas plus sur les circonstances conduisant à une croissance fibreuse antitaxiale (Bons et Montenari, 2005). Means et Li (2001) ont obtenu expérimentalement des croissances fibreuses antitaxiales dans des veines sous l'effet d'un gradient d'évaporation, mais sans préciser de quel(s) processus naturel(s) effectif(s) dans une roche en place il était l'analogie.

C'est une nouvelle voie de recherche ouverte au hasard d'un camp de terrain de tectonique en milieu sédimentaire (sud des Alpes) avec les étudiants de licence d'Orsay et, entre autres, B. Saint-Bezar (UMR 7072 "Tectonique" P6-P11-Cergy—CNRS ; enseignant à Orsay). Quelques discussions informelles avec lui plus tard, l'idée a germé de regarder ces questions au prisme des considérations déjà développées : les sur-saturations à salinité constante par modification de constantes d'équilibre dues à des courbures d'interface, les options isobares/anisobares dans les équilibres minéraux-solutions avec les précipitations par épitaxie/nucléation, les contraintes anisotropes dans un espace restreint comme dans la pression-solution sont les mots-clés de cette collaboration naissante. Pour les tectoniciens, l'intérêt est bien sûr d'obtenir des contraintes sur les modes de déformation associés à ces précipitations.

Chapitre III. Adsorption et confinement

Partie A. Trame théorique et jalons expérimentaux

Le raisonnement basé sur l'équilibre réactionnel solide-liquide permet de s'affranchir du chemin nécessaire pour que ces deux états nouent des contacts et inter-agissent jusqu'à être mutuellement stables. De même, les propriétés thermodynamiques macroscopiques expriment l'équilibre des phases volumiques et n'intègrent pas les phénomènes aux marges interfaciales. La difficulté vient lorsque le système est petit par rapport à la taille de l'interface, typiquement lorsqu'on s'intéresse aux films d'adsorption ou aux micro-volumes piégés à faible HR. Dans ce cas, les propriétés surfaciques des phases, et leurs modes d'interaction deviennent essentielles à comprendre. Pour ce qui est de l'eau liquide, la courbe spinodale limite son domaine d'existence, et on aura noté, je pense, que l'HR limite à température ambiante est à peu près de 30% (e.g. Lassin *et al.*, 2005 ; Fig. 25b, p. 46), une valeur pas si faible que ça. Bien des composés contiennent des quantités significatives d'eau à des humidités encore inférieures (e.g. Tessier *et al.*, 1992). On est donc conduit à penser que l'eau a, dans ces domaines, un comportement qui n'est plus prévisible par l'équation d'état. C'est que les termes énergétiques qui y sont décrits et qui se rapportent à la continuité liquide-vapeur, donc aux interactions que les molécules peuvent avoir entre elles en "conjuguant" différemment leurs ponts hydrogène (ponts H) eu égard aux conditions physico-chimiques, ne sont plus seuls actifs. Les interactions solide-liquide deviennent actives c'est-à-dire que la place du champ électromagnétique émis par la surface du solide (chargée ou non) n'est plus négligeable dans le bilan d'énergie.

Les questions qui se posent sont les suivantes : à partir de quelle taille les forces de surface agissent-elles ? Supplantent la capillarité ? A partir de quelle quantité/épaisseur d'eau (films "surfiques" 2D, polymoléculaires 3D) peut-on parler de réactivité chimique de l'eau vis-à-vis du solide ? Y a-t-il des modifications de structure moléculaire nécessaires pour activer l'eau pure vis-à-vis d'une interface solide ? Autrement dit avec les mains, comment deux phases aussi dissemblables qu'un solide cristallin et un liquide amorphe peuvent-elles échanger des "informations" de potentiel chimique et faire s'écouler la matière ?

J'ai choisi d'aborder le problème en utilisant comme base de réflexion la pression de disjonction, un concept développé par Derjaguin *et al.* (1987), aboutissement d'un effort de près de 50 ans, car le traitement thermodynamique reste macroscopique tout en tenant compte de la micro-physique sous-jacente. Defay et Prigogine (1951), Lyklema (1991), Adamson et Gast (1997), m'ont été d'une lecture précieuse.

1. Confinement et pression de disjonction

1.1 Forces de surface et espace poral

A l'échelle macroscopique, aucune force n'agit dans une phase volumique homogène en l'absence de champs extérieurs (gravitation ...). Cependant, au niveau de la transition entre deux phases, il existe un champ de forces électriques et moléculaires dont l'intensité décroît avec la distance dans chaque phase contiguë, ce qu'on appellera ici des "forces de surface". C'est ce que la théorie de Gibbs sur la capillarité (Gibbs, 1928) traite avec les propriétés d'excès de l'interface. Bien que cette approche ne définisse pas la position géométrique de l'interface (devenue une interface mathématique, infiniment fine), elle apparaît très utile et commode tant que l'espace au-delà des interfaces conserve les propriétés intensives de la phase volumique (Fig. 81). On peut ainsi définir les forces de surface en distinguant (i) les forces moléculaires de van der Waals (portée $\leq 1-2$ nm), et (ii) les forces électrostatiques qui agissent sur les ions à proximité de l'interface. Ces dernières sont souvent décrites en utilisant les théories de la double ou triple couche qui comprennent en général un domaine dense de l'ordre de l'angström qui dépend de la charge de surface du solide, et une partie diffuse plus ou moins épaisse (> 50 nm, jusqu'à $1 \mu\text{m}$ pour les solutions très diluées) en fonction de la concentration des ions à proximité de l'interface. Ces forces de surface sont toutes qualifiées

de forces de longue portée car elles se distinguent des composantes d'interaction liées à l'agitation thermique ou aux forces de courte portée comme les ponts H et les effets stériques de répulsion de Born.

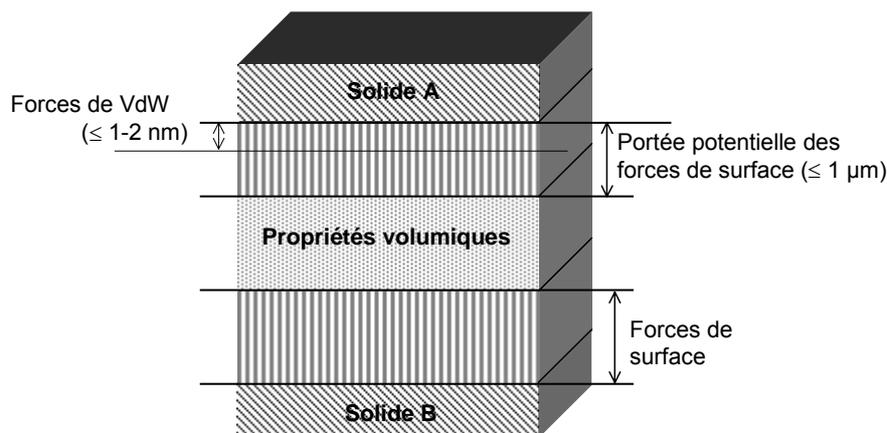


Fig. 81. Films minces de Gibbs : films de mouillage sur des solides séparés par une phase volumique (les distances verticales ne sont ni proportionnelles ni réalistes).

Les forces de surface sont directement responsables des valeurs de tensions interfaciales et du saut de potentiel quand on passe du domaine interfacial au domaine volumique. En effet, Gibbs (1928) souligne bien que les propriétés intensives sont identiques en tout point d'un système sauf dans les zones de transition interfaciale. La composante normale de la pression reste inchangée mais la composante tangentielle (parallèle à l'interface) change pour compenser l'anisotropie moléculaire imposée par le changement de phase (Fig. 82).

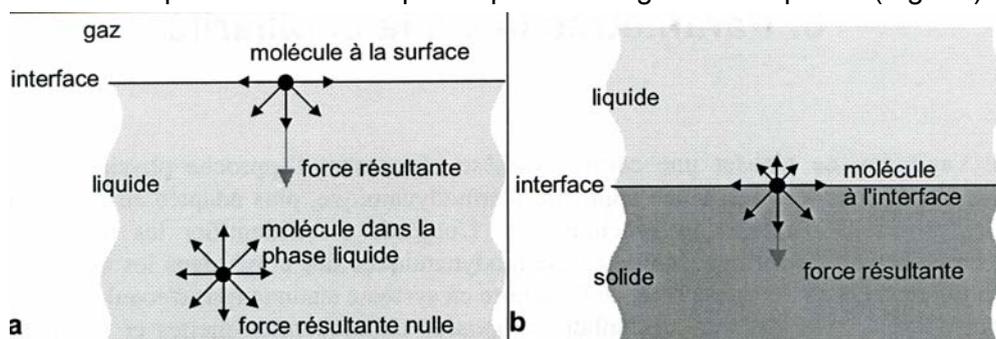


Fig. 82. Forces exercées sur des molécules dans le domaine interfacial (Lassin et Azaroual, 2001).

Comme on l'a déjà dit (§I.A.1-1, *excursus* Tolman-Berezin, p. 41-42), c'est la source de la tension de surface qui peut s'écrire :

$$\gamma = \int_{-h/2}^{h/2} (P_N - P_T) dz \quad (43)$$

avec h l'épaisseur de l'interface, P_N et P_T les composantes normale et tangentielle de la pression (grandeur ici tensorielle, et non plus scalaire), z la direction normale à l'interface. On voit bien que les forces de surface agissent à proximité de n'importe quelle interface. En fait, la pression interne du liquide (pression de cohésion ou densité d'énergie de cohésion intermoléculaire, comme on l'a qualifiée au §I.A.3-2) est affectée par les forces moléculaires, et présente un gradient à proximité de la frontière des deux phases. Il n'y a néanmoins pas de gradient de potentiel entre cette frontière et les deux phases étendues : l'eau ne s'écoule pas de la zone de faible pression vers celle de plus haute pression. Définissons donc la "pression de phase" (un terme repris de Derjaguin, 1955) comme la pression qui fait le bilan en tout point de la pression interne (pression hydrostatique isotrope pour un liquide volumique) et des champs de force additionnels locaux (comme la gravité lorsqu'on s'enfonce en submersion, ou qu'on s'élève en capillarité). On a déjà traité de la pression capillaire, qui est aussi une modification de pression interne, de cohésion du liquide, mais sans apparition de gradient

(l'eau est à la même pression de phase partout du sommet d'un capillaire jusqu'à la base du réservoir, il n'y a pas de mouvement). De même, on peut définir différentes pressions dans les couronnes de solvation en lien avec le champ électrique directionnel émis par un ion donné. Pourtant, l'électrostriction ne génère pas d'écoulement entre eau de solvation et solvant. Dans le cas d'une interface, la cohésion des molécules pour elles-mêmes leur permet de s'étirer parallèlement à la surface sans céder à l'attraction volumique.

Pour en revenir aux forces de surface, elles se manifestent couramment dans les milieux poreux par les phénomènes électro-cinétiques, lorsque le système n'est plus à l'équilibre thermodynamique (e.g. à courant nul le potentiel d'écoulement, ou à pression constante l'électro-osmose).

Une deuxième catégorie de forces de surface de longue portée apparaît lorsque deux régions interfaciales se recouvrent, c'est-à-dire que les deux champs interfaciaux se conjuguent (Fig. 83). Jusque-là, une diminution de l'épaisseur interfaciale demande seulement de surmonter des forces passives comme la viscosité. Lorsque les deux champs d'influence se recouvrent, toute modification d'épaisseur nécessite de fournir un travail positif (négatif) pour surmonter la force de répulsion (d'attraction) qui existe dans le domaine de recouvrement. En fait, les deux solides interagissent mutuellement à travers la phase qui les sépare. En général, de tels recouvrements sont possibles lorsque l'espace poral est inférieur au domaine d'action des forces de longue portée, c'est-à-dire entre 1 et 0.1 μm suivant la nature des parois du pore et la composition/nature du fluide intermédiaire (Derjaguin, 1955), que ce soit du vide, un ou plusieurs gaz, du liquide pur ou une solution.

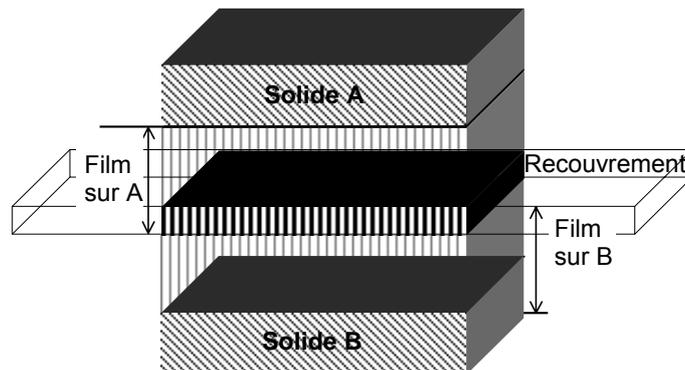


Fig. 83. Configuration non-Gibbsienne: recouvrement des influences interfaciales (dessin pas à l'échelle).

1.2 Définition de la pression de disjonction

Quand deux particules colloïdales (éventuellement de nature différente) sont séparées par une distance h dans un fluide, le potentiel chimique en 1 est différent d'en 2 à cause du recouvrement des champs d'interface (Fig. 84). En conséquence, les particules soit se collent l'une à l'autre ($\mu_1 > \mu_2$, phase c va de 1 en 2) soit s'écartent ($\mu_1 < \mu_2$, phase c va de 2 en 1).

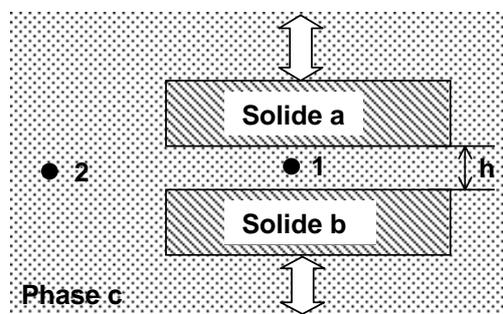


Fig. 84. Deux particules solides a et b maintenues à une certaine distance h l'une de l'autre dans une phase fluide c soumise à une compression (les solides tendent à se rapprocher) ou une tension (solides tendent à se séparer) (modifiée de Nerpin et Derjaguin, 1965).

L'application d'une pression (positive ou négative) est nécessaire pour empêcher la phase c

de bouger et ainsi maintenir les deux particules séparées par h . Le signe de la pression dépend de la propension des forces de surface à augmenter ou diminuer l'épaisseur de l'interface. Les forces de van der Waals entre deux corps sont toujours attractives dans le vide, et entre deux corps identiques quel que soit le fluide de remplissage. Par contre, la force peut être répulsive ou attractive entre deux corps différents en fonction du fluide présent (Dzyaloshinskii *et al.*, 1961). La composante électrostatique ajoute une composante attractive/répulsive en fonction du signe respectif des potentiels de surface concernés. Au bilan des forces de surface, la pression additionnelle requise pour maintenir les particules en place, quel que soit son signe, est appelée "pression de disjonction" et notée Π . C'est donc un terme d'excès s'appliquant entre les particules en vis-à-vis par rapport à la pression totale qui s'exerce dans les zones volumiques adjacentes. En fait, la pression de disjonction est une différence (Derjaguin *et al.*, 1987):

$$\Pi = P_1 - P_0 \quad (44a)$$

avec Π la pression de disjonction, P_1 la pression exercée sur la couche interfaciale par les particules solides, c'est-à-dire la pression hydrostatique de la phase à l'extérieur de la couche interfaciale ($P_1 = P_{\text{EXT}}$) (Derjaguin, 1955), et P_0 la pression qui règne dans le film ($P_0 = P_{\text{FILM}}$), correspondante à la pression qu'exercerait une phase volumique qui serait en équilibre de potentiel chimique avec le film (Derjaguin et Churaev, 1978).

La pression de disjonction s'ajoute algébriquement à la pression hydrostatique "normale" qui est donnée par les conditions régnantes dans la phase adjacente. Par exemple, lorsque le bilan des forces liées au recouvrement des interfaces tend à diminuer h (les deux solides s'attirent), la pression dans l'interphase est supérieure à la pression extérieure, Π est négative. Lorsque les deux surfaces se repoussent, la pression dans l'interphase est inférieure à la pression extérieure, Π est positive. On pourrait dire que l'excès de pression par rapport à l'équilibre hydrostatique lié à l'attraction/répulsion des deux particules est "consommé" localement par une tension/pression localisée dans la couche interfaciale et destinée à maintenir h . La couche interfaciale a donc bien une pression différente de l'extérieure, et le saut de pression est donné par la pression de disjonction. Comme c'est une pression de phase, liée au bilan local des contraintes, et non une pression interne ("cohésionnelle" pour citer Derjaguin, 1955), à la fois l'interface entre les phases n'est pas courbée et le gradient de pression ne génère pas de mouvement.

La pression de disjonction découle de l'action des forces de surfaces qui sont de nature électro-magnétique et sont donc directionnelles. L'approche de Derjaguin fait l'hypothèse qu'elles peuvent être adéquatement représentées par des forces analogues de tension/pression en fonction de l'intensité du champ local. Cela revient à inclure le tenseur du champ électro-magnétique dérivé des forces de van der Waals dans un tenseur de pression. En deux mots, les forces d'interaction moléculaire sont décrites macroscopiquement par une distribution de champ électro-magnétique, constante en moyenne, sur des intervalles de temps pas trop courts, dans la direction perpendiculaire à la surface des particules ($E = E_z$; $E_x = E_y = 0$, E l'intensité locale du champ). C'est la théorie d'attraction moléculaire de Lifshitz (Dzyaloshinskii *et al.*, 1961 ; Derjaguin et Churaev, 1978; Derjaguin *et al.*, 1987; Babak, 1998). Le principe de base est celui de l'effet Casimir : deux surfaces de conducteurs parfaits non chargés séparés par du vide sont en équilibre avec les photons du vide. Comme les conducteurs imposent des conditions aux limites à leur surface, seuls certains photons peuvent rester dans l'espace inter-conducteur : qui dit moins de photons, dit moins de pression électrostatique, et les deux surfaces s'attirent (Fig. 85).

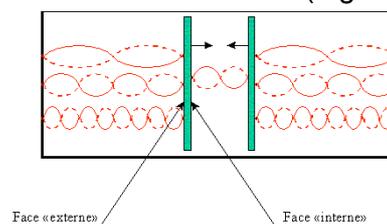


Fig. 85. L'effet Casimir (<http://www.conspirovscience.com/quantique/effetCASIMIR.php>).

Lifshitz a repris la même approche mais pour trois diélectriques $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, ce qui lui a permis de trouver l'expression exacte de l'énergie de surface résultante de leurs interactions mutuelles de van der Waals : c'est le tenseur évoqué ci-dessus.

Du coup, on peut écrire explicitement :

$$P_N = P_t + P_{\text{PONT H}}^N + T(h) \quad (44b)$$

$$P_T = P_t + P_{\text{PONT H}}^T - T(h) \quad (44c)$$

où P_N et P_T sont les composantes normales et tangentielles du tenseur de pression, P_t prend en compte l'agitation thermique des molécules et les forces répulsives de Born, $P_{\text{PONT H}}$ l'effet du réseau inter-moléculaire et $T(h)$ est le tenseur des contraintes de Maxwell qui intègre toutes les forces de longue portée postulées par la théorie de Lifshitz. C'est une réelle généralisation du concept de pression qui n'est plus une simple force volumique mais l'équivalent d'un tenseur de contraintes (Derjaguin *et al.*, 1987). Dans un système interfacial mince (au sens Derjaguin du terme : recouvrement des champs interfaciaux), la pression de disjonction apparaît en même temps que le tenseur de pression devient anisotrope.

En terme de pression, il existe un saut quand on passe de l'espace interfacial où les forces de surface sont ressenties, à la phase volumique à la pression hydrostatique isotrope. La pression qui s'exerce sur la surface du film mince est égale à la composante normale ($P_{zz} = P_N$) du tenseur à l'intérieur de la couche, et elle est constante en tout point à l'équilibre (Fig. 84 ; Derjaguin et Churaev, 1978), c'est celle qui réalise l'équilibre mécanique au sein du système (films plans, par exemple). Simultanément, la composante tangentielle P_T change d'une manière complexe en fonction de la nature exacte des forces en action dans l'espace interfacial et dans la phase volumique adjacente (Fig. 86). Au-delà, dans la zone volumique, on a : $P_T = P_N = P$, P la pression isotrope, hydrostatique, classique. On peut donc écrire finalement :

$$\Pi(h) = P_N(h) - P_{\text{FILM}} \quad (44d)$$

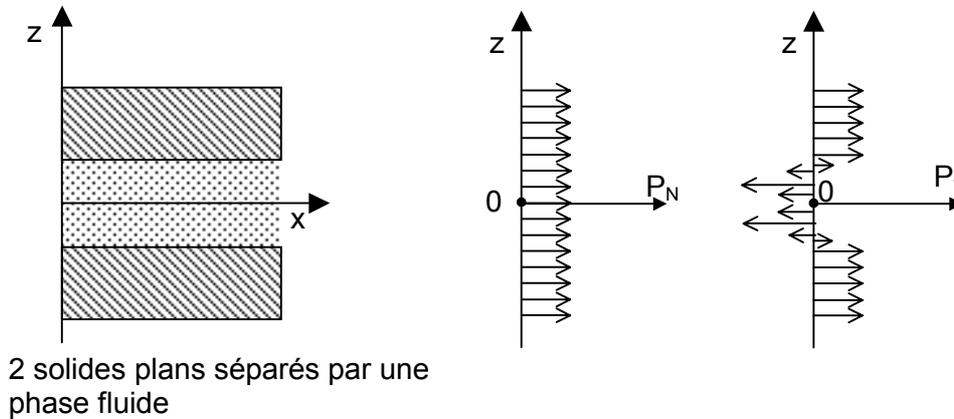


Fig. 86. Illustration qualitative des composantes normales et tangentielles du tenseur de pression dans le domaine interfacial (modifiée de Derjaguin *et al.*, 1987 ; Babak, 1998).

1.3 Pression de disjonction et propriétés thermodynamiques

Lorsqu'on considère un système mono-constituant, isotherme, l'équilibre mécanique correspond à l'équilibre thermodynamique. De ce fait, la pression de disjonction est une fonction univoque de l'épaisseur interfaciale h (plus exactement du nombre de moles par unité d'aire) et représente une propriété thermodynamique qui caractérise l'écart entre l'état de la couche et celui de la phase volumique. Le produit $\Pi(h).dh$ représente le travail à l'équilibre (réversible) correspondant à une modification d'épaisseur dh à température, pression extérieure et potentiel chimique constants. Ce travail est égal à l'incrément dG du potentiel thermodynamique quand le film change d'épaisseur (Derjaguin et Shcherbakov, 1961) :

$$\Pi(h) = -(\partial G_{\text{FILM}} / \partial h)_{T, P, \mu_i} \quad (45a)$$

$$\text{ou bien: } dG = (\partial G_{\text{FILM}} / \partial h)_{T, \mu_i} \cdot dV_{\text{FILM}} \quad (45b)$$

avec G_{FILM} l'enthalpie libre par unité d'aire de couche interfaciale formée sous l'influence des forces de surface, et V_{FILM} le volume molaire de la phase interfaciale. En soi, (44) s'applique aussi bien à l'adsorption de la première mono-couche de vapeur sur la surface solide qu'à l'empilement poly-moléculaire de vapeur condensée, jusqu'à former réellement une couche de liquide (Padday, 1970).

En fonction du signe de la variation de l'enthalpie libre lorsqu'on s'approche de la surface, la pression de disjonction dans la couche peut être négative (attraction des solides dominante), ou positive (mouillage dominant). La phase fluide interfaciale minimise son potentiel thermodynamique aussi longtemps que la dérivée ($\partial\Pi/\partial h$) est négative, c'est-à-dire que la variation d'épaisseur est thermodynamiquement favorable (Fig. 87) :

$$\partial\Pi(h)/\partial h \leq 0 \tag{45c}$$

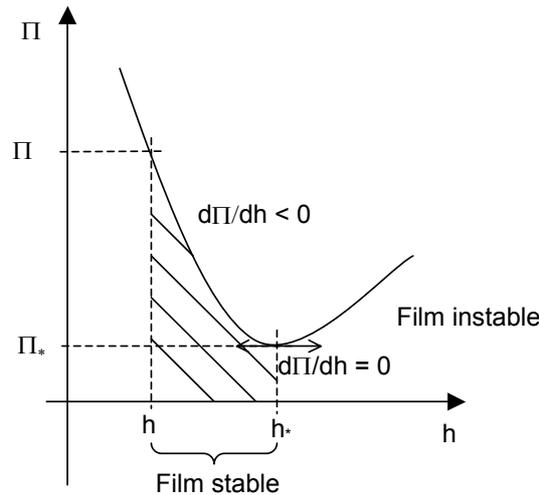


Fig. 87. Représentation graphique de la stabilité du film de mouillage: $d\Pi(h)/dh \leq 0$ (modifiée de Derjaguin et Churaev, 1976).

Connaître la pression de disjonction permet de calculer le domaine d'épaisseur stable pour le film considéré. On va voir que la pression de disjonction peut être distinguée en plusieurs composantes (§1.5 ci-dessous), correspondantes aux différents champs de surface interfaciaux possibles, dont les caractéristiques sont au premier ordre mesurables. Mais il convient d'abord de donner un peu de consistance naturaliste à ces dispositifs à trois diélectriques.

1.4 Film de mouillage, ménisque capillaire et confinement poral

En fait, deux catégories de configurations interfaciales sont possibles. La première est représentée par les films d'adsorption où une couche liquide est sous l'influence de l'interface liquide-air et de l'interface solide-liquide (Fig. 88a). C'est une configuration asymétrique, stable si la pression de disjonction correspondante est positive, c'est-à-dire que l'attraction solide-film est plus grande que l'attraction solide-air. Pour un film plan (la courbure, éventuelle, du substrat est grande devant l'épaisseur de la couche), la composante normale du tenseur de pression est constante et égale à la pression P dans la phase volumique adjacente. On définira un film épais lorsque les interfaces solide/film et film/air sont séparées par une couche intermédiaire de liquide volumique : $P_0 = P_N = P$ et $\Pi = 0$ (cas de Gibbs, Fig. 81). La seconde configuration interfaciale se décrit lorsqu'un liquide est condensé dans un pore suffisamment fin pour que les parois du pore inter-agissent à travers le fluide occlus (Fig. 88b). Dans ce cas, si les deux solides en présence sont de même nature, on a un cas strictement symétrique avec deux interfaces solide-liquide identiques.

A chaque fois que l'épaisseur du film est inférieure à la somme des deux feuilletts interfaciaux, P_N devient différente de P_0 , différence qui donne la valeur de la pression de disjonction. De plus, comme on s'intéresse à l'eau, composé volatil, on doit avoir :

$$\mu_{\text{FILM}} = \mu_{\text{VAPEUR}} \tag{46a}$$

$$\text{c'est-à-dire: } \mu_{\text{EAU}}^{\circ} + \int_{P_{\text{ATM}}}^{P_{\text{FILM}}} V_{\text{eau}} \cdot dP = \mu_{\text{VAPEUR}}^{\circ} + RT \cdot \ln(p/p^{\circ}) \quad (46b)$$

si $P_{\text{EXT}} = P_{\text{ATM}}$, c'est-à-dire qu'on parle de films en contact avec l'air ambiant (zone non saturée). C'est l'équation de Kelvin adaptée aux films liquides minces (Derjaguin *et al.*, 1987) :

$$\Pi(h) = -RT/V_{\text{EAU}} \cdot \ln(p/p^{\circ}) \quad (46c)$$

ou si on veut être un peu plus précis :

$$\int_{P_{\text{ATM}}}^{P_{\text{FILM}}} V_{\text{eau}} \cdot dP = RT \cdot \ln(p/p^{\circ}) \quad (46d)$$

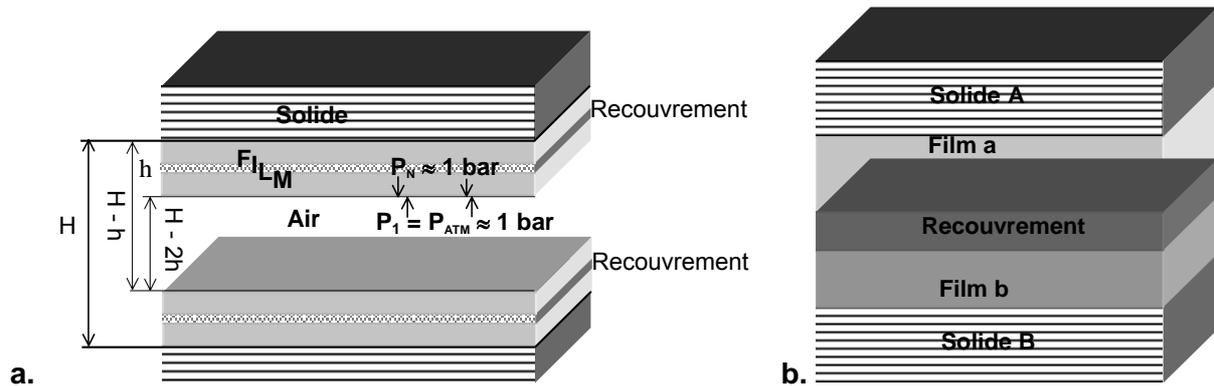


Fig. 88. Deux configurations-types de Π : a/ deux films de mouillage parallèles ; b/ pore fin rempli.

D'après ces relations, dès qu'une surface solide mouillante ($\Pi(h) > 0$) se trouve en présence de la vapeur d'un liquide mouillant, elle se recouvre d'un film mince, stable sous forme de film mais pas en phase volumique. En présence d'une atmosphère non-saturée, la pression de disjonction est du même ordre de grandeur, mais de signe opposé, que la différence de pression entre ménisque capillaire et atmosphère. Film mince et ménisque capillaire sont en équilibre mutuel de potentiel chimique, s'ils sont tous deux en équilibre avec la vapeur d'eau : la pression interne capillaire et la pression de film sont égales. Deux différences majeures les séparent : (i) la forme de l'interface car les films par leur composante normale sont en équilibre mécanique avec l'extérieur, ils peuvent être plans à la courbure du substrat près ; (ii) le domaine d'existence, car si l'eau capillaire est une eau d'équation d'état limitée par la courbe spinodale, l'eau de film peut persister quelle que soit la pression de vapeur : théoriquement du moins, elle peut exister tant que $p_{\text{VAPEUR}} > 0$.

Si le pore est suffisamment fin et l'atmosphère adéquatement sous-saturée, un pont capillaire satisfaisant aux relations d'équilibre capillaire peut condenser. Dans un pore vraiment fin, c'est-à-dire dont le rayon est de l'ordre de grandeur de la portée des champs interfaciaux concernés, le ménisque capillaire est déformé par l'action des forces de surface : à l'effet de tension capillaire s'ajoute l'effet de disjonction. Le confinement de pore prend ici un sens physico-chimique et n'est pas une simple restriction géométrique, comme on a pu le discuter pour l'équation d'Ostwald-Freundlich. Si les deux solides sont identiques et non chargés (effet des forces de van der Waals seules), les forces sont attractives, la pression de disjonction est négative, et la pression de l'eau confinée est supérieure à la tension capillaire. Lorsque les solides tendent naturellement à se repousser, la pression de disjonction de l'eau confinée est positive, l'eau confinée est plus "tendue" que le pont capillaire "pur". Comme pour les films de mouillage, l'eau confinée n'est plus une eau qui obéit aux limites de l'équation d'état, même si son potentiel chimique est imposé par l'équilibre liquide-vapeur.

On peut avoir une espèce de cas intermédiaire où un ménisque capillaire (sans confinement) co-existe avec des films d'adsorption. C'est même un cas tout à fait usuel en milieu naturel, à chaque fois qu'un petit pore débouche dans un gros, ou, pour un capillaire donné, lorsque le ménisque capillaire ne va pas jusqu'à l'orifice du tube. La manière dont ces deux entités sont

à l'équilibre peut être aisément traitée en les supposant en équilibre mutuel et avec la vapeur d'eau dans l'air (Fig. 89). On écrit (e.g. Derjaguin, 1940, 1955) :

$$\gamma \cdot \kappa(x) - \Pi(x) = RT/V_{\text{EAU}} \cdot \ln(p/p^\circ) \quad (47a)$$

où x est la distance à la surface solide et $\kappa(x)$ la courbure du ménisque en fonction de cette distance. C'est une expression de l'équation de Young-Laplace enrichie ("augmented Young-Laplace equation").

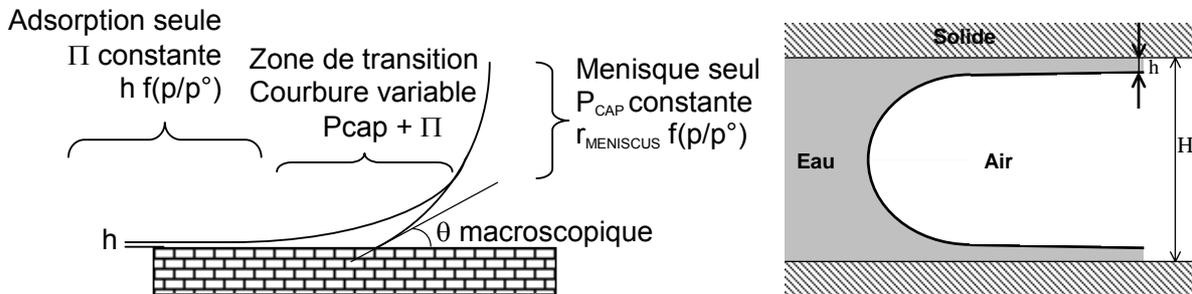


Fig. 89. Courbure variable du ménisque du centre du pore jusqu'à ses bords : d'un terme de cohésion (P_{EAU} décroissante, ménisque capillaire) à un terme d'adhésion (pression croissante ou décroissante, film).

Sur les bords du tube capillaire (Fig. 89), $\gamma \cdot \kappa(x) = 0$ et Π rend compte de la variation de potentiel chimique à l'intérieur du film plan. Au centre du pore, au-delà du périmètre du film d'adsorption, la situation est inverse avec une pression de disjonction nulle et ΔP capillaire maximal. Le passage de l'un à l'autre implique un changement continu de courbure sous l'effet conjugué des pressions capillaires et de disjonction. On passe donc continûment d'une courbure constante capillaire à la planéité du film (Derjaguin, 1955; Derjaguin et Churaev, 1976; Renk *et al.*, 1978; Adamson et Zebib, 1980). La zone de transition a une épaisseur finie de sorte qu'on peut prévoir :

$$d_{\text{PORE}} \geq d_{\text{MENISQUE}} + 2h \quad (47b)$$

Le calcul du rayon de pore à partir du rayon du ménisque et de l'angle de contact n'est donc pas si direct que cela (cf. §1.A1-4-4).

Ce que souligne bien ce schéma est la continuité des potentiels entre état capillaire et état d'adsorption, lui-même un cas particulier de confinement. Lorsque p/p° baisse, un film d'adsorption (comme un ménisque capillaire) est toujours en équilibre avec la vapeur d'eau : son enthalpie libre est donc fixée. Pour ce qui est de son volume, capacité calorifique, ..., on pourrait évidemment tenter une extrapolation des propriétés de l'eau volumique comme on l'a fait pour l'eau capillaire. J'ai même pensé reprendre le polynôme (T,P) du volume dont je me servais au début et que j'extrapolais d'ailleurs jusqu'à -0.6 GPa n'ayant pas encore bien saisi les subtilités de la spinodale (Mercury et Tardy, 1997a et b). Mais la fonction liant le volume et la pression est déduite de mesures sur de l'eau volumique. L'utiliser, c'est supposer que les effets des interactions solide-liquides sur le réseau inter-moléculaire de l'eau (densité, autres propriétés) est similaire à une pression hydrostatique isotrope. Sans dire que c'est erroné par principe, il est évident qu'on ne peut pas partir sur une idée aussi ténue. Il faut donc des données (§2 ci-dessous).

On notera tout de même que les calculs d'altération font surtout intervenir l'enthalpie libre, qui, elle, est connue à partir de l'équilibre liquide-vapeur. Il est donc possible d'estimer l'agressivité d'une eau adsorbée vis-à-vis d'une interface. La difficulté est de savoir à partir de quelle humidité on peut réellement parler d'eau et non pas de quelques molécules de vapeur adsorbées de ci de là. De plus, même pour un film continu, il serait utile de connaître quelle est l'épaisseur moléculaire qui rend le film chimiquement actif vis-à-vis du solide. Là encore, des approches expérimentales doivent être développées (§2 ci-dessous).

1.5 Excursus sur le calcul de pression de disjonction

Le mode de calcul est assez lourd et manque d'agrément mais permet de se familiariser plus concrètement avec ce qu'il y a derrière les termes de "forces de surface" et d'"interaction

mutuelle de trois diélectriques”.

La pression de disjonction a été séparée en trois composantes principales pour les solvants polaires (une quatrième vient s’ajouter lorsqu’on travaille avec des solvants non-polaires) : moléculaire $\Pi_m(h)$, structurale $\Pi_s(h)$, électrostatique $\Pi_e(h)$.

1.5.1 Composante moléculaire

Elle est la seule qui soit toujours présente et elle est importante dans le bilan des forces pour des épaisseurs interfaciales inférieures à 50 nm. Elle dérive des forces attractives qui agissent entre des corps condensés macroscopiques à travers le fluide qui les sépare (Derjaguin et Churaev, 1976 ; Iwamatsu et Horii, 1996). L’expression analytique correspondante dépend de la configuration interfaciale. Pour un système symétrique, type solide-air(eau)-solide (Fig. 88b), on écrit (Derjaguin *et al.*, 1987) en notant 1 les solides et 2 le fluide :

$$G_m(h) = A_{112}(h)/2h^2 \quad (48a)$$

$$\text{et donc, } \Pi_m(h) = A_{112}(h)/h^3 \quad (48b)$$

$A_{112}(h)$ est la constante d’interaction entre corps identiques séparés de h par un fluide donné. Elle se calcule par la formule suivante, indiquée juste dans le souci d’être exhaustif sur le déroulement du calcul (Dzyaloshinskii *et al.*, 1961 ; <http://joss.mouette.free.fr/static/surfaces.pdf>, p. 31). Pour trois diélectriques quelconques, on écrit :

$$A_{123}(h) = \frac{3}{2} kT \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_1(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)} \frac{\varepsilon_2(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_2(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)} \quad (48c)$$

avec $\nu_n = \frac{nkT}{\hbar}$, k la constante de Boltzmann, \hbar celle de Planck, $\varepsilon(iv)$ la permittivité diélectrique exprimée pour des fréquences complexes.

(48b) est valable sur une distance finie à cause des phénomènes de retard électromagnétique. Lorsque les fluctuations de moment dipolaire, qui sont à l’origine des forces de van der Waals, sont plus rapides que le temps d’aller-retour du champ électromagnétique d’un composé, l’interaction change. Dans notre cas, il faut que la distance entre les particules soit très supérieure (disons 10 fois) à la longueur d’onde des photons échangés pour que l’effet de retard soit notable.

D’autre part $A_{112}(h)$ est à peu près constant sur h pour des épaisseurs d’environ 20 nm (Rabinovich et Churaev, 1990 ; Lyklema, 1991) avec une incertitude des données tabulées qui peut atteindre 10-30% (Lyklema, 1991). Des fonctions $A(h)$ empiriques sont disponibles pour h variant entre 1 et 100 nm (Churaev et Derjaguin, 1985 ; Rabinovich et Churaev, 1990), donc tenant compte des forces retardées. L’écart aux données expérimentales est d’à peu près 5%. Quand on ne tient pas compte de cette variation sur h , A_{112} se ramène à la constante d’Hamacker (Derjaguin *et al.*, 1987) qui est homogène à une énergie avec des valeurs variant entre 10^{-21} et 10^{-18} J.

Pour un système asymétrique (solide-film-air-film-solide; Fig. 88a), on écrit (Derjaguin et Churaev, 1976) :

$$G_m(H,h) = A_{SVL}/2h^2 - B_1/2(H-2h)^2 - B_2/2(H-h)^2 - B_3/2H^2 \quad (48d)$$

H : largeur du pore (plan ici) ; h : épaisseur d’un film ; A_{SVL} : constante d’interaction solide-vapeur à travers le film ; B_1 (ou A_{LLV} en notation d’Hamacker) pour l’attraction des deux films à travers l’air qui les sépare ; B_2 pour l’attraction de chaque solide avec le film opposé à travers son propre film et l’air au-delà (approximé par A_{SLV}) ; B_3 pour l’attraction des deux solides à travers leurs films respectifs et le gaz (approximé par A_{SSV}).

$$\Pi_m(h,H) = A_{SVL}/h^3 + 2B_1/(H-2h)^3 + B_2/(H-h)^3 \quad (48e)$$

1.5.2 Composante structurale

Elle est attribuée par l’école russe aux modifications de structure dans la couche interfaciale où s’effectue le recouvrement (*e.g.* Derjaguin *et al.*, 1987). C’est une composante qui n’obéit pas à la théorie DLVO (laquelle règle l’attraction entre colloïdes) ce qui a fait couler pas mal d’encre. Dans le cas des surfaces hydrophiles, la composante structurale est liée avec la saga

de la “polywater”, théorie suivant laquelle l’eau liquide pure au contact d’une surface solide hydrophile se transformait en une phase plus stable, structurée sur des épaisseurs micrométriques (Franks, 1981). En fait, ce n’était pas une transition de phase de l’eau, mais un effet de sa teneur en silice dissoute et autres impuretés, démontrant du même coup le rôle de relais de structure que peuvent jouer les solutés. Dans le cas de l’interaction hydrophobe, il existe quatre propositions sur ses causes (e.g. Attard, 2003) : (i) structuration du solvant comme l’école de Derjaguin l’affirme ; (ii) des corrélations électrostatiques entre les fluctuations induites par une surface et celles induites par des électrolytes dissous ; (iii) la proximité de la limite spinodale : comme les liquides sub-critiques, les liquides présenteraient à proximité de la spinodale des corrélations de longue portée ; (iv) la présence de nano-bulles extrêmement stables : formées au contact des surfaces hydrophobes, elles pourraient réaliser des ponts entre les surfaces.

Quoiqu’il en soit, cette composante domine la stabilité des films minces polaires (α -films) jusqu’à 6 nm (Israelachvili et Pashley, 1983), ou 11 nm (Pashley et Kitchener, 1979) à 100% d’HR (et un excellent mouillage). Israelachvili et Pashley (1983) postulent que ce sont les groupes chargés de surface, hydrophiles, qui guident un arrangement particulier des molécules liées autour d’eux. Plus généralement, on peut penser aux sites actifs c’est-à-dire ceux qui peuvent former des ponts H avec les molécules d’eau (Derjaguin, 1987), dans ce qu’on pourrait appeler un modèle “physisorption” de l’interface solide-solution. Comme alternative, Pashley (1980) à partir de mesures d’adsorption d’eau sur la silice, parle d’un “modèle soluté - gel de silice” ce qui pourrait signifier que le solide de surface réalise une sorte de solution solide avec les molécules adsorbantes, dans ce qu’on pourrait qualifier de vision “chimisorption” de l’interface. Elle associe alors la surface perturbée, hydratée, amorphisée, du solide et les premières couches de liquide adsorbé subissant le recouvrement des champs de surface (eau sous interactions solide-liquide \neq eau d’équation d’état). Dans tous les cas, la contrainte initiale (“templating influence”) de structure, à l’interface, s’étend sur une certaine épaisseur de film. Le processus d’épaississement semble quasi-épitaxial, il est dit parfois “épitropique” (Derjaguin, 1987). En ce sens, cette composante structurale est très dépendante de l’hydrophilicité de la surface (Pashley et Kitchener, 1979).

Pour des films suffisamment épais ($h > \lambda$, voir ci-dessous) les forces structurales dépendent de l’épaisseur (Derjaguin *et al.*, 1987) :

$$G_s(h) = K\lambda \cdot \exp(-h/\lambda) \quad (49a)$$

K caractérise l’intensité du champ de surface. Positif quand la répulsion structurale stabilise le film entre deux objets hydrophiles ; λ est la distance de décroissance des forces de surface, nanométrique ou sub-nanométrique, suivant l’hydrophilicité et la propreté de la surface.

$$\Pi_s(h) = K \cdot \exp(-h/\lambda) \quad (49b)$$

Pour $h \leq \lambda$, une correction supplémentaire doit être introduite pour tenir compte de la couche très fortement adsorbée, juste adjacente à la surface du solide (Pashley, 1982). On écrit :

$$\Pi_s(h) = K \cdot \exp(-h/\lambda) + K_0 \cdot \exp(-h/\lambda_0) \quad (49c)$$

où K_0 et λ_0 sont caractéristiques de la partie la plus interne/structurée de la couche mince.

Les paramètres nécessaires aux équations (49) ont été tabulés pour des systèmes symétriques et asymétriques bien que beaucoup d’auteurs ne fassent pas forcément autant de distinctions (e.g. Lyklema, 1991), tendant à me faire penser qu’elles tiennent plus du raffinement d’écriture que de la précision “physique” de l’approche.

1.5.3 Composante électrostatique

La composante électrostatique dérive du recouvrement des couches diffuses de deux surfaces initialement chargées. Ce sont des forces répulsives entre colloïdes dotés du même potentiel de surface ψ_1 , elles améliorent la stabilité du système. Dans un cas de mouillage, on notera que le potentiel du substrat ψ_1 est différent de celui de l’interface liquide-air ψ_2 en intensité mais aussi parfois en signe : c’est un cas asymétrique. Avec $\psi_1\psi_2$ négatif, les forces sont attractives. Lorsque $\psi_1\psi_2$ est positif avec $\psi_1 \neq \psi_2$, les forces sont attractives pour $h < h^\circ$

avec $h^\circ = 1/\kappa \cdot \ln(\psi_1/\psi_2)$ (Churaev, 1995), où $1/\kappa$ (rayon de Debye) donne l'épaisseur de la couche diffuse. A potentiel faible et 25°C, une expression simplifiée donne : $\kappa = 3.29 \cdot 10^9 \cdot I^{0.5} \text{ m}^{-1}$, avec I la force ionique (Stumm, 1992).

Pour les forces d'attraction électrostatique, en action pour $h < h^\circ$, si les potentiels de surface ψ_1 et ψ_2 ne varient pas avec l'épaisseur h , on écrit (Churaev, 1995) :

$$G_e(h) = - \varepsilon^\circ \cdot (\psi_1 - \psi_2)^2 / 8\pi h \quad (50a)$$

avec ε° : permittivité diélectrique du liquide dans le film

$$\Pi_e(h) = - \varepsilon^\circ \cdot (\psi_1 - \psi_2)^2 / 8\pi h^2 \quad (50b)$$

L'épaisseur critique h° correspond donc au changement de signe de la composante électrostatique. Par exemple, avec $\psi_1/\psi_2=2$, h° est égal à 60 nm pour une solution très diluée ($<10^{-4}$ mol). Pour des solutions concentrées, h° peut être très faible (≈ 0.4 nm dans l'eau de mer ; Stumm, 1992).

Ces formules peuvent donc être utilisées pour calculer chaque composante, puis leur somme qui donne la valeur de la pression de disjonction pour une épaisseur donnée. Mais en ce qui nous concerne, il est plus intéressant de calculer Π à l'équilibre liquide-vapeur pour une humidité donnée (éq. (46)) puis par itération numérique, ayant fixé H (largeur d'un pore en fente, formé par deux plans parallèles) ou r (rayon d'un pore cylindrique), par exemple, rechercher l'épaisseur qui permet de vérifier la condition (45c). On peut aussi chercher les distances qui permettent de vérifier simultanément :

$$\partial \Pi(H, h) / \partial h = 0 \text{ ou } \partial \Pi(r, h) / \partial h = 0 \quad (51)$$

Cette condition définit l'épaisseur pour laquelle les films opposés vont se déstabiliser sous l'effet des champs interfaciaux et se coller l'un à l'autre, en remplissant le pore avant que leurs épaisseurs conjuguées le permettent géométriquement (Fig. 90). On passe d'un système à deux films adsorbés séparés par de l'air, à un pont capillaire reliant les deux objets qui définissent le pore, pont déformé par les forces de surface.

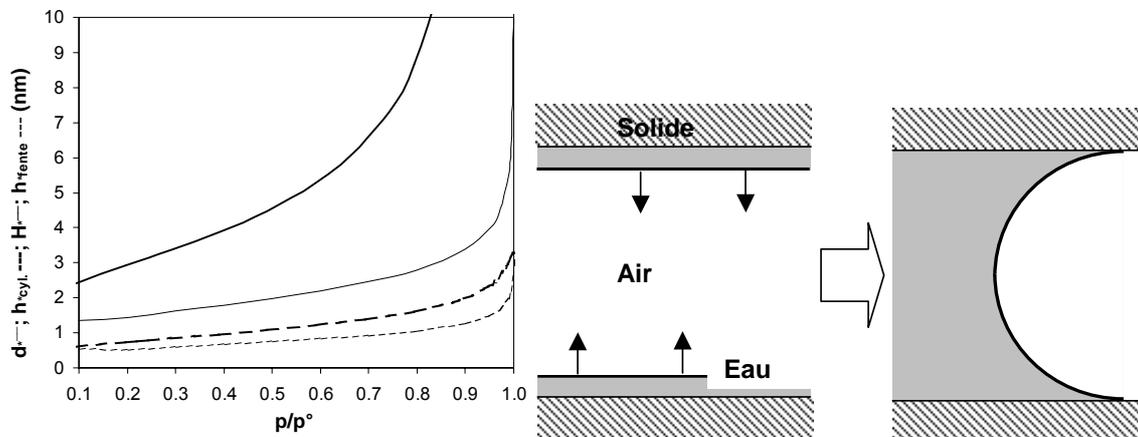


Fig. 90. Taille du pore (d =diamètre), ou de la largeur de la fente (H), et épaisseurs des films qui y sont adsorbés lorsque (51) est vérifiée, c'est-à-dire que les films opposés se déstabilisent et que le pore se remplit complètement d'eau, comme lors d'une condensation capillaire. Le dessin n'a bien sûr aucune proportionnalité d'échelle.

Mais ces calculs géométriques ne sont pas satisfaisants lorsqu'on s'intéresse aux capacités et aux modes d'altération à l'interface solide-liquide. On dispose avec la pression de disjonction plus d'un cadre théorique de travail et de compréhension macroscopique des processus en jeu que d'un réel outil de calcul thermodynamique. Répétons que le potentiel chimique est connu si l'on connaît l'HR au-dessus du film/ménisque déformé, mais ni les autres propriétés thermodynamiques, ni le volume. D'autre part, ce mode de calcul ne nous permet pas réellement de déterminer, même qualitativement, l'épaisseur critique où le film adsorbé se met à altérer l'interface d'une façon sensible, donc que l'altération commence.

2. Quelques résultats de la littérature

2.1 Interface solide-liquide

En matière d'altération de surface, l'expérience la plus anciennement rapportée est le phénomène de film liquide à la surface de la glace, mis en évidence lorsque deux morceaux de glace approchés l'un de l'autre, en conditions isothermes et sans pression notable exercée, se soudent pour n'en faire qu'un : c'est le regel (Faraday, 1860). Depuis, une multitude de publications se sont intéressées à la fusion de surface ("surface melting"), fusion interfaciale ("interfacial melting"), pre-fusion de surface ("surface premelting"), en étudiant les couches quasi-liquide ("quasiliquid layer"), ou couche de type liquide ("liquidlike layer"). Portant initialement sur la glace, ce phénomène a pu être étendu à d'autres systèmes mono-constituant, comme les gaz rares (e.g. Zhu et Dash, 1988), de petites molécules polyatomiques (e.g. Gray *et al.*, 1989), de grands cristaux moléculaires organiques (e.g. Chandavarkar *et al.*, 1992) ou des métaux (e.g. Theis et Horn, 1995). Le point-clé illustré par l'expérience de Faraday est explicitement souligné par lui : "The philosophy of the phenomenon now understood by the word regelation is exceedingly interesting, not only because of its relation to glacial action under natural circumstances, as shown by Tyndall and others, but also, and as I think especially, in its bearing upon molecular action ; ...".

Un nombre absolument considérable d'études récentes porte sur les modes d'interaction de l'eau avec les surfaces solides, du point de vue expérimental et/ou de simulation moléculaire. Qu'il suffise de dire que la première revue importante (Thiel et Madey, 1987) comportait 174 pages (avec 334 références), et que sa mise à jour 15 ans plus tard (Henderson, 2002) en fait 308 (1165 références). Une revue consacrée aux surfaces d'oxydes métalliques est signée de 14 chercheurs détaillant sur 97 pages un bref aperçu (825 références !) de la situation (Brown *et al.*, 1999). Au niveau national, l'équipe du Laboratoire Environnement et Minéralurgie de Nancy a édité un numéro des "comptes-rendus Géosciences", entièrement consacré aux solides divisés et aux interfaces eau-solides avec différentes facettes sous lesquelles regarder le problème (C.R. Géosciences 334(9), 2002), Cette bibliographie considérable et très diverse, est décourageante et donne le sentiment de planer sur un océan de faits difficilement maîtrisables dans leur ensemble et donc forcément difficilement généralisables. Je ne citerai ici que quelques faits qui m'ont particulièrement intéressé.

En ce qui concerne la glace, il est expérimentalement établi que l'épaisseur de la couche quasi-liquide diminue lorsque la surfusion croît (e.g. Döppenschmidt et Butt, 2000 ; Sadtchenko et Ewing, 2002), ou que la salinité diminue (e.g. Döppenschmidt et Butt, 2000). Ce dernier fait indique l'influence que les solutés dissous peuvent avoir sur les capacités interfaciales, ce qui ne contribue pas à simplifier le problème. Du point de vue moléculaire (spectroscopie IR), la couche quasi-liquide a une bande de vibration d'étirement O-H qui se rapproche de celle de la glace (Sadtchenko et Ewing, 2002). Or on sait que la fréquence de cette bande de vibration est liée au nombre et à la qualité du réseau de ponts H : elle diminue avec la réticulation (Nakamoto *et al.*, 1955). D'après ces résultats, la couche d'eau présente une meilleure organisation que l'eau volumique : on parle souvent d'eau "ice-like". De plus, ce décalage vers le rouge semble, expérimentalement, généralisable à beaucoup de substrats (e.g. Foster et Ewing, 2000 ; Cantrell et Ewing, 2001 ; Sadtchenko *et al.*, 2002 ; Al Abadleh et Grassian, 2003 ; de Meer *et al.*, 2005). Je souligne que, d'après ces études, le décalage peut être plus ou moins prononcé en fonction de la face cristalline pour un même solide. Cela peut être mis en relation avec le rôle des solutés sur la bande du OH de l'eau dans une solution sans effet de surface : l'ajout de Na_2CO_3 déplace le pic de l'eau vers celui de la glace (décalage "ice-like"), tandis que la présence de NaCl se caractérise par un déplacement vers le bleu ("vapor-like") (Masuda *et al.*, 2003). On notera que CO_3^{2-} est un assez bon cosmotrope (Na^+ en est un faible) tandis que Cl^- est fortement chaotrope (Marcus, 1994).

Il existe un grand nombre de travaux menés par diffraction X haute résolution, souvent complétée de simulations moléculaires assez lourdes, sur la structure même de l'interface et l'organisation "cristallographique" détaillée qu'on peut trouver dans le premier nanomètre au contact du solide. Ces approches de la structure de l'interface apportent de précieux

renseignements pour tester la validité des schémas d'interface qu'on peut imaginer sur des considérations théoriques. Sverjensky (2001) a brillamment illustré la fécondité de cette méthodologie en présentant son modèle d'interface oxydes-eau, et en montrant son adéquation avec les mesures de réflectivité de rayons X de Fenter *et al.* (2000). Les propriétés dynamiques de l'eau adsorbée sont également mesurées classiquement (là aussi, la bibliographie est conséquente) avec, essentiellement, un temps de relaxation qui augmente considérablement lorsque l'eau est adsorbée (e.g. Takahara *et al.*, 2002) ce qui est caractéristique d'une structure rigide. Les informations ainsi collectées sur la dynamique du réseau donnent accès plus ou moins directement aux propriétés du fluide, également utiles pour tester des prédictions théoriques.

Les quelques faits rapportés ci-dessus suffisent pour soutenir raisonnablement qu'il y a bien une rétro-action des interactions moléculaires solide-liquide sur l'état du film, ce qui ne surprendra personne. Cette hypothèse de travail semble expérimentalement généralisable, mais elle se manifeste d'une façon propre à chaque système. Henson et Robinson (2004) ont souligné à partir d'une approche de thermodynamique statistique que l'épaisseur d'une couche quasi-liquide se ramenait à un équilibre des enthalpies libres macroscopiques : "In so doing we show that it is the balance of bulk thermodynamic free energies that is the fundamental property of the system." Cette conclusion peut d'ailleurs être illustrée par n'importe quelle isotherme d'adsorption où la quantité d'eau adsorbée est complètement contrôlée par la pression de vapeur relative à la pression de saturation d'une interface plane. Cela explique que les isothermes soient des outils de prédilection pour caractériser les interactions solides-liquides et la pression de disjonction (e.g. Adolphs et Setzer, 1996a et b ; Churaev *et al.*, 1998).

L'état particulier du film modifie ses capacités de réaction avec son environnement physico-chimique. Par exemple, l'eau adsorbée sur les particules solides atmosphériques dissout plus rapidement l'acide nitrique atmosphérique, et pour certaines particules ce sont même les quantités dissoutes qui augmentent (Goodman *et al.*, 2001). Les phénomènes de déliquescence, déjà évoqués (§II.A.3-3, 94), sont également de bons exemples d'activation chimique du film d'adsorption. Autre exemple, la solubilité de certains minéraux a été mise en relation avec le degré d'ordre du film adjacent : un faible degré d'ordre est relié à une faible solubilité (interface brucite-eau et RuO₂-eau, Arsic *et al.*, 2004a), juste *a contrario* des interfaces à haut degré d'ordre de l'eau vicinale (KDB-eau, KDB pour potassium di-hydrogen phosphate, Reedjik *et al.*, 2003 ; et NaCl(100)-eau, Arsic *et al.*, 2004b). Le lien entre hydrophilicité et bonne structuration de l'eau vicinale (Tarasevich *et al.*, 2002) est compatible avec de telles conclusions. En fait, quelques exemples sur des surfaces hydroxylables semblent indiquer que la surface du solide elle-même est modifiée par la présence du film d'eau (e.g. Eng *et al.*, 2000 ; Bokern *et al.*, 2002) : comme l'eau se structure, les solides semblent s'amorphiser avec une hydratation des ions de surface similaire à leur solvation en solution (Kerisit *et al.*, 2005). Par contre, sur des matériaux plus hydrophobes, l'eau semble adopter une espèce d'auto-structure sans lien avec le substrat (Cabrera Sanfelix *et al.*, 2003) qui est plutôt compatible avec la passivité de ces surfaces vis-à-vis de l'eau. Cela se traduit par une forte baisse de densité à proximité immédiate de la surface hydrophobe qui peut être due à la présence de nano-bulles très stables (Doshi *et al.*, 2005). Il y a là un gisement de réflexion intéressant aussi pour les phénomènes de surchauffe étudiés aux chapitres précédents : une surface hydrophobe même lisse favorise certes une première nucléation, contrairement à une surface hydrophile (Yang *et al.*, 2003) mais les nano-bulles ainsi créées sont prises alors dans une interaction de longue distance (plusieurs centaines de nm) entre les surfaces et stabilisent le mélange devenu biphasique (Attard, 2003).

Dans tout ce discours, j'ai prudemment esquivé la question de la nature exacte du film d'adsorption : molécules de gaz adsorbées avec ou sans interactions latérales, ou film liquide. Cette question n'est en fait pas dissociable de la façon dont les films se forment. Comme cette formation est liée à l'établissement de ponts H entre surface et molécule d'eau, la densité de sites capables de les réaliser est déterminante dans ce processus. Le schéma donne donc la succession suivante sur les surfaces hydrophiles : (i) adsorption individuelle de molécules sur

les sites actifs ; (ii) formation d'empilements moléculaires ("patches") autour des sites actifs ; (iii) formation de ponts entre "patches" jusqu'à la mise en place de la "mono-couche" de surface ; (iv) empilements poly-moléculaires au-dessus de la première couche, en favorisant des "touvelles" d'eau autour des "patches", surtout au début du processus évidemment. Cette succession est compatible avec les mesures thermo-gravimétriques, c'est-à-dire les événements de perte de poids au séchage (e.g. Stasczuk, 1998). D'autre part, on peut imaginer les étapes plus sous l'angle de l'action altérante du film : (i) constitution d'un réseau structuré d'une façon compatible avec la surface adjacente : l'eau rentre en contact avec le solide et éventuellement se met en équilibre chimique en dissolvant quelques ions ; (ii) l'extension du film permet l'export diffusif, c'est-à-dire l'activation de l'altération proprement dite par l'entretien d'une sous-saturation à l'interface réactionnelle due à l'export permanent des produits de dissolution. Le système interfacial fonctionne alors comme un réacteur irréversible. Sur les surfaces hydrophobes (pas d'interaction par ponts H entre la surface et l'eau), une auto-organisation de l'eau sans lien avec le substrat pourrait être proposée, favorisée par la pression de disjonction.

Dans cette approche, l'épaisseur interfaciale n'est pas vraiment quelque chose de bien défini. Si on s'en tient à l'influence du champ de surface sur le réseau inter-moléculaire, l'opinion commune est qu'elle est de l'ordre du nm. Cette conclusion repose principalement sur le fait que le potentiel de corrélation de paire de l'eau ne montre aucune structure significative au-delà d'1 nm du fait de la faible compacité de la structure (Teixeira *et al.*, 1997). Pourtant, Derjaguin *et al.* (1987) proposent que les films puissent atteindre des épaisseurs beaucoup plus considérables (jusqu'au micron : Derjaguin, 1987) sur la foi des calculs de Π . Mais la pression de disjonction est un paramètre thermodynamique qui ne donne aucune indication sur la façon dont le réseau inter-moléculaire s'adapte à l'influence des forces de surface. J'ajoute que tout n'est pas bien compris dans ce domaine des forces d'interaction (*cf.* la composante structurale de la pression de disjonction, §1.5.2 ci-dessus).

2.2 Eau confinée

La bibliographie est tout aussi fournie quand aux propriétés statiques et dynamiques de l'eau confinée dans un espace géométriquement restreint. Les mesures sont généralement discutées en lien avec l'hydrophilicité des parois et la taille de l'espace offert. Par exemple, l'eau confinée dans une silice mésoporeuse MCM-41 ($\varnothing = 2$ à 4 nm) a la même structure que l'eau volumique mais une température de fusion plus basse (Floquet *et al.*, 2004a). Le type de silice fait d'ailleurs varier la température de transition liquide-solide (Dore *et al.*, 2002). Du point de vue structure, la silice amorphe (GelSil) révèle un effet chaotrope (Crupi *et al.*, 2003), inverse de l'effet stabilisant de la silice mésoporeuse MCM-48-S (Faraone *et al.*, 2003) ou des zéolithes NaA (Crupi *et al.*, 2005). Dans des zéolithes AlPO_4-5 ($\varnothing = 0.8$ à 1.2 nm), l'eau confinée présente une structure en double hélice avec une densité correspondante de 1.2 g.cm^{-3} (Floquet *et al.*, 2004b). Alcaniz-Monge *et al.* (2002) ont eux fait la proposition exactement inverse : la densité de l'eau confinée dans des carbones activés micro-poreux serait de 0.92 g.cm^{-3} . Cette valeur repose sur l'absence de variation de volume lors de la transition eau-glace signifiant que l'eau avait déjà la même densité que la glace à nucléer. Mais il ne semble pas évident à tous les auteurs que ce soit la glace Ih qui précipite dans les espaces confinés. Zheleznyi (1968) a proposé (le premier, je crois) que ce soit la glace III, plus dense que l'eau liquide, qui précipite dans de fins capillaires et non Ih¹⁴. Entre autres auteurs, Dore (2000), à partir de résultats de diffusion de neutrons, a proposé une forme imparfaite de la glace I cubique (la notion de "frustrated nucleation" est très souvent utilisée). Toujours sur des critères expérimentaux, Richet et Polian (1998) ont montré que l'eau moléculaire piégée dans des verres silicatés avait une densité et une compressibilité proches de celles de la glace VII, la forme d'eau la plus dense de toutes.

En terme de propriétés, une revue récente sur les expériences de diffusion de neutrons (Dore,

¹⁴ Angell (1982) raconte que B.V. Zheleznyi fut l'un des premiers à émettre des doutes sur l'existence physique de la polywater, proposée par son directeur B.V. Derjaguin, et alors très en vogue à l'Est comme à l'Ouest. Cela lui vaudra d'être muté dans un autre domaine de la recherche soviétique.

2000) indique que le facteur de structure de l'eau confinée est similaire à celui de l'eau volumique surfondue. Lorsqu'on a affaire à des surfaces hydrophiles, ce résultat peut être expliqué dans le cadre de la théorie de la percolation (Stanley et Teixeira, 1980) par le fait que l'eau confinée a une liaison bloquée (son temps de relaxation est grand devant celui des autres liaisons) par le lien avec la surface. Dans ce cas, la statistique d'établissement des liaisons intactes ne s'établit plus que sur trois ponts H, de sorte que le temps de relaxation du réseau inter-moléculaire s'allonge, de la même manière qu'il le fait quand la température diminue (eau surfondue) (Teixeira *et al.*, 1997). Une eau confinée à température ambiante a le même facteur de structure que l'eau à 0°C (25K d'écart). Le confinement agit donc comme la surfusion en augmentant le taux de liaisons intactes, donc favorise la formation d'un état vitreux "ice-like". D'ailleurs, la capacité calorifique de l'eau confinée dans de la silice amorphe (Vycor, $\varnothing < 4$ nm) est plus élevée que celle de l'eau volumique, alors que son enthalpie et son entropie décroissent par rapport aux propriétés volumiques (Tombari *et al.*, 2005), évolution analogue à celle visible en surfusion (e.g. Mercury et Tardy, 2001). Du point de vue dynamique, Benesi *et al.* (2004) ont montré un allongement considérable du temps de relaxation de l'eau confinée dans des silicates poreux ($\varnothing \approx 1$ nm), qui rend l'eau confinée quasi-solide. En fait, la diffusion rotationnelle semble bloquée et la dynamique de l'eau ne se fait plus que par des sauts dans une structure globalement tétraédrique, ce qui pousse ces auteurs à proposer que l'eau du film est en fait réellement solide. De plus, leurs mesures de calorimétrie d'hydratation sont compatibles avec une transition de phase solide-liquide dans le film durant l'adsorption.

En terme de taille limite, Takamuku *et al.* (1997) ont comparé les propriétés calorimétriques, la structure et la dynamique d'une eau surfondue dans des pores de diamètres 10 nm et 3 nm. Les résultats indiquent des comportements très différents, l'eau confinée à 10 nm ayant un comportement plus proche de celui de l'eau volumique évidemment. En particulier, les mouvements moléculaires en confinement 10 nm (diffusion quasi-élastique de neutrons) sont comparables à ceux de l'eau volumique. Takei *et al.* (2000) ont déterminé la densité de l'eau dans différents nanopores à partir d'isothermes d'adsorption-désorption : elle diminue par rapport à celle de l'eau volumique lorsque l'eau est confinée dans des pores (hydrophiles) de diamètre ≤ 10 nm. Dans le même type de pores mais plus grand ($\varnothing = 14$ nm), Etzler (1988) a mesuré une capacité calorifique de l'eau de 30% supérieure à celle de l'eau volumique.

3. Nos résultats expérimentaux

Vu l'ampleur de la bibliographie et la difficulté qu'il y a à extrapoler l'interprétation de résultats expérimentaux au-delà du cadre défini par leurs auteurs, surtout quand on n'est pas soi-même expérimentateur, je me suis attaché à monter des expériences qui soient en ligne avec l'angle de vision que j'ai pris. En fonction des ressources locales, j'ai décidé d'utiliser l'IR, l'équipe d'Ewing (entre autres) ayant démontré son potentiel interprétatif dans les études d'interfaces eau-solide. De surcroît, grâce à L. d'Hendecourt (Institut d'Astrophysique Spatiale, Orsay), je pouvais accéder à un spectromètre de qualité. Deuxième choix expérimental : le fractionnement isotopique de l'eau adsorbée/confinée sous humidité contrôlée. Le laboratoire IDES a une équipe expérimentée sur les isotopes stables de l'eau et dispose de l'appareillage adéquat. De surcroît, M. Massault, ingénieur du laboratoire, venait de mettre au point une ligne permettant d'analyser la quantité de deutérium contenue dans de micro-quantités d'eau.

Ces deux expériences, mises en oeuvre dans le cadre de la thèse de T. Richard, ont permis d'y voir un peu plus clair et de clarifier un plan de travail.

3.1 Spectroscopie IR (Richard *et al.*, 2006)

L'idée de base était de réaliser des spectres d'eau adsorbée sur des poudres à différentes humidités et de normaliser les spectres à différentes références, au spectre de la poudre sèche par exemple. Je pensais également comparer des spectres acquis sur des poudres dont les substrats solides soient très différents les uns des autres en terme d'hydrophilicité. Au cours du projet, on a aussi utilisé des poudres de silices mésoporeuses, pour obtenir des informations à la fois sur l'eau adsorbée sur les grains et confinée dans les mésopores.

3.1.1 Matériels et méthodes

Concrètement, deux poudres d'oxydes ont été testées : (i) de l'hématite synthétique chauffée à 120° pendant un an, de sorte à rendre la surface la plus hydrophobe possible, et (ii) du MgO "sortie d'usine". Egalement, grâce à l'obligeance de C. Alba-Simionesco (Chimie-Physique, Orsay), nous avons pu travailler avec une poudre de silice mésoporeuse MCM-41. Chaque grain y est percé d'un pore hexagonal de taille contrôlée, dans notre cas 4.7 nm. Dans ce cas, on peut distinguer, au moins mentalement, l'adsorption sur les surfaces externes et internes des grains, puis l'eau confinée dans le mésopore lorsque la condensation s'y fait.

L'appareil utilisé est un spectromètre infra-rouge Brüker IFS-66V à transformée de Fourier (FTIR) avec un module de réflectance diffuse "Specac" qui a une géométrie bi-conique ce qui permet de ne collecter que la composante diffuse, sans la réflexion spéculaire. On utilise la source interne Global qui émet dans l'IR moyen. Les spectres sont enregistrés de 400 à 4000 cm^{-1} , avec une précision de 4 cm^{-1} , toute les minutes en moyenne au début de la désorption (quelques heures), puis toute les heures en fin de désorption.

Nous avons préalablement saturé les poudres en eau en les mettant dans une enceinte à 100% HR pendant 24h. Ces poudres ont été introduites dans le spectromètre, puis soumises à un flux d'air sec et leur réflectance enregistrée en continu sur plusieurs heures. Vu la méthode de séchage (purge d'air ambiant), l'HR ne doit pas descendre en-dessous de quelques %. L'absence de mesure simultanée de la pression de vapeur au cours du temps dans le spectromètre (possible, mais qu'il eût fallu calibrer) est un des inconvénients de ces mesures. On sait seulement que l'HR baisse, d'abord rapidement puis plus lentement.

3.1.2 Traitement des données

Les spectres de réflectance bruts ont été transformés en spectres d'absorbance, puis normalisés de deux façons différentes (Fig. 91). La normalisation au dernier spectre (plusieurs heures sous air sec et, éventuellement, pompage sous vide) permet d'ôter les bandes du solide (dont celles des OH de surface) et de l'eau moléculaire résiduelle du solide. Notés $R_d\text{Abs}$, ces signaux IR caractérisent l'eau adsorbée comme un tout. La deuxième normalisation se fait entre deux états d'hydratation différents. Notés $R_r\text{Abs}$, les signaux donnent une indication sur l'eau qui est partie quand l'hydratation a diminué.

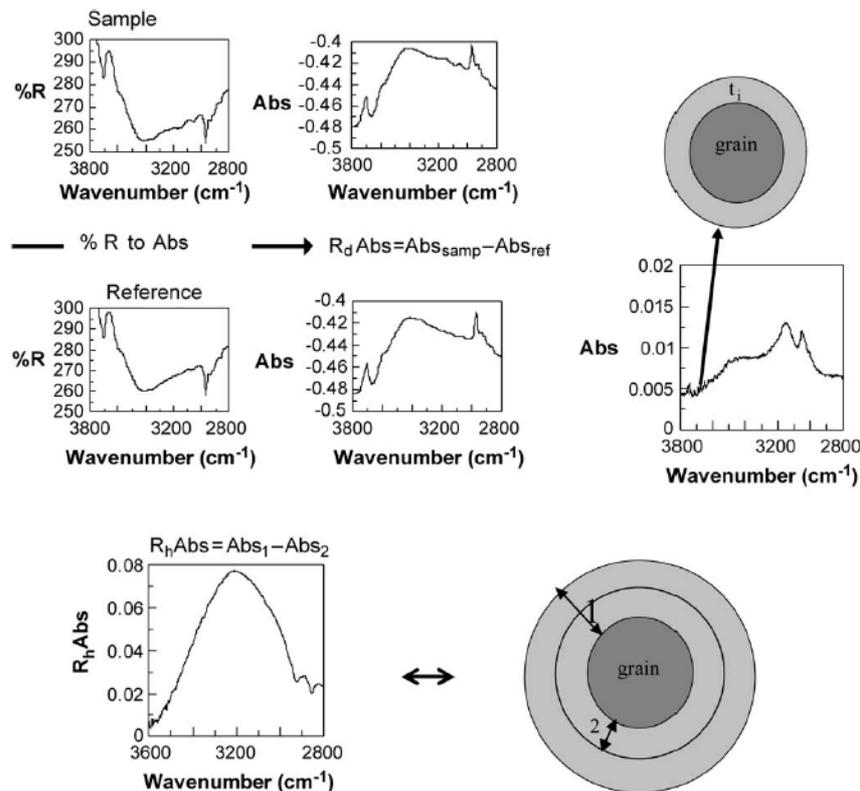


Fig. 91. Traitement des spectres IR (Richard *et al.*, 2006 ; Fig. 1).

Le deuxième axe de traitement des données est de regarder la cinétique de désorption de poudre. La pente de la perte de poids au séchage en fonction du temps s'est révélée très utile pour caractériser les différentes natures d'eau à partir de mesures thermo-gravimétriques (Stasczuk, 1998). De la même façon, Thierry Richard a défini un paramètre de vitesse moyenne de désorption en écrivant :

$$V_{12} = \frac{R_d \text{Abs}_2 - R_d \text{Abs}_1}{t_2 - t_1} \quad (52)$$

Toute variation brutale de V_{12} permet d'observer le départ d'un certain type d'eau et d'en étudier alors le $R_h \text{Abs}$ (Fig. 92).

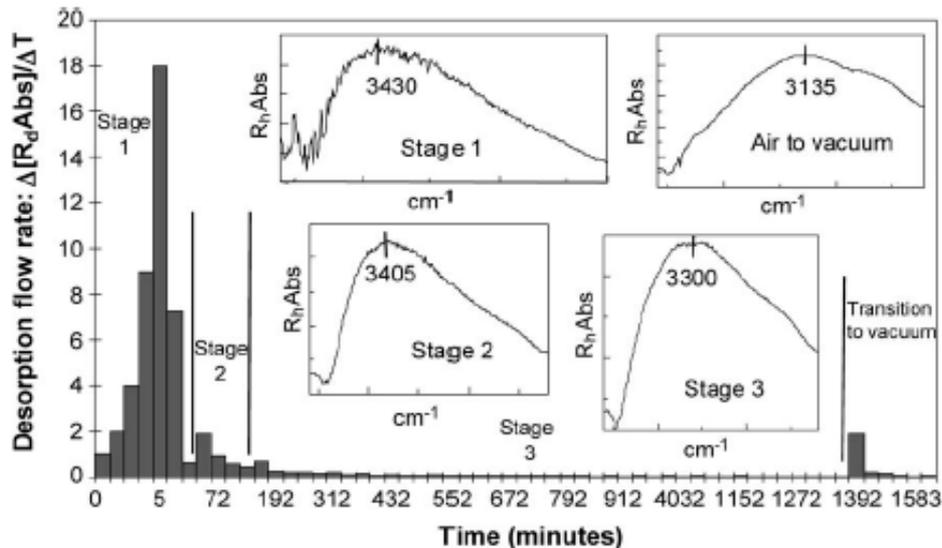


Fig. 92. Evolution de la vitesse de désorption avec le temps de séchage d'une poudre de MgO et caractéristiques IR, étape par étape, de l'eau désorbée (Richard *et al.*, 2006 ; Fig.7).

3.1.3 Le décalage vers le rouge

Le premier enseignement de cette étude est de confirmer le décalage vers le rouge de l'eau adsorbée, décalage dépendant de la nature de la surface solide (Fig. 93). L'étude cinétique associée (par exemple, Fig. 92) a permis d'affiner ces considérations et de discuter (un peu) des causes de cette dépendance, qualitativement.

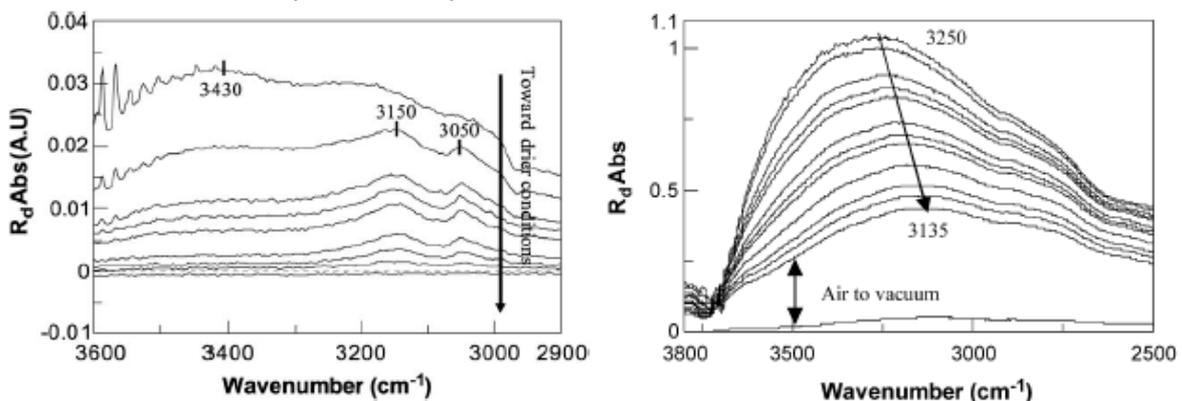


Fig. 93. Variation de l'absorbance relative au cours du temps pour Fe_2O_3 (gauche) et MgO (droite) (Richard *et al.*, 2006 ; Figs 2 et 5a).

Le second point-clé est la similarité IR de l'eau adsorbée et de l'eau confinée sur et dans la silice mésoporeuse. C'est l'étude de vitesse de désorption qui a permis d'y voir réellement plus clair. La désorption se fait en trois étapes : (i) départ d'eau volumique imbibant initialement la poudre (préparation à saturation) ; (ii) désorption d'eau adsorbée très fortement reliée au solide (pic à 3020 cm^{-1}) ; (iii) départ d'une eau similaire à l'eau adsorbée, probablement l'eau confinée dans les mésopores (Fig. 94).

Ces résultats sont compatibles avec les données thermo-gravimétriques, acquises grâce à P. Berthet (Physico-Chimie de l'Etat Solide, Orsay).

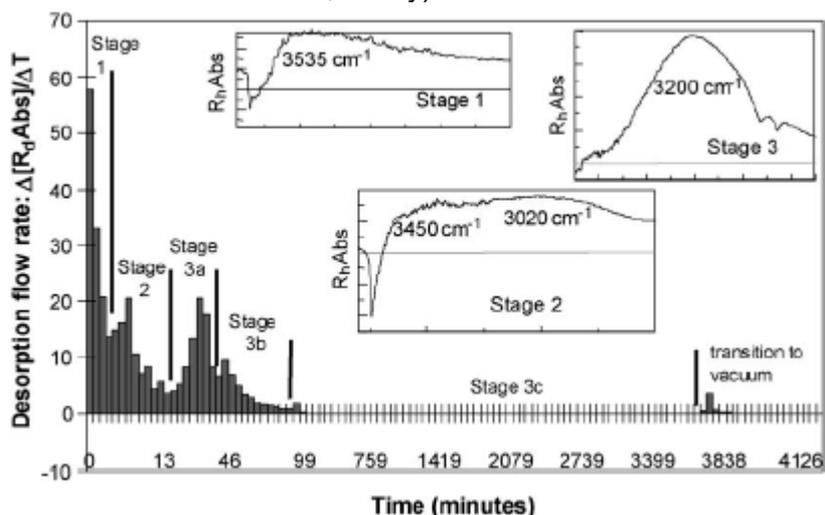


Fig. 94. Vitesse de désorption de l'eau contenue dans une poudre de silice mésoporeuse avec le temps de séchage. Les spectres relatifs à chaque étape sont insérés (Richard *et al.*, 2006 ; Fig. 11).

3.1.4 Fonction de partition vibrationnelle

La notion de fonction de partition est l'une des plus centrales de la thermodynamique statistique car elle fait le pont entre les états moléculaires et thermodynamiques d'un système. Pour chaque système, on peut formuler une fonction de partition Z en terme de propriétés mécaniques des états moléculaires individuels et de leur dégénérescence. Toute l'information moléculaire peut ainsi être, en principe, collectée dans des fonctions de partition. La difficulté pratique est d'exprimer correctement Z . Pour tenter de comprendre un peu le processus théorique de calcul, voyons ses différentes étapes (d'après Eisenberg et Kauzmann, 1969 ; Papon et Leblond, 1990 ; Soustelle, 1990). Dans un premier temps, il faut définir l'opérateur hamiltonien H qui représente l'énergie du système, puis rechercher ses valeurs propres E et ses vecteurs propres orthogonaux Ψ :

$$H\Psi = E\Psi \quad (53a)$$

Les valeurs propres représentent les niveaux d'énergie possibles du système, tandis que chaque vecteur propre représente un état particulier du système ayant l'énergie E . Le nombre d'états quantiques (Ψ) par niveau d'énergie (E) représente la dégénérescence du-dit niveau. Il serait donc nécessaire à ce stade de disposer d'une fonction potentiel précise qui puisse décrire précisément l'interaction d'un groupe de molécules d'eau. Malgré les progrès réalisés ces dernières années, les potentiels de l'eau restent très discutés spécialement quand on fait intervenir une surface (e.g. Pertsin et Grunze, 2004).

Deuxième temps de la manoeuvre, il faut évaluer la fonction de partition classique (qui contraste ici avec quantique) :

$$Z = \sum_i e^{-E(i)/kT} \quad (53b)$$

avec i les différents états d'énergie.

Concrètement, la fonction Z complète comprend des termes qui se rapportent aux différentes formes d'énergie : nucléaire, électronique, de vibration, de rotation, de translation des molécules, et d'interaction entre les molécules. Pour simplifier, on admet que les différentes forme d'énergie sont indépendantes. L'énergie d'une molécule s'écrit alors comme la somme des différentes contributions :

$$E_{TOT} = E_{NUC} + E_{ELECT} + E_{VIB} + E_{ROT} + E_{TRANSL} + E_{INTER} \quad (53c)$$

de sorte que la fonction de partition totale devient :

$$Z_{TOT} = Z_{NUC} \cdot Z_{ELECT} \cdot Z_{VIB} \cdot Z_{ROT} \cdot Z_{TRANSL} \cdot Z_{INTER} \quad (53d)$$

avec chaque Z particulière afférente aux différentes formes d'énergies ($E_{\text{NUC}}(i)$...). Les termes nucléaires, électroniques et d'interaction sont considérés unité pour différentes raisons que je ne suis pas sûr de bien toujours comprendre et dont je ne vois pas bien les rapports mutuels. Il reste qu'en général, on retient :

$$Z_{\text{TOT}} = Z_{\text{VIB}} \cdot Z_{\text{ROT}} \cdot Z_{\text{TRANSL}} \quad (53e)$$

Le calcul des fonctions de partition partielles nécessite de connaître le nombre de degrés de liberté pour chaque type de mouvement de la molécule : pour une molécule composée de N atomes, elle possède 3N degrés de liberté qui vont se répartir sur les différents mouvements possibles (une molécule non linéaire a 3 degrés en rotation et 3 en translation, donc 3N - 6 en vibration).

On peut finalement écrire chaque fonction de partition comme la somme des énergies liées à chaque degré de liberté. Pour la vibration par exemple, on écrit :

$$Z_v = \prod_{i=1}^n z_{v_i} \quad (53f)$$

$$\text{avec } z_{v_i} = \frac{kT}{h\nu_i} \quad (53g)$$

De ce déroulement de calcul, on peut tirer une première méthode qualitative en s'appuyant sur le décalage du pic principal de la vibration d'étirement O-H. Cela revient à ignorer les effets de rotation et translation et à ne tenir compte pour les modes intra-moléculaires que de l'étirement (symétrique et asymétrique confondus), sans compter le cisaillement ("bending"). On rajoute donc des approximations. Mais, cela permet de calculer avec (53f) le ΔZ correspondant au décalage de la fréquence du pic quand on passe de l'eau libre à l'eau adsorbée. A l'aide de ce ΔZ , on peut calculer la variation associée des propriétés thermodynamiques à partir des relations classiques :

$$\text{enthalpie libre : } G = -RT \ln Z \quad (54a)$$

$$\text{enthalpie : } H = RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (54b)$$

$$\text{entropie : } S = R \left(T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} + \ln Z \right) \quad (54c)$$

T. Richard est en train de tester cette méthodologie sur nos données IR qui ne nous permettront de donner qu'un ΔG puisque nous n'avons pas étudié les spectres en fonction de la température.

En parallèle, il évalue une approche similaire, mais beaucoup plus fouillée, proposée par Georgiev *et al.* (2002). Le principe est de travailler avec de l'eau marquée, une dilution d'H₂O dans D₂O. Cela permet d'obtenir une solution d'HOD dans D₂O et de suivre en détail la vibration O-D qui, ayant des fréquences vraiment différentes, ne présente pas le transfert d'énergie de résonance qui existe entre les O-H et est étranger aux effets du réseau lui-même. De ce fait, la bande de vibration d'étirement de O-H dans HOD a une forme beaucoup plus simple et permet de faire un lien direct entre états moléculaire et thermodynamique, sans parasites. Prenant comme référence le pic de la glace (oscillateurs O-H dans la glace), Georgiev *et al.* (2002) ont étudié le décalage de fréquence dans l'eau liquide avec la température. Ce décalage leur permet d'évaluer un ΔZ par rapport à la glace à l'aide d'une formule analytique mise au point précédemment. Dernier temps de la manœuvre, ils retrouvent les propriétés d'excès de l'eau liquide par rapport à la glace, avec une excellente précision. Cette approche repose bien sûr sur une fonction Z "pragmatique", mais utilise fondamentalement la même méthodologie que nous, basée sur l'écart à une référence. Cela permet de gommer un certain nombre d'effets, de couplages, et d'obtenir des spectres contrastés. Nous pensons que les propriétés d'excès de l'eau adsorbée/confinée seraient plus proprement établies de cette façon, même si un certain nombre d'hypothèses de base de

l'approche doivent être soigneusement examinées, en lien avec la place des interactions solide-liquide dans nos systèmes.

3.2 Fractionnement H₂O(adsorbé,confiné)-vapeur (Richard *et al.*, 2007)

La composition isotopique de la molécule d'eau vis-à-vis de l'hydrogène et de l'oxygène est un outil extrêmement fécond pour remonter aux processus physiques et chimiques qui l'affectent. Le fractionnement isotopique α est exprimé en terme de rapport D/H ou ¹⁸O/¹⁶O dont l'évolution est étudiée en relatif entre deux états : on parle de facteur de fractionnement. Pour parler généralement, trois mécanismes de fractionnement sont connus qui sont distingués en deux groupes. Le premier groupe rassemble des processus dominés par des effets à l'équilibre : (i) les mécanismes physico-chimiques, comme l'évaporation (resp. précipitation), qui conduisent à enrichir la phase condensée (resp. cristallisée) en isotopes lourds par rapport à la phase gazeuse (resp. amorphe) ; (ii) les échanges isotopiques entre phases similaires de compositions isotopiques différentes. Le deuxième groupe rassemble les mécanismes où les effets cinétiques dominant, liés à la vitesse plus ou moins rapide de mise à l'équilibre isotopique.

Les différences de propriétés qui conduisent à ce type de séparation résultent en fait de la différence des fréquences de vibration entre les isotopes léger et lourd dans la structure moléculaire. Les atomes d'un isotope léger vibrent avec des fréquences plus hautes, ils sont donc moins fortement liés aux autres atomes que les atomes d'un isotope lourd. Bien sûr, cette différence de force de liaison est d'autant plus prononcée que la différence relative de masse est plus importante. L'effet sera maximal pour D/H, et c'est donc le rapport que nous avons choisi d'étudier pour commencer. De fait, les résultats IR précédents nous indiquent que le passage de l'eau d'une position volumique à une situation d'adsorption ou de confinement devrait avoir un effet isotopique puisque les fréquences de vibration d'étirement O-H changent (décalage vers le rouge). Par ailleurs, on sait que le fractionnement D/H est observable et sensible aux conditions physico-chimiques. Par exemple, la température fait baisser le fractionnement en diminuant les différences fréquentielles entre molécules de masses différentes.

Expérimentalement, la composition D/H d'un film d'eau à l'équilibre avec une quantité de vapeur d'eau connue (contrôle de l'HR) est déterminée en fonction de valeurs croissantes de l'HR. Cette composition sera normalisée par rapport à celle de la vapeur utilisée pour obtenir un coefficient de fractionnement liquide-vapeur. Le film étant *a priori* mieux organisé que l'eau volumique, nous pensions au départ observer un enrichissement en D du film par rapport à l'eau volumique.

3.2.1 L'appauvrissement

Les méthodes de préparation, d'extraction et de mesure ainsi que le descriptif de la ligne utilisée sont détaillés dans l'article n°8 de la partie III (Richard *et al.*, 2007). Le principe est de contrôler l'HR en injectant dans une ligne sous vide (10⁻⁶ mbar) où se trouve le substrat solide, une quantité connue d'eau liquide qui se vaporise. Après avoir laissé s'établir les équilibres d'adsorption et isotopique, l'eau adsorbée est extraite sélectivement puis analysée. Précisons que le substrat est un tube de silice cohérent et non une poudre, ce qui nous facilitait la tâche puisque la ligne était mise sous vide durant le protocole. Il s'agit d'un tube de chromatographie en phase liquide, qui a globalement une double porosité 10 nm et 1 µm. La surface spécifique mesurée par BET par S. Bassot (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire, IRSN, Fontenay-aux-Roses) est très grande, 290 m².g⁻¹, ce qui est évidemment un atout pour espérer obtenir suffisamment d'eau. Les volumes d'eau à extraire, nécessaires pour le spectromètre utilisé, sont de 5 µl.

Du point de vue de la dynamique de l'adsorption, l'isotherme suit une courbe exponentielle jusqu'à 80% HR, où l'HR mesurée devient constante avec le volume d'eau injectée dans la ligne (Fig. 95). Cette HR correspond à l'humidité de condensation dans des pores de 9.8 nm d'après la loi de Kelvin, pour un angle de contact nul et sans tenir compte des films d'adsorption ($r_M = r_{\text{PORE}}$). La forme de l'isotherme nous indique donc l'occurrence de la condensation capillaire dans les pores les plus fins.

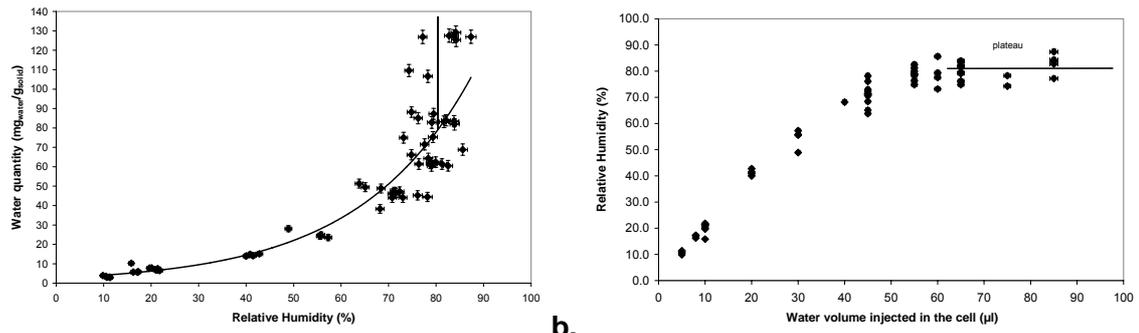


Fig. 95. a/ Isotherme d'adsorption à $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$. b/ Humidité à l'équilibre en fonction du volume injecté. Le plateau correspond à la condensation dans les nano-pores du substrat (Richard *et al.*, 2007 ; Figs 3 et 4).

Contrairement à notre attente, le coefficient de fractionnement α liquide-vapeur est plus faible pour l'eau de film que pour l'eau volumique (Fig. 96a). La validation du résultat par rapport aux conditions opératoires sont discutées dans Richard *et al.* (2007). Qu'il suffise ici de dire que les mesures sont suffisamment propres pour être significatives. La variation de α avec l'HR montre deux tendances linéaires à pentes différentes : jusqu'à 60% HR α varie peu, tandis que pour des humidités plus élevées la pente est nettement positive. Nous interprétons ce changement par une modification de la dynamique des molécules d'eau. Pour des humidités faibles, le film adsorbé peut être dominé par la dynamique de la liaison OH(OD), par les modes internes de vibration des molécules : le film a un comportement 2D. Cela signifie que les molécules du film se comportent comme si elles n'interagissaient pas entre elles, chacune vibre "dans son coin". D'ailleurs, le $\alpha(\text{RH})$ est quasi plan, ce qui signifie que la vibration n'évolue pas : le fait de rajouter des molécules ne modifie pas la vibration moléculaire, il n'y a pas (ou peu) de modes inter-moléculaires (restreint probablement à des associations dimériques). Au-dessus de 60% HR, on passe à un régime dominé par la dynamique moléculaire du réseau avec l'apparition des modes (dits externes) de vibration inter-moléculaire (libration, translation) : le film acquiert un comportement 3D. La mesure de $\alpha(\text{RH})$ en fonction de la température permettrait de voir si le rapport des pentes des droites caractérisant chaque régime change. Le régime 2D, dominé par le lien avec le solide (s'il est hydrophile) et ayant des associations inter-moléculaires limitées, devrait être peu sensible au kT . Ce qui joue là, ce sont les effets quantiques d'énergie de l'état fondamental : $\alpha(\text{RH})$ devrait rester constant avec la température. Dans le régime 3D, la sensibilité aux variations thermiques est importante et bien connue. Le rapport des pentes entre les deux régimes devrait donc changer avec la température. Ceci dit, c'est un résultat préliminaire mais très intéressant et qu'on compte approfondir (§B.1 ci-dessous). Dernier point notable : α de l'eau condensée dans des nano-pores (80% HR) reste inférieur au coefficient qui caractérise l'eau volumique. Nous interprétons ce résultat par l'effet du confinement, sensible dans ces pores pourtant assez grands, mais qui est compatible avec certains résultats cités au §2 ci-dessus.

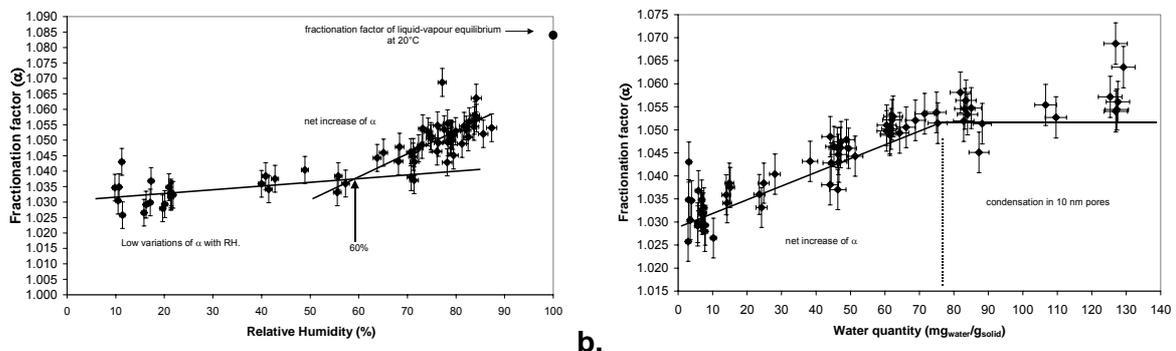


Fig. 96. Evolution du facteur de fractionnement avec a/ l'humidité b/ la masse d'eau adsorbée sur le tube de silice à l'équilibre (Richard *et al.*, 2007 ; Figs 5 et 6).

Le coefficient de fractionnement pourrait correspondre en fait à un paramètre mesurable et sensible de l'“activation chimique” du film. L'idée qui était cette proposition est que dès le régime 3D mis en place, l'altération peut débuter. Quelques données bibliographiques (Richard *et al.*, 2007) renforcent cette proposition. D'autre part, α semble très sensible aux effets du confinement; cette conclusion demande à être approfondie pour bien en comprendre les raisons, et voir l'utilité de cette mesure par rapport à nos réflexions sur l'interface et le rôle du solide sur l'eau adsorbée/confinée.

3.2.2 Coefficient de fractionnement α et énergie du point zéro (ZPE)

Isotopiquement, le film se comporte comme une phase condensée avec un enrichissement en deutérium par rapport à la vapeur. Cependant, le film, bien qu'il paraisse mieux organisé que l'eau volumique (“ice-like”), n'est pas enrichi par rapport à l'eau volumique, mais appauvri. Il faut en fait revenir à la dépendance de la répartition isotopique à la fréquence de vibration et raisonner d'une façon moins intuitive : le fractionnement isotopique provient de la différence des fréquences de vibration O-H et O-D.

L'énergie de l'état fondamental (dite énergie du point zéro, ZPE en acronyme anglais) est, dans le cas de l'eau, contrôlée par l'état fondamental vibrationnel (modes internes). Le fractionnement isotopique est donc contrôlé par la différence de ZPE, ΔZPE (Fig. 97). Le décalage vers le rouge mesuré précédemment nous indique que l'énergie du point zéro augmente quand on passe d'une position volumique à une position d'adsorption. Comme les fréquences O-H et O-D ne sont pas au même niveau de potentiel (et pour cause), le déplacement induit par l'adsorption/confinement ne conserve pas le ΔZPE initial (Fig. 97). Si cette différence diminue, le fractionnement est alors plus faible.

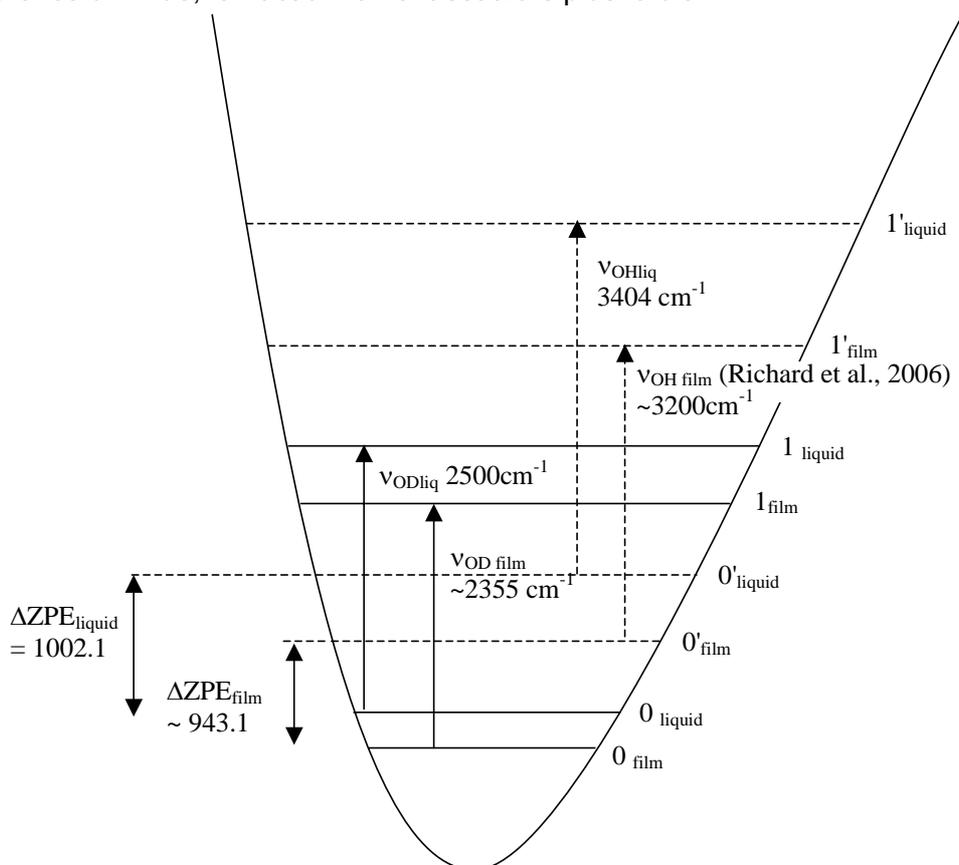


Fig. 97. Représentation schématisée de potentiel pour H₂O et HDO. Du fait de la position des bandes par rapport au puits de potentiel, le décalage induit sur O-H est plus important que sur O-D. La différence de ZPE diminue (Richard *et al.*, 2007 ; Fig. 7).

Ce résultat est à la fois une confirmation expérimentale indépendante des résultats IR sur l'effet de l'adsorption/confinement sur l'eau, et une nouvelle voie de mesure sur les micro-volumes d'eau qui doit être approfondie.

Partie B. Projets en cours

1. Post-Doc CNRS (Malak Sayed-Hassan)

Ce projet est essentiellement la suite de celui initié durant la thèse de T. Richard et dont les principaux résultats sont évoqués ci-dessus. Quelques modifications techniques sont nécessaires sur la ligne, de sorte à pouvoir travailler à différentes températures (enceinte thermostatée), et utiliser des poudres (ajout d'une vanne de fuite). D'autre part, nous souhaitons développer une ligne d'extraction de micro-volumes d'eau pour l' ^{18}O et travailler également sur ce signal.

En ce qui concerne la suite sur le fractionnement D/H, nous avons commencé d'étudier dans trois directions expérimentales. Dans un premier temps, l'objectif est de travailler à différentes températures pour étudier la fonction $\alpha(T)$ et voir si notre schéma de compréhension (comportement 2D - 3D) est correct. Le deuxième objectif est d'analyser l'effet de confinement sur α en travaillant avec des poudres de silice mésoporeuse, comme la MCM-41 utilisée pour l'étude IR. Enfin, le troisième volet de l'étude concerne l'influence de l'hydrophilicité-hydrophobicité du substrat en variant la nature des solides. L'effet simultané du confinement et de l'hydrophobicité pourrait être testé avec l'utilisation de carbones micro-poreux, voire de nano-tubes de carbone.

En matière d' ^{18}O , il s'agit de développer techniquement une ligne adaptée. Deux directions principales sont possibles : (i) l'extraction par pyrolyse, bien connue, disponible commercialement, mais *a priori* coûteuse ; (ii) une ligne de micro-équilibre, plus modeste. En terme de prévision de travail, ce développement n'est pas prévu avant l'été 2007, une fois les mesures D/H et leur valorisation par des publications bien avancées.

En parallèle de ce travail expérimental, M. Sayed poursuivra une étude plus théorique débutée par T. Richard, qui n'est pas rapportée ici, sur les fonctions de partition développées autour des effets isotopiques (Bigeleisen, 1963 ; Stern *et al.*, 1963).

2. ATER (Thierry Richard)

2.1 Mesures IR synchrotron

Grâce aux bonnes relations développées dans le cadre de Surchauf avec l'équipe de la ligne SMIS de Soleil, l'idée est venue de reprendre les mêmes mesures de réflectance diffuse sur la ligne de lumière, en atmosphère contrôlée et sur une platine chauffante-refroidissante. Le matériel adéquat est disponible, et le faisceau devrait être opérationnel pour les utilisateurs extérieurs à compter de janvier-février 2007. D'autre part, le protocole de mesure et de traitement des spectres étant maintenant bien au point, d'autres poudres pourraient être testées, soit des oxydes et hydroxydes couvrant un plus grand domaine d'hydrophilicité, soit d'autres composés nano-poreux (zéolithes ...). Egalement, il nous paraît nécessaire de faire des mesures sur les autres modes de vibration, spécialement la libration (IR lointain, vers 600 cm^{-1}) qui pourrait être mesurée sur la ligne AILES ($3\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), en cours de mise en place comme SMIS et dont l'un des objectifs affichés est "l'étude des liquides micro-confinés (modes intra et intermoléculaires)" (<http://www.synchrotron-soleil.fr/francais/vie-scientifique/experiences/ailles/index.htm>).

Les inconvénients de travailler sur les poudres ne sont pas minces, spécialement pour arriver à obtenir un spectre vraiment quantitatif (*cf.* "Limitations of the method" dans Richard *et al.*, 2006a). Une nouvelle méthode sera prochainement testée en utilisant les inclusions fluides synthétiques. Lorsqu'on la refroidit, une inclusion monophasée finit toujours (ou presque) par nucléer une bulle. Grâce à la taille micronique du faisceau délivré par le synchrotron et à sa brillance, il est envisageable d'acquérir des spectres en transmission à l'aplomb de la bulle, là où on postule la présence de films d'eau au sommet et à la base de la bulle (Fig. 98). En chauffant-refroidissant, on a un moyen de faire varier la taille de la bulle et donc, probablement, l'épaisseur des films correspondants. Le gros avantage ici est de disposer d'un milieu fermé, à pression de vapeur connue par l'équilibre de saturation, sur des liquides de composition parfaitement connue dans des solides de composition homogène. Les tests

reportés ci-dessous ont été faits avec le microscope de SMIS, à température ambiante et avec la source interne. Des tendances encourageantes sont visibles avec un spectre au niveau de la bulle qui ressemble aux spectres acquis sur les poudres d'oxydes asséchées (comparer la Fig. 98 droite avec la Fig. 93 gauche p. 127).

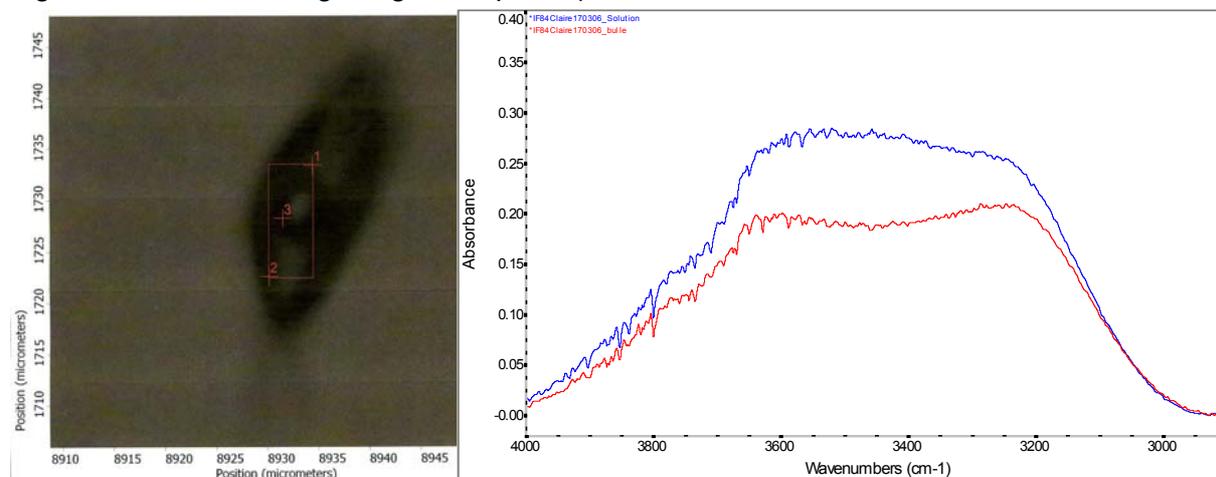


Fig. 98. Photo de l'inclusion avec l'indication des points de mesure (grille légèrement décalée, le point 3 était en fait situé au centre de la bulle), et spectres de transmission acquis. Le spectre en bleu a été pris en 1, le rouge en 3. Les modifications spectrales sont évidentes et prometteuses.

2.2 Fonctions de partition et propriétés thermodynamiques macroscopiques

En parallèle, le calcul de la fonction de partition doit être affiné. En fait, ce que j'ai présenté précédemment est une manière de faire, simple, permettant par un travail en relatif (ΔZ) de s'affranchir d'un certain nombre de problèmes. Plus couramment, le calcul suit les étapes suivantes (Eisenberg et Kauzman, 1969, p. 254) : “ (1) A model for water is postulated on the basis of some experimental evidence and some intuition. (2) The model is translated into mathematical terms. Often a simple partition function containing several variable parameters is devised. (3) The thermodynamic expressions derived from the partition function are fitted to experimental properties by varying the parameters.” Un certain nombre de modèles suivant cette procédure ont permis de proposer des expressions de fonctions de partition où les paramètres spectroscopiques mesurés pouvaient être utilisés. Comme je l'ai déjà dit, il est donc nécessaire de disposer de jeux complets de données spectroscopiques pour prétendre faire des calculs réellement significatifs. Cela nous permettra également de tester ces différents modèles. Le but ultime est évidemment de remonter de fonctions de partition solidement établies à des propriétés thermodynamiques macroscopiques par des jeux de données fiables.

Partie C. Projet planifié

1. Nature des surfaces et état IR de l'eau vicinale

Au cours de plusieurs séjours au Japon (PAI Sakura et bourse JSPS), j'ai collaboré avec le Prof. S. Nakashima, un expert en matière d'analyses physico-chimiques de l'état des fluides géologiques (<http://life.ess.sci.osaka-u.ac.jp/satoru/SatoruE.htm>). J'y ai concentré mes efforts sur l'étude des films minces, et donc de l'interaction solide-liquide au lieu précis où elle se réalise, en utilisant un microscope IR équipé d'une cellule ATR (pour "Attenuated Total Reflectance", IRT 30, Jasco). Cette cellule ATR offre la possibilité de travailler sur l'eau de surface en enregistrant les spectres (4000 à 700 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1}) de l'eau prise entre le cristal ATR (ZnSe, indice de réfraction : $n = 2.4$) et une autre surface.

L'effet des surfaces solides sur l'eau vicinale a été évalué en utilisant trois surfaces différentes pour "pincer" l'eau avec le cristal ATR : une feuille de platine (Pt), métal non-polarisable supposé n'avoir aucun effet sur l'eau, un semi-conducteur de ZnSe identique au cristal ATR, et une surface polarisable de verre borosilicaté. D'un point de vue pratique, nous avons approché le cristal ATR (au-dessus) et l'échantillon solide (dessous) sur lequel nous avons placé une goutte d'eau, en montant le plateau mobile du microscope (Fig. 99). Malheureusement, notre contrôle de l'épaisseur entre les deux plaques solides n'était pas très bon, de l'ordre du micron. Mais des dispositifs existants permettraient de corriger ce problème.

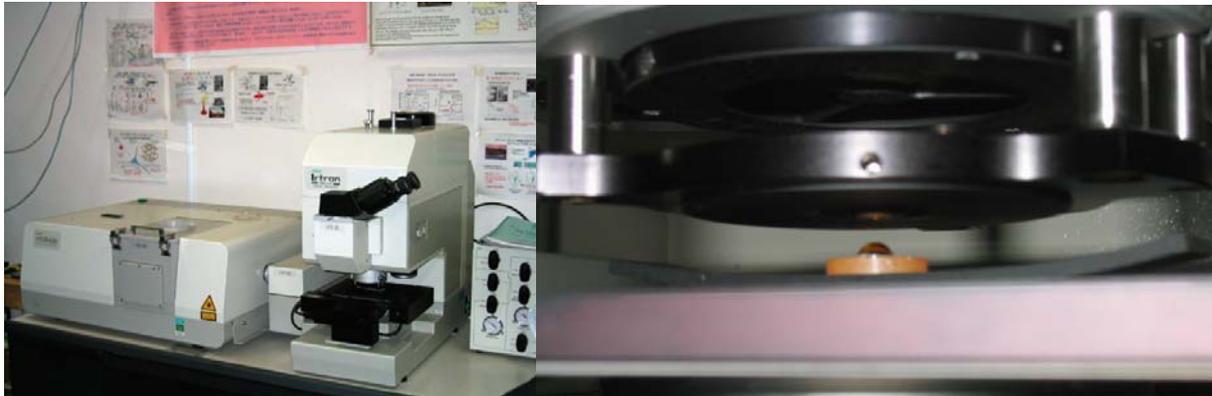


Fig. 99. Microscope et montage expérimental au niveau du cristal ATR.

Au niveau des résultats (Fig. 100), l'absorption de l'eau est nettement plus importante sur la surface de platine par rapport aux deux autres. On peut néanmoins se demander si ce n'est pas dû à notre mauvais contrôle de l'épaisseur d'eau entre les lames. Le signal comparé entre ZnSe et le borosilicate montre une absorption similaire mais un pic à 3250 cm^{-1} (eau structurée) plus marqué sur ZnSe, et un pic à 3400 cm^{-1} ("bulk water") plus marqué sur le borosilicate.

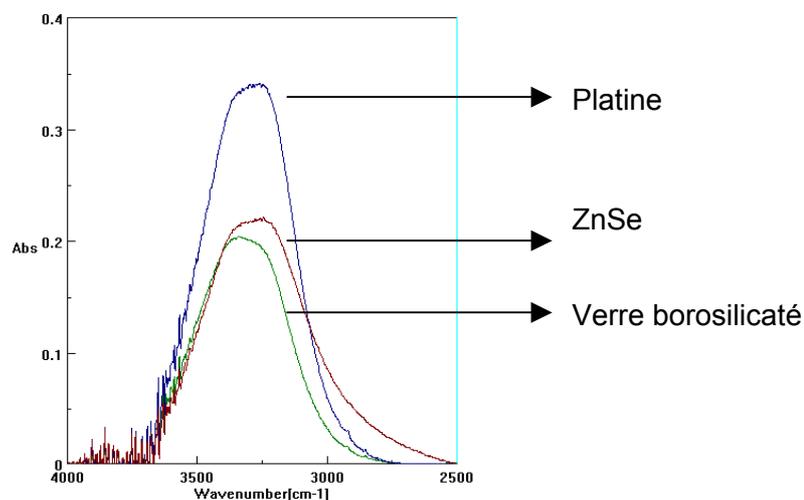


Fig. 100. Absorbance de l'eau en fonction du substrat solide où elle est déposée.

Sans tenir compte du décalage d'absorption, on peut remarquer que l'eau sur le platine donne un pic à la fois plus important et plus centré sur 3250 cm^{-1} . Au vu de ces résultats, l'eau sur le platine serait plus structurée que celle sur le ZnSe puis que celle sur le borosilicate. L'effet de surface est ainsi exactement contraire à ce que nous attendions, puisque l'eau semble d'autant plus structurée que la surface est moins polarisable.

Nous avons également étudié l'absorbance de l'eau en fonction de l'épaisseur de l'interface, en faisant varier cette épaisseur à peu près de la même valeur pour chaque substrat solide (Fig. 101).

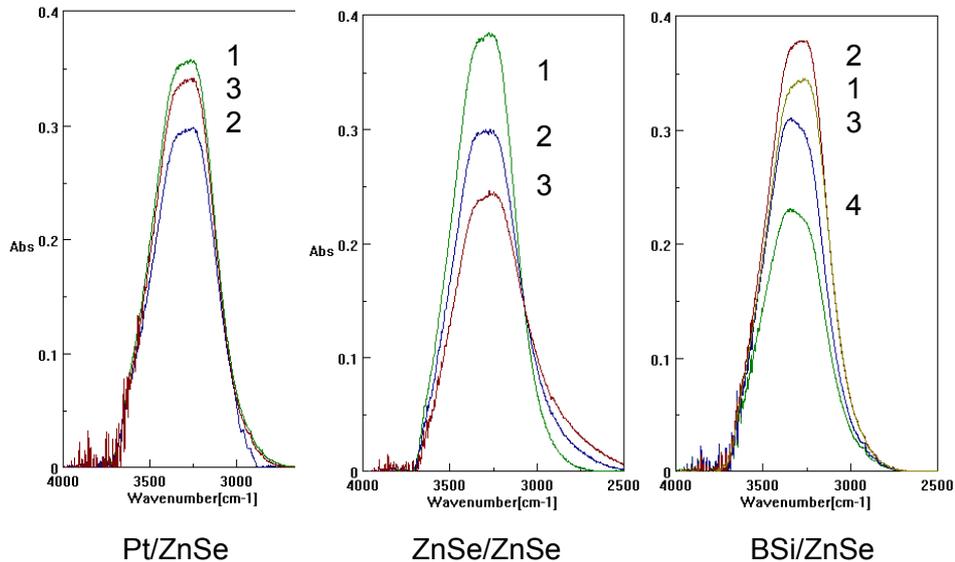


Fig. 101. Absorbance de l'eau sur différents substrats solides en fonction de l'épaisseur du film d'eau.

Nous attendions une diminution de l'absorbance avec l'épaisseur du film, liée à la décroissance de la quantité d'eau entre les deux plaques. Cette prévision est vérifiée pour le système ZnSe/ZnSe, mais l'eau sur le platine et celle sur le verre se comportent différemment. Lorsque le film s'amincit, l'eau sur le platine perd d'abord de l'absorbance, comme attendu, puis se remet à absorber alors que le film continue à s'amincir. Le spectre de l'eau sur le verre est encore plus surprenant, car il ajoute à un effet imprévu sur l'absorbance, une modification de la forme du spectre, avec une augmentation de la composante 3400 cm^{-1} lorsque le film s'amincit. Ceci signifierait que l'eau sur le verre "perd de la structure" à proximité de la surface, contrairement à celle sur le platine qui se structure, et à celle sur le ZnSe qui ne semble pas affectée. L'idée d'une polarisation induite dans l'eau par la surface solide, à proportion de sa propre polarisation, ne semble pas devoir être retenue.

L'effet de polarisation de la lumière IR elle-même a ensuite été testé en utilisant une lumière polarisée à différents angles (0° , 45° , 90° , 135°) sur de l'eau pincée entre deux plaques largement séparées (espace entre les deux plaques supérieur au mm) (Fig. 102).

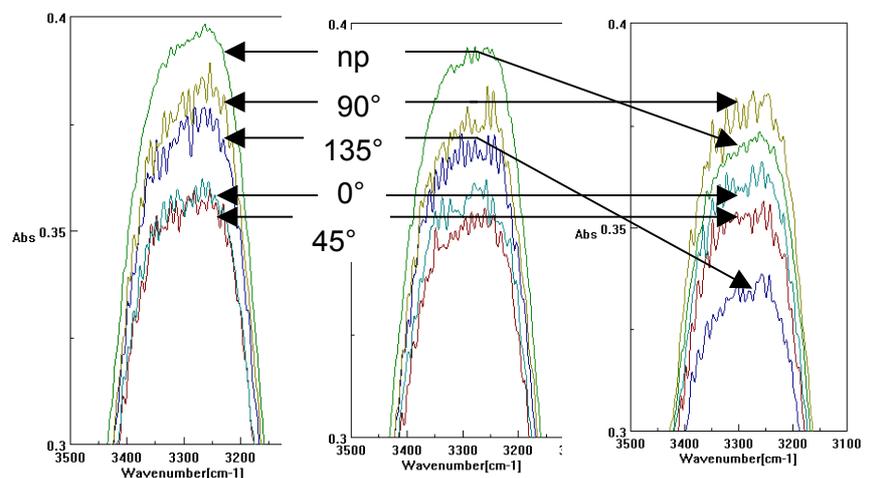


Fig. 102. Absorbance de l'eau "bulk", sous l'effet de lumière polarisée.

On peut aisément constater que la lumière à 135° présente un net déficit d'absorbance lorsque l'eau se trouve sur du verre borosilicaté. Nous n'expliquons pas pour le moment cette diminution, qui semble pourtant pouvoir expliquer la perte d'absorbance constatée avec la lumière non polarisée. Mis à part cet effet, les autres différences liées aux surfaces ne peuvent être interprétées, étant trop proches du bruit pour être significatives.

Nous avons procédé ensuite à des enregistrements de spectres en utilisant une lumière polarisée à deux épaisseurs différentes, pour faire ensuite la différence des deux spectres obtenus (Fig. 103). Cette méthode permet d'isoler l'effet de structure, puisque les autres signaux parasites éventuels sont (plus ou moins) annulés par la soustraction des spectres.

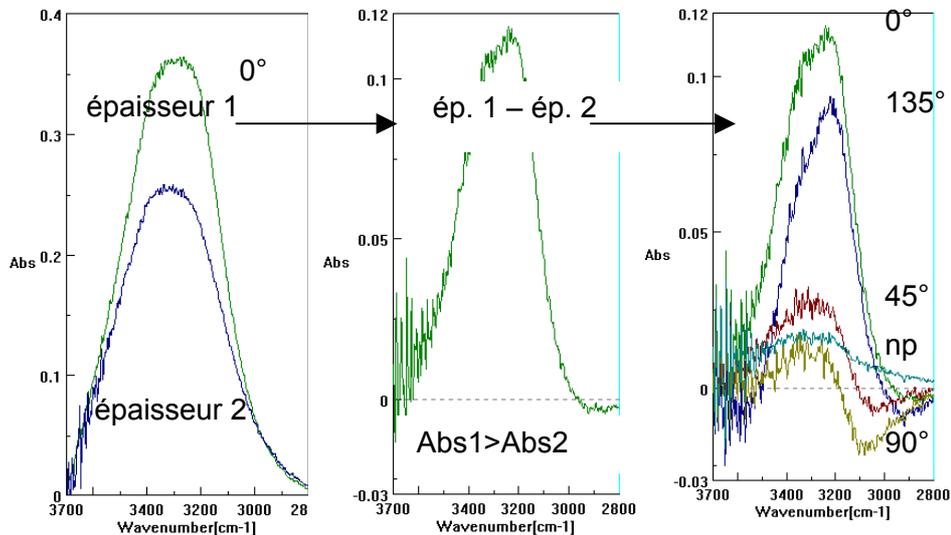


Fig. 103. Méthode suivie pour étudier la structuration du film d'adsorption.

L'eau pincée entre Pt et ZnSe ne montre qu'une diminution d'absorbance lorsque l'épaisseur diminue en lumière non polarisée, effet attendu comme il a déjà été dit. Cependant, deux angles de polarisation (0° et 135°) la font se comporter "normalement", et deux autres (45° et 90°) présentent une diminution d'absorbance sur 3400 cm^{-1} mais une augmentation sur 3250 cm^{-1} . Ce résultat est en accord avec nos précédentes remarques sur l'effet d'une surface non polarisable sur le film d'eau.

On peut comparer les effets des deux surfaces (Fig. 104) : la surface de verre borosilicaté semble inactive sur le film d'eau adjacent, contrairement à la surface de Pt.

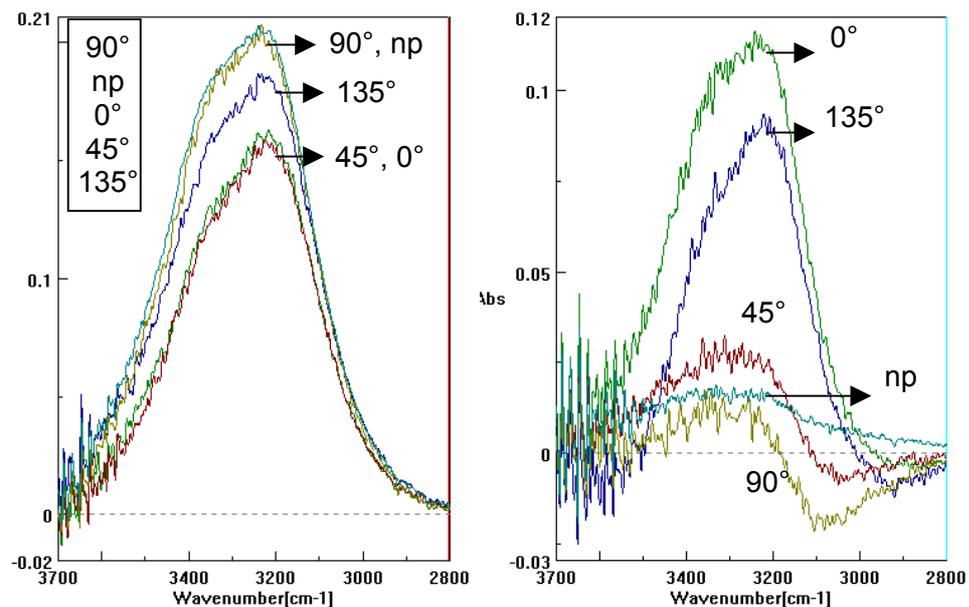


Fig. 104. Absorbance comparée entre deux épaisseurs de film, en fonction de la polarisation de la lumière, sur du verre borosilicaté (à gauche) et sur du platine (à droite).

Des pics positifs indiquent donc une diminution “normale” d’absorption sous l’effet de l’amincissement du film, visibles sur le spectre de gauche. Néanmoins le cartouche dans le graphe rappelle la distribution d’absorbance de l’eau volumique sur du verre borosilicaté en fonction de la polarisation de la lumière, ce qui permet de se poser la question du déplacement de l’absorption à 135°.

Dans le cadre de ses contacts avec d’autres équipes, S. Nakashima a montré expérimentalement que les variations spectrales de l’eau d’adsorption en fonction du degré de contrainte sont assimilables en première approximation, et de façon qualitative, à l’épaisseur du film formé en surface (de Meer *et al.*, 2005). Ces variations spectrales sont de surcroît analogues à celles qui ont lieu dans les solutions, avec les mêmes effets opposés en fonction des situations, non plus en lien avec la nature de la surface solide adjacente mais avec la nature chaotrope ou cosmotrope des ions dissous (Masuda *et al.*, 2003). Enfin, en compagnie de géodynamiciens (L. Jolivet, Paris VI ; V. Famin, alors à Paris VI, aujourd’hui à La Réunion), S. Nakashima a montré le rôle potentiel de la nature particulière de l’eau confinée aux joints de grains (qu’il dénomme “hard water”) dans les roches métamorphiques, sur la rhéologie du matériel, et donc sur des processus d’aussi grande ampleur que la sismicité (Fig. 105), ou la déformation sous contrainte dans les zones de faille active (Famin *et al.*, 2004 ; Famin et Nakashima, 2005).

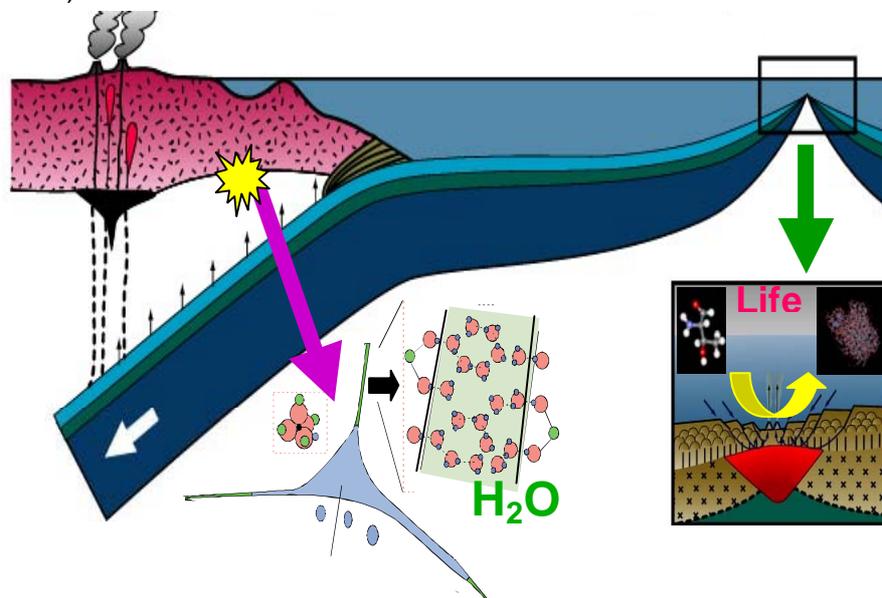


Fig. 105. Schéma de synthèse des activités du laboratoire de S. Nakashima (http://www.ess.sci.osaka-u.ac.jp/english/3_research/groups/g09nakashima.html), avec une insistance particulière sur les relations entre état de l’eau et dynamique crustale.

Le déménagement de ce collègue et de son laboratoire du Tokyo Institute of Technology à l’université d’Osaka, ajouté aux contraintes multiples du métier, n’a pas permis de mener l’effort de recherche commencé jusqu’à quelque chose d’homogène, donc de publiable. J’ai la ferme intention de reprendre ce projet.

Chapitre IV.

L'eau, la vie et les bio-minéraux

En géologie, l'étude des êtres vivants ne s'impose pas forcément d'elle-même. Travaillant sur les époques passées, les géologues se sont intéressés à la biologie comme source de matériel organique, et au devenir de celui-ci à travers les processus diagénétiques, en délaissant les produits minéraux de la vie. La fossilisation de la matière organique et les modalités de sa transformation à l'échelle moléculaire ont fait l'objet de nombreux travaux tandis que la fossilisation de la matière minérale d'origine biologique était réduite à une minéralogie simpliste. Ce manque d'intérêt est évidemment lié à la banalité minéralogique des structures biogéniques. Elles se réduisent à deux minéraux calcaires très ordinaires, calcite et aragonite, qui forment l'essentiel des documents fossiles. Le troisième, significativement important, est la silice, dont les formes bio-minérales se dissolvent la plupart du temps. Pour les citer, les phosphates des Vertébrés sont quantitativement négligeables. C'est donc la diversité morphologique des structures calcaires biogéniques qui a été le centre d'intérêt essentiel depuis les origines de la Géologie. La Paléontologie stratigraphique en est issue, avec sa contribution à l'histoire de la vie. Il est d'ailleurs paradoxal que le créateur de la première échelle bio-chronologique, A. d'Orbigny¹⁵, ait eu une conception plus audacieuse et complète des recherches à mener en lien avec les fossiles : "Il lui [à la paléontologie] appartient encore de signaler tous les modes de transformation chimique et minéralogique qu'ont subis les restes des corps organisés dans les couches terrestres." (*Cours élémentaire de paléontologie*, Masson, Paris, 299 p. ; introduction). Cette question ne peut être résolue qu'en quittant l'observation de la forme externe du fossile pour en détailler la composition et la micro-structure. Le développement assez récent d'outils analytiques puissants (microscopie électronique, micro-sonde, ...) a donné l'opportunité à quelques équipes internationales de regarder de l'intérieur les rapports entre le minéral et le vivant. A la banalité minéralogique se substitue alors une diversité exactement comparable à la diversité morphologique, parallélisme qui tient à une cause fondamentale : l'édification des structures calcaires est dirigée, jusqu'à une échelle sub-micronique, par des composés organiques macromoléculaires dont la composition biochimique est propre à chaque groupe d'organismes. L'évolution biologique n'est pas inscrite seulement dans la forme des structures qu'elle a produites, mais aussi (et surtout ?) dans la biochimie de la phase organique qui dirige leur construction.

Au travers de la diversité des individus, ce qu'on pourrait qualifier de paléontologie analytique bio-minérale a trouvé l'interface entre monde minéral et monde biologique avec l'omniprésence de polymères organiques plus ou moins complexes à toutes les échelles d'observation dans les bio-minéraux. Produits de l'activité biologique, donc liés à l'espèce, ils sont le pont entre diversité spécifique et monolithe minéral. Cette dualité organo-minérale confère à ces objets de surprenantes propriétés mécaniques qui ont vite décidé la communauté des chimistes des matériaux à s'intéresser à eux. Attelés à cette tâche par équipes entières, ces physico-chimistes se consacrent bien sûr à l'étude des bio-minéraux actuels et aux rapports entre composition, structure et propriétés. Aujourd'hui, la masse d'informations disponibles est tout à fait considérable, que ce soit sur les bio-minéraux naturels, ou les modes de synthèse et les qualités résultantes des matériaux organo-minéraux de synthèse. Ces données ont permis de dégager quelques traits qui paraissent généralisables aux observateurs, paléontologues comme physico-chimistes, et offrent du coup prise à la simplification modélisatrice, chemin vers les lois de comportement.

J'ai découvert ce monde organo-minéral et ses liens avec la vie lors d'une conférence (Automne 2000) de J.P. Cuif au laboratoire d'Orsay, où il développe avec opiniâtreté et finesse une recherche de paléontologie analytique (pour plus d'informations sur l'activité de son équipe : <http://biomin.geol.u-psud.fr/>). Deux points-clés m'ont particulièrement frappé ce

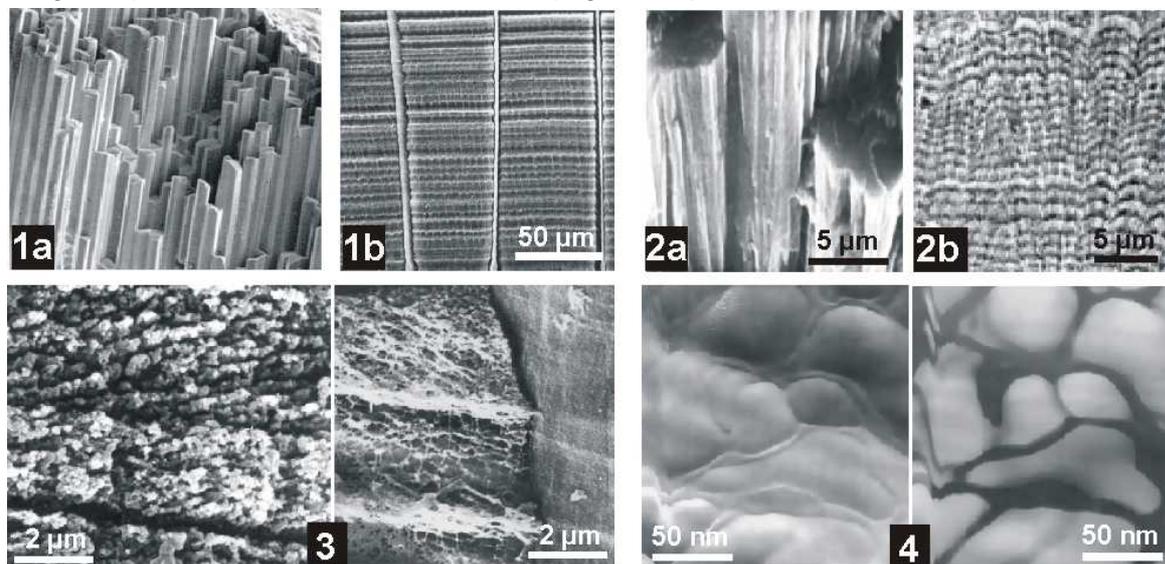
¹⁵ Alcide Dessalines d'Orbigny (1802-1857) a été le premier directeur (1853) du laboratoire de Paléontologie du Museum National d'Histoire Naturelle.

jour-là sans bien en comprendre la portée, mais que j'ai ensuite lentement mûris et compris : la synthèse organo-minérale est entièrement contrôlée par l'organisme vivant ; l'eau, forcément omniprésente, est confinée dans des espaces restreints. Après un long moment de maturation, j'ai décidé de chercher si les propriétés particulières de l'eau biologiquement confinée pouvaient être *pro parte* responsables du contrôle réellement étonnant (j'aime bien le terme anglais de "puzzling" : qui met en pièces !) de la vie sur le minéral, du jaillissement créatif, de la spontanéité novatrice, sur la rigueur et l'austérité minérales.

Deux voies de recherche, inégalement difficiles, sont possibles pour le géochimiste. La plus facile consiste à étudier par sa dissolution l'influence organo-minérale sur les propriétés d'interactions de la structure complète avec les solutions naturelles. C'est le domaine de la diagénèse bio-minérale, porteuse de conséquences importantes pour l'études des paléoclimats et paléo-environnements car les fossiles sont largement utilisés comme témoins des conditions passées ("proxy"). Encore faut-il être capable de dire ce qu'ils étaient au moment du décès de l'organisme porteur. C'est une approche qui a tous les défauts d'un problème de modélisation inverse : ayant le résultat, on tente de reconstituer l'état initial. Mais la diversité des chemins possibles nécessite de parfaitement maîtriser les relations organo-minérales, ce qui ne peut être atteint que par la deuxième approche. Celle-ci consiste à déterminer les mécanismes de bio-minéralisation, les étapes-clés par lesquelles un organisme marque à vie (si j'ose dire ...) un minéral qu'il fabrique.

Partie A. Données d'imagerie et esquisse d'un cadre de réflexion

Le point de départ est donc de mieux pénétrer la micro-structure des bio-minéraux. J'ai spécialement étudié quelques types de coquilles carbonatées d'invertébrés, mais les conclusions auxquelles on aboutit semblent généralisables aux observateurs familiers d'un plus large spectre de bio-minéraux. Deux exemples particuliers servent de support au raisonnement : les prismes calcitiques de *Pinna nobilis*, un bivalve ptériomorphe, et les fibres aragonitiques des coraux scléactiniaires (Fig. 106 ; photos 1a et 2a).



1: Calcite prisms of *Pinna*, Mollusc, Pelecypod

2: Aragonite fibres of Scleractinian corals

Fig. 106. Les photos de gauche d'un mollusque calcitique montrent le prisme comme un tout cohérent (1a), un empilement de couches régulières, en "schwarzwald" (1b), chaque couche étant en fait une coalescence de grains minéraux (3 gauche, après dissolution organique) et de trame organique (3 droite, après dissolution minérale). Les photos de droite sont celles de fibres coralliennes (2a), dont les fibres sont formées d'une succession de couches régulières (2b), composées de nano-grains entourés d'une phase différente, probablement organique (microscopie à force atomique : 4 gauche, image directe ; 4 droite, image de phase). (Cuif *et al.*, 1981 ; Cuif et Dauphin, 2005).

Par une succession d'images à des résolutions croissantes, quatre points-clés apparaissent.

- L'unité de croissance bio-minérale est une couche micrométrique délimitée nettement par deux phases essentiellement organiques, qui résultent de l'activité épithéliale (Fig. 106 ; photos 1b, 2b, 3) ;
- Une couche de croissance est formée d'une espèce de toile d'araignée organique dispersée au sein de précipités plus minéraux, regroupés en nano-grains dont la taille et la forme sont différentes des uns aux autres (Fig. 106 ; photos 3-4) ;
- Un nano-grain individuel peut être fait de calcite ou d'aragonite suivant l'espèce de l'organisme biologique constructeur (Fig. 106 ; photos 1-2) ;
- Les nano-grains semblent ne pas avoir de forme externe déterminée contrairement aux "bio"-minéraux synthétiques (e.g. Grassman *et al.*, 2003).

Cette structure très discontinue, que ce soit à l'échelle de la couche de croissance ou d'une couche à l'autre, réserve une surprise supplémentaire. Les composés minéraux d'un prisme ou d'une fibre sont si bien alignés cristallographiquement que l'ensemble diffracte les rayons X comme le ferait un mono-cristal parfait. Pourtant, lorsqu'on brise un bio-minéral, les cassures ne suivent pas les plans cristallins usuels caractéristiques du minéral¹⁶ (Fig. 107).

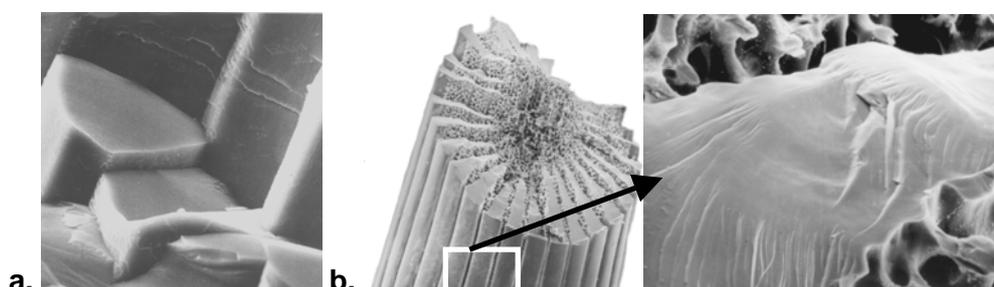


Fig. 107. Absence de plans de clivage après le bris d'un bio-minéral d'aspect pourtant massif. a/ prisme de Pinna, b/ piquant d'oursin. Photos J.P. Cuif et Y. Dauphin (UMR IDES).

Une observation plus rationnelle conduit à la même conclusion, par exemple la microscopie optique (Fig. 108). L'unité cristallographique s'y voit par l'homogénéité des couleurs de polarisation. L'échelle chromatique sur la photo de gauche doit se lire en terme d'épaisseur de prisme ; la diversité des couleurs sur la photo centrale témoigne de la différence d'orientation d'un prisme à l'autre. La diffraction des rayons X, technique plus précise, même menée à l'échelle micrométrique grâce au rayonnement synchrotron, n'a pas changé cette conclusion : les bio-minéraux paraissent être des mono-cristaux parfaits.

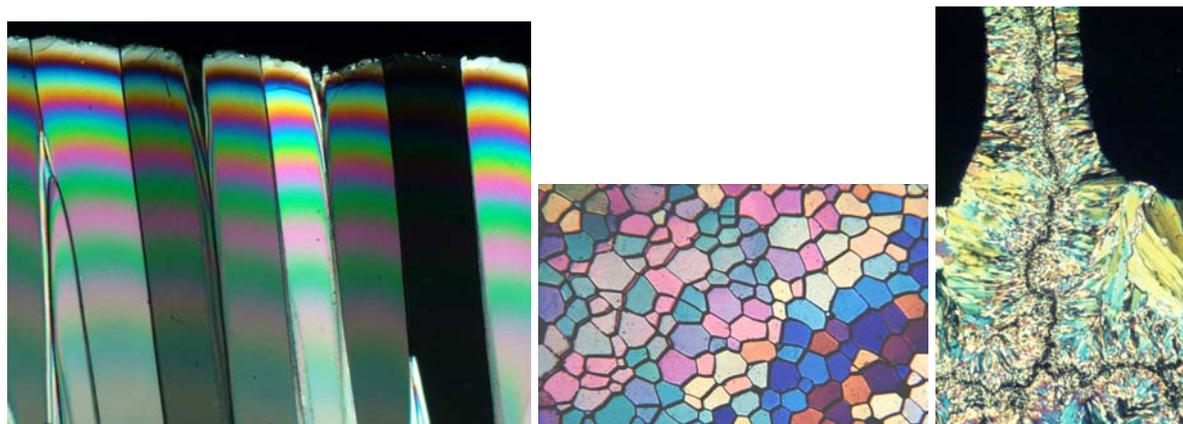


Fig. 108. Microscopie optique en lumière polarisée de prismes de mollusques, chacun orienté identiquement en coupe longitudinale (gauche) comme transversale (centre) et de corail indiquant la symétrie par rapport à une cloison centrale des fibres par ailleurs continues (droite). (J.P. Cuif, IDES).

¹⁶ Rappelons, pour la petite histoire, que l'Abbé René Just Haüy (1743-1822) fût tellement intrigué par le clivage accidentel d'une calcite minérale (heureusement qu'elle l'était !) en petites unités de même forme que le cristal initial, qu'il finit par proposer que la forme des cristaux résultait de l'empilement de petits volumes de matière qu'il nommait "molécules constituantes". Gabriel Delafosse, un de ses élèves, en déduira la notion de maille cristalline en 1840.

Le dernier point de cette rapide revue de faits est l'observation du nano-grain. Il semble lui-même composé lorsqu'on regarde attentivement une photo d'AFM (Fig. 109) et ne serait donc pas l'unité de base de la bio-minéralisation. Cette observation attentive et rigoureuse, due à Y. Dauphin, est aujourd'hui renforcée par des analyses en microscopie électronique à transmission haute résolution obtenue sur du corail rouge (Baronnet *et al.*, 2006). Ils confirment la structure composite organo-minérale du corail à toutes les échelles d'observation. Les structures denses, non-poreuses, ultimes sont des nano-cristaux parfaits de taille constante, 1-5 nm, c'est-à-dire 10 fois plus petits que les nano-grains évoqués jusqu'ici.

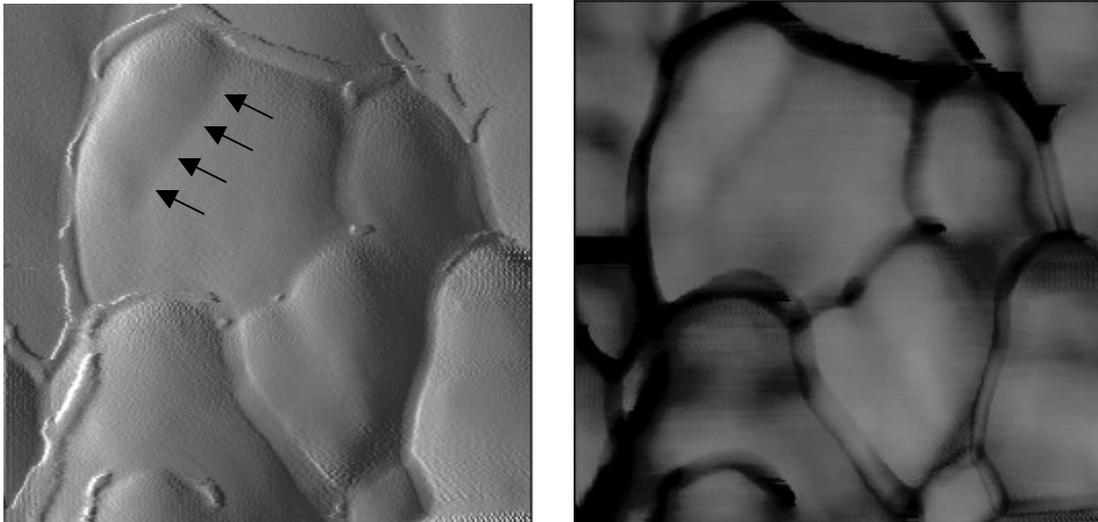


Fig. 109. Nano-grains de fibres coralliennes. Les flèches soulignent des différences tant en amplitude qu'en phase qui pourraient signifier une hétérogénéité intra-grains. Les flèches soulignent sur l'image en amplitude une discontinuité intra-grains qu'on voit également sur l'image de phase. D'autres sont aussi visibles en différents autres endroits photographiés (Cuif et Dauphin, 2005).

Le rôle de la matière organique semble déterminant soit dans la précipitation du nano-grain, soit dans leur orientation mutuelle durant la bio-minéralisation. Deux aspects ont été soulignés pour la bio-précipitation : la matière organique peut jouer le rôle de substrat immobile, adsorbant d'ions dissous qui, accumulés à l'interface, finissent par précipiter par nucléation homogène, en grains réguliers sphérulitiques. Ou bien elle joue un rôle plus actif en servant de substrat épitaxial (en fait, c'est de la quasi-épitaxie) à la formation de la phase minérale. Cette dernière hypothèse a l'avantage d'expliquer fort logiquement comment un bio-carbonate peut être calcitique ou aragonitique sans tenir compte des conditions d'environnement censées pourtant être déterminantes : sa maille cristalline est fixée par correspondance au substrat et comme le nano-grain élémentaire est très petit, la cristallinité reste parfaitement constante et contrôlée, sans altération. Cette dernière remarque tend à indiquer que le réseau organique crée une restriction géométrique dans le système réactionnel, responsable de la taille uniforme du nano-grain élémentaire (celui de Baronnet *et al.*).

Par la suite, l'arrangement très orienté des nano-grains est nécessaire pour que leur orientation mime un mono-cristal aux rayons X ou en microscopie optique. La théorie la plus en vogue est basée sur la capacité d'auto-organisation d'un assemblage de nano-particules ("the aggregation-based crystal growth", Banfield *et al.*, 2000). Travaillant sur des agrégats colloïdaux purement minéraux, cette équipe a proposé que les nano-particules élémentaires (2-3 nm) se disposent parallèlement les unes vis-à-vis des autres pour adopter la configuration de plus basse énergie en formant des interfaces particule-particule cohérentes. Ce processus permet d'obtenir un agrégat colloïdal en combinant des surfaces (après les avoir déshydratées, soit dit en passant) ce qui permet de diminuer globalement l'enthalpie libre de surface. Cette auto-organisation conduit à un matériel poly-cristallin assez grossier, avec des défauts et des dislocations qui régleront sa réactivité ultérieure (Banfield *et al.*, 2000). Je souligne qu'au contraire les bio-minéraux sont des structures massives qui semblent

denses jusqu'à des petites échelles d'observation : la médiation biologique de l'ordre cristallin semble de meilleure qualité que celle atteinte par les minéraux entre eux.

Ce rapide tableau des hypothèses/mécanismes en jeu est forcément réducteur car d'innombrables variantes ont pu être observées, proposées, argumentées. Le rôle exact (épitaxial ?) des polymères organiques, leur capacité d'auto-organisation 3D, en fonction de leur nature (glucidiques/protidiques, types protéines, ...), d'une part, le rôle de différents intermédiaires minéralogiques apparaissant avant le carbonate cristallisé final (citons le plus célèbre des précurseurs, l'«Amorphous Calcium Carbonate», ou ACC), le rôle des ions adsorbés et leurs structures et plus généralement l'influence de la chimie de surface sur la nucléation, d'autre part, sont quelques exemples de la diversité des voies ouvertes par un effort international et multi-disciplinaire de recherche.

Avant d'essayer de se donner à notre tour un cadre de pensée qui nous guide dans l'investigation, il convient de préciser dans quel espace concret se déroule la bio-minéralisation. Trop souvent, les géochimistes ont pu supposer que le bio-minéral était le reflet des conditions environnementales, avec l'hypothèse qu'il se formait en milieu ouvert vers l'extérieur, au contact de l'eau de mer par exemple. La réalité apparaît différente, et de plus en plus, à mesure que progressent les investigations structurales et biologiques (Fig. 110).

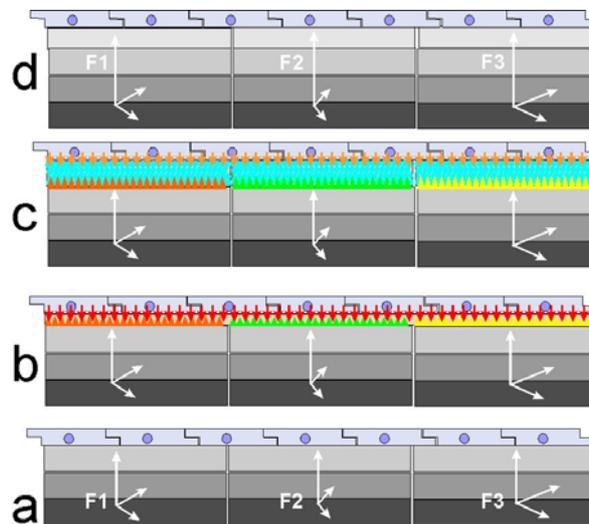


Fig. 110. Schéma séquentiel de construction couche par couche d'un bio-minéral (Cuif et Dauphin, 2005).

L'état initial est constitué par les cellules épithéliales sur lesquelles quelques couches bio-minérales ont déjà précipité (on néglige pour l'instant le stade initiateur de la première couche) : c'est le stade a. J'insiste sur le fait que le bio-minéral se trouve à l'extérieur de l'organisme, ici représenté par ses cellules épithéliales : l'organisme ne produit pas le calcaire lui-même. A ce contact précis entre les cellules et le bio-minéral déjà formé, on a formation de la nouvelle couche bio-minérale (stades b et c). Comme ce processus se fait entre l'épithélium et les couches déjà existantes, la composition de la solution à cet endroit n'a pas de raison particulière d'être celle de la solution régnant à l'extérieur de la coquille en formation (eau de mer, par exemple). Les compositions chimique et biochimique, la quantité d'eau, sont complètement contrôlées par des processus actifs de transport gérés par l'organisme constructeur. L'activité vitale met donc en oeuvre les ingrédients nécessaires à la formation d'une couche micronique bio-minérale en excréant les polymères organiques nécessaires et en apportant le calcium par des pompes membranaires spécifiques (Zoccola *et al.*, 2004). Quand au carbonate, son origine n'est pas pour l'instant clairement établie. Cette excrétion active contient le message spécifique au même titre que la composition biochimique de la matière organique : c'est le tas de caillou, avec le ciment et l'eau, qui fera la maison, mais les-dits cailloux sont déjà taillés ! Ensuite, la mise en place définitive, la construction elle-même,

est entièrement automatique, donc sous l'influence de champs de force permanents, généralisables, physico-chimiques.

On peut désormais esquisser un premier schéma de travail en quatre étapes.

- L'épithélium biologique secrète d'abord une grande quantité de polymères organiques spécifiques ("génétiquement contrôlés") qui se dépose sur la couche bio-minérale pré-existante. Elle trouve ainsi un substrat orienté qui serait le médiateur de la continuité cristallographique de chaque couche entre elles. Puis, ces polymères commencent à former en 3D un réseau cohérent similaire à une toile d'araignée avec des cellules vides.
- Simultanément à l'édification 3D, la composition de la solution se détermine activement (pompe membranaire, mais aussi transport enzymatique des espèces ioniques dans l'espace de minéralisation, par exemple). Elle est donc piégée lors de la fermeture des cellules de la toile. Là, sous des effets à préciser, les carbonates précipitent dans l'espace offert supposé nanométrique (1-5 nm), par un(des) processus dont on va reparler ci-après (cf. §IV.B.1). Les deux stratégies classiques de nucléation peuvent être envisagées : nucléation homogène par sursaturation dans la cavité ; croissance cristalline par quasi-épitaxie à partir du substrat organique.
- Les nano-cristaux élémentaires proches se soudent entre eux suivant un mécanisme d'attraction des surfaces similaire à celui proposé par Banfield *et al.* Ce mécanisme est envisageable si la quantité de polymères est faible, car l'interaction (vdW) de deux surfaces identiques séparées par une autre phase est toujours attractive (cf. chapitre III). Cette agrégation granulaire se poursuit tant que l'interaction surface-surface est suffisamment forte pour conduire à leur coalescence par déshydratation complète de l'interphase. On obtient un nano-agrégat (50-100 nm) sans forme ni taille extérieure précise.
- Les nano-agrégats sont ainsi composés de nano-cristaux parfaits avec des plans cristallographiques bien définis, supposés tous parallèles. Les tensions de surface du nano-agrégat sont en rapport de l'orientation de ses plans. L'interaction des énergies de surface de deux nano-agrégats à travers une épaisseur conséquente de polymère organique pourrait peut-être maintenir l'orientation cristallographique entre tous les nano-grains sur une épaisseur micrométrique.

La couche ainsi formée s'arrête lorsque l'organisme stoppe la production du matériel nécessaire, mais elle possède une orientation bien définie. Un nouveau cycle peut débuter qui doit cependant conserver l'alignement.

Partie B. Projet en cours

1. Bio-minéralisation et interaction hydrophobe dans l'eau

Le schéma de base une fois tracé, il reste à mettre des forces et des flux concrets sur les mots : les mécanismes propres à réaliser l'objectif de chaque étape en respectant les faits d'observation doivent être définis. Un certain nombre de chercheurs ont commencé à réfléchir à la question. Parmi ceux-là, la proposition de Grassman *et al.* (2003), élaborée à partir d'expériences de synthèse organo-minérale en laboratoire, est à la fois très complète et présente plusieurs caractéristiques qui la rapprochent de notre schéma de travail. Pour décrire en deux mots leur expérience, ils ont obtenu une calcite rhomboédrique agrégée sous forme pseudo octaédrique (Fig. 111), en introduisant une solution de 0.1 M CaCl_2 et 0.1 M NaHCO_3 ($\log Q/K$ calcite, aragonite > 3) dans un gel hydrophile poly-acrylamide qui forme une espèce de réseau organique, analogue expérimental de "notre" toile d'araignée.

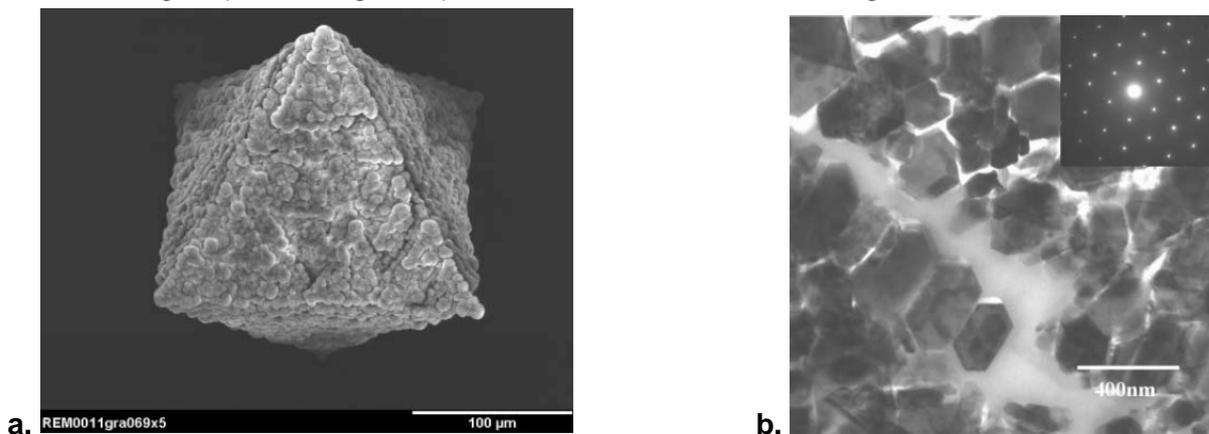


Fig. 111. a/ Image de microscopie électronique à balayage d'un agrégat pseudo octaédrique (Grassman *et al.*, 2003). b/ Image de microscopie électronique à transmission de la microstructure de l'agrégat illustrant bien l'alignement des cristallites individuelles. En cartouche, le comportement en diffraction électronique d'un cristallite individuel (Grassman *et al.*, 2003).

La coalescence des nano-cristaux est ici parfaitement illustrée de même que leur organisation en agrégats. On notera tout de même que le nano-cristal est sub-micronique et l'agrégat sub-millimétrique (ce qui est 3 ordres de grandeur supérieur à ce qu'on citait pour des bio-minéraux naturels) et que leur forme externe n'est pas quelconque mais résulte directement, comme attendu d'ailleurs, d'une convergence géométrique d'agrégation.

A partir de ces observables, Grassman *et al.* (2003) ont proposé un schéma de bio-minéralisation qui suivrait les étapes suivantes (Fig. 112).



Fig. 112. Etapes majeures du scénario de bio-minéralisation suivant un processus de croissance par agrégation (Grassman *et al.*, 2003).

Le premier temps est la formation des nano-cristaux dont la petite taille est liée à leur mode de précipitation en sur-saturation importante. Cette dernière est une condition classique de précipitation dans un gel (Putnis *et al.*, 1995). La forme rhomboédrique des nano-cristaux est favorisée par la répartition des sites de nucléation favorables, délimités par un arrangement en cellules de l'hydrogel. Quand les interfaces de ces cristaux viennent au contact les unes des autres, ils s'alignent suivant leurs faces. L'agrégation étant guidée par la minimisation d'enthalpie libre, ce sont les faces planes qui vont être favorisées devant les côtés plus anguleux. Pour obtenir un pseudo-octaèdre à partir de cristallites rhomboédriques, il faut simultanément précipiter du matériel sur la surface extérieure de l'agrégat en croissance et

agréger de nouveaux cristallites. Durant l'agrégation, une partie du gel est piégée dans l'octaèdre.

Ce scénario est attractif par sa capacité à intégrer différentes phases qui nous paraissent également importantes, et surtout il est basé sur une expérience bien contrôlée. Pour aller plus loin, je vais tenter de pousser la logique du schéma jusqu'au bout en le couplant avec notre propre scénario. Les questions dont je vais essayer de cerner des éléments de réponse sont : comment sur-saturer dans le réseau organique ? Pourquoi l'agrégat organo-minéral biogénique est-il à la fois sans forme externe et cristallographiquement continu ? Comment maintenir l'orientation d'un nano-agrégat à l'autre ?

1.1 Confinement et sur-saturation à composition de solution constante

Vers la fin des années soixante, l'école de Derjaguin débutait une série de publications proposant, d'après des résultats expérimentaux, l'apparition d'une nouvelle forme d'eau liquide, plus stable et très structurée, sur les surfaces de haute énergie (silice amorphe essentiellement), et ce jusqu'à des distances micrométriques de l'adsorbat : la saga de la "polywater" commençait (Franks, 1981). Quelques années plus tard, il était démontré que loin d'illustrer l'existence d'une nouvelle forme d'eau, ces résultats étaient dus à une altération de surface accumulant des espèces dissoutes dans le film adsorbé, lesquelles déterminaient une structuration de l'eau sur de grandes distances. L'affaire finissait en queue de poisson et la "polywater" n'était plus qu'une anecdote de la petite histoire de la science. Cependant, les expériences qui supportaient cette conclusion n'ont jamais été mises en cause, bien au contraire. C'est la conclusion d'une transition chimique de l'eau sur une surface vierge qui faisait scandale par son hétérodoxie. Or, la géochimie n'a jamais affaire à des surfaces parfaitement propres, et la présence à leur contact d'une solution adsorbée plutôt que d'un film d'eau extra pure ne surprendra personne. Du coup, les effets à longue distance observés deviennent un fait expérimental justifiant des attractions/répulsions à distance.

On rappelle que sans tenir compte de la composante électrostatique, l'interaction entre deux surfaces hydrophiles est généralement répulsive, tandis qu'elle est attractive dans le cas de deux hydrophobes, tout ça lorsqu'ils sont séparés par de l'eau ou de l'air. L'interface eau-substrat hydrophobe présente une très faible densité de matière au point que beaucoup considèrent qu'il s'agit en fait d'une couche de nano-bulles (*cf.* chapitre III). On a également vu que l'eau confinée avait des propriétés différentes de l'eau volumique, et similaires à celles d'une eau adsorbée. Dernier point à souligner, cette dernière est à l'équilibre de potentiel chimique avec l'eau capillaire, dont on sait (*cf.* chapitre II) que le potentiel chimique modifie les solubilités dans les systèmes réactionnels où elle intervient.

On est ainsi conduit à postuler que le confinement de la solution extra-cellulaire par le réseau de polymères, illustré par l'hydrogel de Grassman *et al.*, modifie les propriétés de l'eau elle-même, comme dans les phénomènes capillaires. La constante d'équilibre est alors modifiée ce qui change le degré de saturation de la solution (Q/K augmente/diminue, car K diminue/augmente). Le processus est guidé par l'attraction du réseau de polymères, due aux forces de longue distance. L'apparition des cavités délimitées par la matière organique n'est pas forcément un effet d'auto-organisation mais résulte d'une attraction hydrophobe plus ou moins aléatoire dans sa réalisation concrète, mais inévitable. Lorsque deux (pour simplifier) polymères se rapprochent sous cet effet, les propriétés de solvant de l'eau changent et aussi la saturation de la solution, et ce à composition constante. Une nucléation homogène peut alors démarrer.

1.2 Forces de surfaces et agrégation

L'agrégation granulaire est un système qui marche d'autant mieux que les surfaces sont réellement en contact les unes des autres. Dans ce cas, on peut faire un bilan d'énergie de surface. Si on admet le schéma de précipitation au sein d'une "cavité" organique, on est amené à postuler que chaque nano-cristal est entouré de matière organique. Le bilan sur les tensions de surface devrait donc intégrer la présence du substrat organique forcément piégé dans ce processus.

Je propose que les forces de surface soient également actives lors du phénomène. Ce sont des forces directionnelles qui dépendent de la face cristalline et agissent à travers une phase séparatrice. Ici, ce serait un cas assez complexe puisque l'espace entre les cristaux contient tout à la fois de l'eau, des solutés et les polymères du réseau organique. Les cristaux concernés étant petits, leur interaction peut avoir lieu sur des distances courtes, avec des champs suffisamment intenses pour déshydrater l'hydrogel. De ce fait les nano-cristaux peuvent devenir presque coalescents, n'étant plus séparés que par une infime quantité de matière organique résiduelle.

La formation des nano-agrégats peut être envisagée comme le propose Grassman *et al.*, par un équilibre entre agrégation de nano-cristaux et croissance cristalline sur les bords du nano-agrégat en formation. Je postule qu'avec des sur-saturations moins importantes que dans leur expérience, des formes externes non cristallographiques pourraient être produites en favorisant une épitaxie désorientée par rapport à l'axe général cristallographique du nano-agrégat. Enfin, l'interaction entre nano-agrégat doit être du même type qu'entre nano-cristaux, en version moins intense, donc préservant de plus grandes quantités de matière organique inter-agrégats.

1.3 Plan de travail

En-dehors d'une veille bibliographique sur ces sujets, connexes au demeurant de ceux traités au chapitre III, j'ai décidé d'approfondir ces propositions avec l'aide du microscope à force atomique (Nanoscope IIIA) dont nous disposons à Orsay. Un premier point-clé à creuser est tout à la fois le degré de généralité du nano-agrégat (appelé initialement nano-grain) et ses caractéristiques morphologiques, notamment au contact organo-minéral. A cet effet, des mesures de topographie (amplitude et phase) peuvent être utilisées. Pour mieux caractériser la partie organique, entre les agrégats par exemple, la mesure des courbes de force d'interactions pointe-surface sera effectuée. Les premiers tests que j'ai menés semblent concluants, mais certains réglages m'échappent encore. Cette même technique sera mise en oeuvre pour tester les capacités d'agrégation au travers des substrats organiques. Le principe est relativement simple. Il s'agit de coller un grain de calcite sur la pointe puis d'étudier l'interaction grain-surface, d'abord dans l'eau puis dans une solution de synthèse reproduisant au moins qualitativement les conditions épithéliales. Une fois la technique bien au point, un champ important d'investigation s'ouvre pour accumuler des données d'images et de courbes de force sur un grand nombre de cas différents, en testant notre schéma de pensée par rapport à ce flux d'information.

2. Dissolution des bio-minéraux et thermodynamique irréversible

La dissolution des carbonates est un sujet fort ancien dans la littérature cinétique (*e.g.* Morse et Arvidson, 2002). Pourtant les données publiées à pH 6 et supérieur, même loin de l'équilibre, peuvent varier de plus d'un ordre de grandeur d'une étude à l'autre. Une partie de cette différence peut être due à des différences de conditions expérimentales (force ionique, alcalinité) ou de méthodes analytiques (*e.g.* réacteur à flux imposé ou à dérive libre ; utilisation de la surface BET ou géométrique). Les indications rapportées ci-dessus me donnent des raisons de penser que la nature minérale/biominérale du matériel est également en jeu. Il convient de préciser que je ne pense pas seulement aux effets de chimie de surface ou de morphologie externe de l'échantillon, mais bien plutôt à l'inter-pénétration de minéral et de matière organique constitutive du bio-minéral. La présence de carbone ou de matière organique adsorbée modifie les processus de dissolution (Stipp 2002). On s'attend évidemment à ce que ce soit aussi le cas de la matière organique, non plus physi- ou chimisorbée, mais intrinsèquement constitutive du matériel lui-même. D'ailleurs, des cinétiques de dissolution fonction de l'espèce ont été démontrées sur des coccolithes (Takahashi-Shimase et Nakashima, 2004), ce qui pourrait avoir des conséquences diagénétiques importantes, en lien avec les reconstitutions paléo-climatiques/paléo-environnementales.

Par cette remarque, la dissolution devient un outil pour qualifier l'état bio-minéral par rapport au monde purement minéral, ou comparer différents états bio-minéraux entre eux. Une

première approche expérimentale, intégratrice, de cette dissolution est la vitesse avec laquelle elle s'effectue. La difficulté est de disposer d'un moyen fiable de comparaison entre minéral et bio-minéral, ou entre bio-minéraux. Les lois cinétiques classiques sont souvent proportionnelles à l'indice de saturation *via* des paramètres d'ajustement :

$$r = k \cdot (1 - \Omega)^n \quad (55a)$$

avec r le taux de dissolution par unité de surface ; k la constante de vitesse; Ω l'indice de saturation (Q/K) ; n un exposant empirique.

On exprime (55a) plutôt de la façon suivante :

$$\log r = n \cdot \log(1 - \Omega) + \log k \quad (55b)$$

Ainsi, à l'aide d'un diagramme log-log, n et k peuvent être déterminés expérimentalement à partir de la mesure de la concentration au cours du temps d'un élément adéquatement choisi, lorsque le minéral échantillon est mis en présence d'une solution de caractéristiques connues. La difficulté est alors de comparer des cinétiques ayant un exposant n variable, typiquement entre une calcite naturelle et une calcite biogénique. Par exemple, les données de Cubillas *et al.* (2005) les mènent à deux valeurs de n : 0.86 (aragonite minérale ; *Venus* broyées et coques, bio-minéraux aragonitiques) et 1.25 (calcite minérale). Les coquilles de moules (90% calcite, 10% aragonite) ont un comportement en dissolution qualitativement similaire à celui de la calcite, mais que (55b) ne décrit pas.

L'intérêt de la thermodynamique irréversible (TPI) est qu'elle permet d'exprimer une constante cinétique uniquement en fonction de l'affinité chimique ($A_R = -RT \ln \Omega$), c'est-à-dire de l'éloignement à l'équilibre, comme (55a) mais sans aucun paramètre d'ajustement. En fait, le point de départ est le même : il existe un lien formel entre affinité et cinétique. Plus le système réactionnel est loin de l'équilibre, plus la réaction de compensation du déséquilibre se réalise rapidement. D'autre part, lorsqu'on est à l'équilibre ($\Omega = 1$), la vitesse est nulle par définition. La difficulté bien connue est que la dépendance de la vitesse à l'affinité n'est pas régulière et dépend du type de minéral étudié (silicate/carbonate, par exemple) ou du type de réaction (dissolution/précipitation). De ce fait, des ajustements empiriques et des conditions opératoires bien définies paraissent seules susceptibles de décrire les cinétiques réactionnelles.

Massard (1982) est parti d'un autre point de vue. Le premier point-clé est la notion d'approximation d'équilibre local, équilibre qui est défini au niveau de l'interface solide-liquide. A l'échelle du contact réel entre le solide et la solution, la réaction est rapide quelle que soit par ailleurs la vitesse d'évolution du système macroscopique englobant l'interface et les phases étendues : l'interface est en quasi-équilibre. Au-delà de la couche interfaciale fortement "liée" au solide, on trouve une couche diffuse qui fait le lien avec la solution volumique loin de l'interface. Il existe donc un gradient de potentiel chimique dans cette couche de transition qui va pousser les espèces dissoutes présentes à l'interface à s'exporter. On obtient donc un processus où la réaction d'interface est active en permanence pour tenter de maintenir l'équilibre que perturbe la diffusion. L'irréversibilité est ici due aux phénomènes dissipatifs de transport interface \rightarrow solution. C'est le deuxième point-clé de cette démarche. Je relève d'ailleurs que cette vision est parfaitement compatible avec des données récentes en haute résolution de la chimie interfaciale (500 premiers nm) (Hellmann *et al.*, 2003). La cinétique du système entier repose donc sur une réaction chimique qui, elle, est au voisinage permanent de l'équilibre. Or, dans ce dernier cas, les flux de matière sont en relation linéaire des forces qui les génèrent. C'est donc de la TPI mais limitée à sa partie linéaire. Egalement, une hypothèse est l'absence de couplage entre les coefficients de diffusion des différentes espèces exportées, ce qui pour nos systèmes mono-constituants ne pose pas de problème. Le couplage quantitatif entre terme réactionnel (affinité chimique à l'interface) et terme de transport (vitesse d'export des espèces) est exprimé par une constante cinétique ($\text{mol}^2 \cdot \text{K} / \text{J} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}$). Elle dépend de la composition et de la surface du (bio)minéral, de la composition et de la vitesse de la solution, et de la température. Bien évidemment cette approche ne tient pas compte des processus mécanistiques réactionnels ni de la nature du

complexe activé : la TPI ne permet pas une approche microscopique du chemin suivi, il s'agit de thermodynamique phénoménologique.

Dans ce cas, la loi cinétique s'exprime comme suit (Massard, 1982) :

$$r = k^{\circ} \cdot R / 2 \cdot \log K / Q_L \quad (55c)$$

avec r le taux de dissolution normalisé ; k° la constante cinétique ; R la constante des gaz parfaits ; L la longueur du réacteur ; Q_L le quotient réactionnel en bout de réacteur ; K la constante d'équilibre.

Cette fois, c'est donc un diagramme semi-log qui permet d'obtenir k° (pente) et $\log K$ (pour $r = 0$). La constante cinétique est alors comparable, non seulement entre minéraux stoechiométriquement identiques mais aussi différents. Une constante différente entre une calcite naturelle et biogénique, et l'importance de cette différence en fonction de l'espèce dont est issue la coquille, sont de précieux renseignements sur la dynamique particulière à ces objets.

Un montage expérimental (Fig. 113) a été conçu par J.P. Cuif pour réaliser concrètement des expériences de dissolution en flux :



Fig. 113. Schéma de principe du réacteur en flux ouvert.

Le principe est de faire varier le flux d'eau qui traverse le réacteur, d'attendre qu'un régime stationnaire se soit établi, puis de mesurer le pH et la concentration en calcium. La composition chimique au régime stationnaire est le résultat de la réaction de dissolution au niveau de chaque grain et de l'export de matière loin de l'interface. Les phénomènes diffusifs étant indépendants de la vitesse moyenne, le bilan cinétique est en fait le même dans tous les cas, sauf qu'une plus ou moins grande vitesse va modifier le temps de réaction, donc le quotient réactionnel, et donc l'affinité chimique. On peut aisément montrer pour ce type de réaction (Massard et Desplan, 1980) :

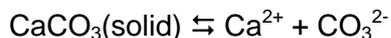
$$\Phi \cdot \Delta[Ca] = k_0 \text{ SMR} / 2 [\ln K^2 / Q_0 - \ln Q_L] \quad (55d)$$

avec Φ = flux d'eau, $\Delta[Ca] = [Ca]_L - [Ca]_0$, M = masse d'échantillon, S = surface spécifique, $k_0 = k/MS$ constante cinétique de dissolution par unité d'aire, Q_L = produit d'activité en bout de réacteur.

Au final, la fonction $\Phi \Delta[Ca] = f(\log Q)$ doit être une ligne droite et sa pente s'écrit :

$$s = - k_0 \text{ SMR} / 2$$

Réacteur et traitement ont été testés avec des expériences sur de la calcite naturelle purement minérale et différents types de bio-minéraux calcitiques (*Pinna nobilis*, bivalve ; *Corallium rubrum*, corail ; *Paracentrotus lividus*, oursin). Quel que soit le type de calcite dans le réacteur, le bilan réactionnel correspondant s'écrit :



Les mesures nécessaires pour le traitement sont :

- le quotient réactionnel Q : $Q = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$
- les espèces dissoutes: Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ et OH^-
- la loi d'électroneutralité et la conservation de la masse donne une contrainte :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

- en supposant l'équilibre entre carbonates et bicarbonates ($\log K = -10.3$, Krauskopf et Bird, 1995) : $[\text{Ca}]_{\text{TOTAL}} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot (1 + 10^{10.3} \cdot [\text{H}^+])$

Et donc : $Q = [\text{Ca}^{2+}]^2 / (1 + 10^{10.3} \cdot [\text{H}^+])$

L'optimisation du protocole est en cours, spécialement : (i) la granulométrie des grains étudiés ; (ii) le poids de minéral ; (iii) les mesures de pH dans des solutions très diluées (sonde Aquatrode) qui nécessitent un ajustement délicat.

Les résultats acquis ne permettent pas de débiter réellement l'interprétation. La relation linéaire attendue est bien retrouvée, mais les alignements ne sont pas toujours excellents (Fig. 114). D'autre part, les expériences ne sont pour l'instant pas très reproductibles.

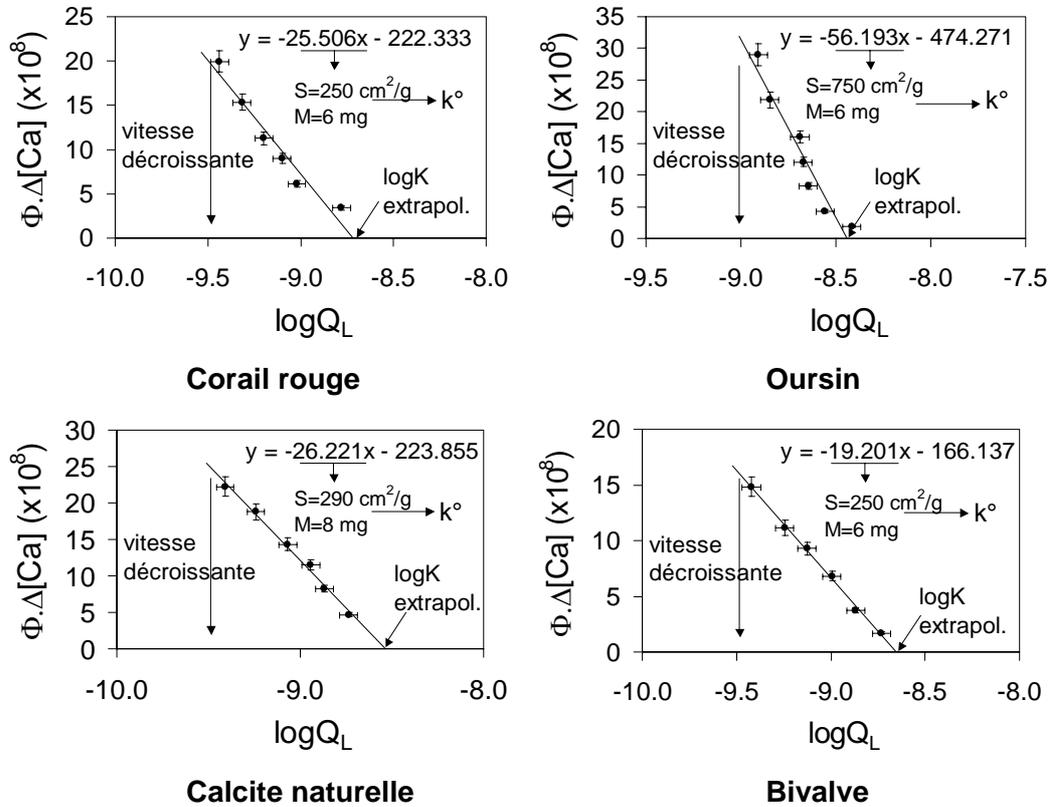


Fig. 114. Résultats expérimentaux après traitement en TPI linéaire.

Nos observations tendent à faire penser que des différences de cinétique de dissolution pourraient être bientôt établies. Notre principal critère d'interprétation réside dans la nature biochimique (sucres, protéines) et la répartition géométrique de la matière organique par rapport à la matière minérale à l'intérieur même du bio-minéral.

CONCLUSION GENERALE.

Quelques idées et réflexions gratuites en guise de perspective scientifique lointaine

J'ai choisi de structurer mon mémoire d'une façon quasi chronologique en détaillant les questions que j'ai été amené à me poser, dans l'ordre où elles se sont présentées à moi une fois le problème de l'eau capillaire un peu éclairci, la thèse finie. C'est donc une logique de parcours (on dirait aujourd'hui de "questionnement") scientifique, qui a pour inconvénient une certaine pesanteur liée à ses méandres. En termes plus synthétiques, faisons un bilan. Avoir comme objet d'étude les systèmes chimiques dans lesquels on rencontre des composés plus courbes que massifs emmène parfois fort loin de la géochimie solides-solution habituelle. Bien sûr, on revient ainsi à des notions plutôt basiques (au sens de support) et on s'éloigne des élégances des théories modernes de la cinétique d'interaction, par exemple. De plus, la diversité des concepts alors abordés favorise les chausse-trappes de l'erreur, des approximations, de la superficialité, qui font tomber dans des visions réductrices de ce qu'on prétendait mieux comprendre. J'ai essayé de les éviter tout en avançant car je pense sincèrement cet effort nécessaire pour mettre des mécanismes sur des paramètres qui, pour être pratiques, n'en sont pas moins des boîtes noires. Je citerai pour exemple le coefficient K_d si usité dans l'interaction entre solution interstitielle et solution liée, ou les notions même d'eaux stagnante et immobile dans les sols, bien comprises du point de vue hydrodynamique mais dont les bases physico-chimiques restent très schématiques. J'ai souhaité distinguer pas à pas, lentement, les lois physiques élémentaires liées à ces processus, pour mieux les unir dans une compréhension globale de la physique des milieux de surface. Mon *habitus* naturaliste n'a cessé de s'approfondir en "contemplant" la diversité des phénomènes où je croyais retrouver ces lois physiques simples que je pensais exclusives des sols. L'unité de milieu a cédé la place à l'unité de mécanismes/processus, et m'a ouvert de nouvelles voies de recherche. Je citerai celle dont l'ouverture fût la plus surprenante à bien des égards : le levier que constitue l'interaction des micro-volumes d'eau avec des quantités discrètes de matière pour participer à la réflexion très moderne, presque à la mode, sur la bio-minéralisation. Aujourd'hui, le plan de travail que je me propose de suivre, aidé des collègues et doctorants que ces aspects pourraient intéresser, est facile à tracer. Démontrer expérimentalement et sur le terrain qu'on ne saurait ignorer l'état des solutions résidantes dans les bilans de masse Zone Non Saturée - Zone Saturée, est ma première priorité. Approfondir la notion de tension de surface, ses liens avec les équilibres chimiques des solides désorganisés (qu'est-ce que la pression du solide ?), lui est forcément lié. Donner une définition géochimique du film d'adsorption, préciser quand le confinement devient géochimiquement "pesant", résumer ma deuxième piste de travail. Comprendre et proposer des mécanismes de la bio-minéralisation, quantifier leur modes d'altération est explicitement inclus dans cette recherche. Par ailleurs, le rôle de la cavitation, les liens entre pression du solide, tenseur de contraintes anisotropes et pression - solution, la généralisation de la TPI linéaire au-delà du couple zone interfaciale-zone diffuse (s'applique-t-elle, par exemple, aux systèmes zone stagnante-zone percolante), sont les mots-clés très probables de mon activité de recherche à moyen terme, que prépare essentiellement une lecture assidue de la bibliographie, ancienne et récente.

L'effort de recherche qui a été entrepris laisse encore bien des questions ouvertes et je ne prétendrais pas que le rôle de la métastabilité des liquides en milieu naturel soit établi de façon convaincante. On a malgré tout posé les bases théoriques nécessaires, envisagé soigneusement différents aspects du problème et défini quelques stratégies expérimentales et de terrain qui devraient donner des éléments de réponse dans un avenir pas trop lointain. Au demeurant, la métastabilité en milieu naturel, sur Terre, est un fait d'expérience quotidienne : "... il serait dommage que le diamant métastable se transforme spontanément en graphite stable ! Nous devons une fière chandelle à la métastabilité, puisque la quasi-totalité des molécules organiques et biologiques, en présence d'oxygène, sont métastables par rapport aux produits de la combustion" (Perrot, 1990, p. 130). La stabilité d'un assemblage minéralogique devrait conduire à la transformation de tous en le plus stable : d'un granite, il ne

devrait rester que le quartz et un peu d'argile, par exemple. L'ubiquité de la métastabilité en milieu naturel est ainsi associée à l'énergie d'activation très importante qui est nécessaire pour créer de la surface dans un solide ou un polymère organique, ou à l'action des lois biologiques : la respiration cellulaire empêche l'oxydation cellulaire autrement inévitable. Comme le dit Skripov (1974, préface) : "Real phase transitions always involve deviations of the system from the equilibrium state ; they always occur with the participation of the metastable phase." Et plus tard, il ajoute (Skripov *et al.*, 1988, p. 28) : "the more intense the process, the greater the departure from the equilibrium position which provides the necessary 'motive force' for the transformation. In this sense, metastable states are not only possible, they are unavoidable." J'espère vivement pouvoir conclure bientôt que les solutions naturelles participent également à la "métastabilité de terrain", et que les événements métastables y ont des effets qui laissent des traces dans nos archives géologiques.

La métastabilité peut être effective en milieu naturel dans des circonstances où la rapidité de la transition fige son effet sur des périodes géologiques, comme le cas (possible) de la relaxation de solubilité des sulfures. Mais c'est plus probablement une question de taille des structures et de résistance des interfaces. En ça, le concept d'isobarie-anisobarie, c'est-à-dire l'équation de Young-Laplace généralisée à n'importe quelle situation est particulièrement prometteur. Dès lors qu'une courbure est significative au regard de la taille du système étudié, l'utilisation des concepts interfaciaux se révèle utile et (probablement) efficace. Prétendre traiter la matière divisée avec les mêmes outils et le même langage que la matière continue est une ouverture tentante. On a déjà vu l'unité du schéma réactionnel de fusion/solidification que permet la distinction isobare/anisobare, malgré des observables contradictoires (augmentation et diminution du point de fusion) tous acquis dans des structures assimilables à des capillaires. On est ainsi tenté de généraliser ce mode d'approche des interactions chimiques, et de systématiquement conseiller le recours à l'échelle mésoscopique. Elle permet de travailler sur des objets moléculaires, donc d'intégrer une description assez fine des partenaires en jeu, tout en traitant leurs propriétés et le bilan de potentiel comme ceux des objets macroscopiques. La prudence conseille évidemment d'être aussi soigneux des propriétés représentatives de ces systèmes que de leur description physique. Un micro-volume de liquide courbé, un minéral sphérolitique ou dendritique, doivent être considérés aussi différents de leurs équivalents étendus, souvent synthétiques, que s'ils avaient une autre formule chimique. La mise au point de procédés de calculs fiables et cohérents, même s'ils doivent être basés sur des approches empiriques, est un souci permanent dans ce cadre. La qualité des bases de données, de leur auto-cohérence, est tout aussi essentielle. Au final, on pourrait dire que l'exercice intellectuel consiste juste à descendre un peu dans la physique du système (je veux dire dans la représentation concrète qu'on en a) en conservant une approche homogène au langage commun (des géochimistes, s'entend), mais qui soit en phase avec la résolution proposée. On ne prétend pas faire de la physique plus réaliste que les autres, les calculs sont faits sur des systèmes modèles, analogues plus ou moins lointains de la complexité du terrain. Sous cet angle, on est comme les physiciens, et contrairement aux vrais naturalistes de terrain, aux observateurs, toujours dans un "espace des phases", c'est-à-dire dans une espèce de généralisation (d'idéalisation) du réel et non plus dans la description individuelle, personnalisée de l'objet dont on veut parler. Ce qu'on perd en relation personnelle, on le gagne en degré de généralisation et en hauteur de vue ... à condition que le passage réel-modèle se fasse par une extrapolation qui débarrasse les caractères trop locaux mais qui reste continue, c'est-à-dire qu'il y ait une vraie analogie, un vrai lien : les géologues n'ont pas d'espace réciproque ! Du coup, les objets intellectuels étudiés restent d'une redoutable complexité, non pas tellement par la complication des phénomènes qui s'y passent mais plutôt par les interactions multiples de processus/phénomènes simples. En ce sens, les sciences physiques naturelles sont loin de la précision des sciences physiques de la matière. Néanmoins, petit à petit, en comprenant toujours mieux les interactions possibles, on affine notre regard sur notre environnement, et j'ai plaisir à imaginer qu'un jour, la métastabilité puisse être une pièce de ces puzzles gigantesques. A titre exploratoire, j'ai indiqué les conséquences possibles de l'augmentation

de solubilité des gaz dans l'eau capillaire des zones non saturées présentes des pôles aux tropiques, ou piégée dans des inclusions de la glace où aujourd'hui les collègues paléoclimatologues cherchent soigneusement à caler les modèles d'évolution du climat. Ceci dit, l'objectif de tous ces efforts est bien de réaliser la succession suivante : qualité des mécanismes = fiabilité de notre compréhension des archives = validité des prédictions. Et prévoir le réel, c'est comme avoir un enfant : ça fait peur mais c'est magique !

Mais au-delà de ces résultats attendus et mûris longuement, la place centrale de l'eau en milieu naturel permet de nouer des collaborations inattendues et de mener des études "transversales" aux disciplines traditionnelles, mais aussi aux méthodes d'approche. Dans l'étude de l'état métastable, on est amené à mettre en oeuvre ou plus exactement à collaborer avec des physiciens de grands instruments étonnamment puissants et résolutifs. Et la créativité des collègues, maîtres de ces appareils, est un aiguillon à se poser plus de questions et à chercher plus de réponses. J. Teixeira m'a laissé entrevoir comment on pourrait faire des mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons par l'eau occluse dans des inclusions fluides, nous donnant accès directement à la dynamique du réseau intermoléculaire d'un liquide métastable ! Les études faites sur les transitions de phase rapides (cavitation) a permis d'ouvrir le débat sur la fragmentation, où de surcroît un(des) effet(s) métastable(s) n'est(ne sont) pas exclu(s). Ce sont simultanément les effets de solubilité des gaz, de cavitation hétérogène, de discontinuité du fluide et des ondes acoustiques associées qui se sont révélés utiles pour la réflexion et qui le seront peut-être pour (un peu) mieux comprendre le phénomène. L'écoulement d'un fluide capillaire offre de nombreuses possibilités (certaines inattendues) quand on envisage le déplacement d'un intrant en zone non saturée. Le rôle des tensions de surface y est prépondérant, mais elles le sont tout autant quand on s'intéresse au déplacement des fluides crustaux. La réactivité chimique des surfaces courbes oblige à regarder la réaction à l'échelle de l'interface. C'est un point focal du travail de nombreux physico-chimistes des matériaux, et leur travail apporte une multitude d'informations utiles (et de questions ...) pour l'altération minérale. Un sujet de plus en plus couru en mesures physiques et où les géologues investiguent aussi est le rôle de l'eau adsorbée/confinée, eau "hétérodoxe" qui n'obéit pas à l'équation d'état. L'échelle élémentaire du phénomène d'altération solide-solution nous fait aussi découvrir la diversité des solides naturels quand on les regarde de près. La structure des bio-matériaux a été une immense ouverture, où de surcroît j'ai pu retrouver le rôle potentiel de l'eau confinée, cette fois en lien avec l'interaction eau-polymères biologiques. Les sciences naturelles par la diversité des phénomènes qu'elles étudient, l'eau par la place centrale qu'elle y occupe, permettent d'ouvrir des champs immenses et passionnants d'inter-disciplinarité.

On est ainsi amené à considérer les hétérogénéités de composition de nos solutions et solides, ou de taille de pores au sein d'un réseau poral donné. On est aussi conduit à envisager l'hétérogénéité de l'état physique d'une même substance dans un milieu, soit par persistance métastable localisée, soit du fait de conditions physico-chimiques locales particulières. L'exemple le plus significatif est celui du couplage entre eau stagnante, résidante, et eau de percolation, voyageur de passage, dans les sols. Il faut prendre conscience de l'état souvent discontinu de nos milieux, non pas seulement en paroles mais pratiquement car il modifie leurs capacités. Par exemple, la discontinuité d'une solution aqueuse dispersée en micro-volumes favorise son passage vers un état métastable, donnant lieu à de nouvelles propriétés (solubilité), mais aussi à des transitions brutales (explosivité des geysers, fragmentation du magma). Lorsque les effets de surface modifient la structure, l'eau ainsi contrainte acquiert de nouvelles potentialités ("hard water" et séismes). Mais on peut pousser plus loin et désigner le couplage potentiel entre interfaces : quelle est la durée de vie d'un système multi-interfaces planes/courbes ? Certaines formes de silice ne sont pas stables dans les sols en présence d'eau, pourtant elles sont décrites dans de vieux sols de plusieurs millions d'années. L'opale de Yucca Mountain préfère une croissance sur de la calcite en pointe d'épée que sur de la tridymite massive. Une attention particulière devrait être portée dans nos objets, aux courbures, relations d'interfaces, tailles. La courbure de son interface

n'est-elle pas un moyen pour un solide de taille donnée de modifier son enthalpie libre et donc sa réactivité avec l'environnement ?

Les outils sont ceux de la thermodynamique macroscopique à l'équilibre et donc on travaille avec les diagrammes de phases classiques, augmentés néanmoins par l'intégration des domaines métastables et des énergies de surface. A l'échelle de l'interface, on a vu que la diffusion rendait, à ces échelles, les phénomènes irréversibles. L'examen de la thermodynamique des processus irréversibles dans sa partie linéaire augmente les degrés de liberté du calcul et permet d'approcher intrinsèquement le couplage transfert-réactif. De plus, au moins dans le cas de systèmes dominés par un minéral particulier, la cinétique déduite de cette approche est complètement calée sur le bilan de masse et d'énergie, donc est à la fois quantitative et comparable entre systèmes/conditions différents. Les lois cinétiques empiriques ont l'avantage d'intégrer des niveaux de description très avancés des mécanismes propres de la réaction étudiée (le chemin suivi !), sont elles aussi proportionnelles à l'indice de saturation, mais *via* des expressions spécifiques à un système réactionnel, et (souvent) à une gamme de conditions physico-chimiques. Au-delà de ce débat cinétique-TPI où je manque encore de repères, il me paraît intéressant d'approfondir un outil qui lie intrinsèquement, quantitativement et définitivement, une vitesse de transfert et une réaction. Le couplage est tellement affiné qu'on peut légitimement se demander si (et comment) on pourrait étendre cette approche jusqu'à la description d'un système multi-composé et complètement ouvert. Pourtant, il me semble que "ça vaut le coup" d'essayer. Finalement, la métastabilité est aussi maintenue en milieu naturel à cause des cycles des éléments entre les réservoirs géochimiques qui échangent de la matière sur des échelles de temps considérables et ainsi laissent en place des gradients propices à l'entretien même de ces cycles. La métastabilité statique qui nous a occupés, c'est-à-dire une métastabilité des phases les unes vis-à-vis des autres au sein d'un même système, est une affaire d'élasticité d'interfaces, de contraintes physico-chimiques, de tension, de traction localisées. Elle pourrait être complétée par l'écart à l'équilibre que maintient le mouvement, une espèce de métastabilité dynamique, où l'apport de matière au système perturbe son approche à l'équilibre tandis que ce qui sort emporte forcément quelque chose des caractéristiques, des propriétés d'un système qui n'est ainsi jamais le même.

La question de l'utilité de la recherche est très souvent posée, et plus encore ces derniers temps avec les divers mouvements de chercheurs. Cette vraie question se transforme souvent en un énoncé abâtardi consistant à chercher le degré de valorisation industrielle/commerciale de nos recherches académiques. Ceux qui s'en sentent loin ont un argumentaire bien affûté sur le lien lointain entre développement des connaissances fondamentales et valorisation dans le long terme. Mais la question de l'utilité sociale se pose moins pour moi dans l'espace des profits que dans les rapports de l'homme et de son milieu. "Nous ne sommes pas héritiers d'un environnement mais débiteur de celui qu'on va donner à nos enfants" disait (à peu près) quelqu'un dont j'ai oublié le nom. Dans cette réflexion de filiation valorisant notre position de chaïnon, l'utilité de travaux sur des domaines aussi anecdotiques que les états métastables de l'eau réside principalement dans la capacité à interroger la communauté sur les limites de la connaissance actuelle, qui sert de base pourtant à des choix de long terme, des choix de société. L'expert scientifique s'honorerait de reconnaître plus souvent ses espaces d'ignorance et ne pas affecter de valider des décisions dont les échelles de temps font interagir des processus qu'il ne connaît pas tous, et dont les interactions forcément lui échappent. Les mots assez durs d'Hannah Arendt sont très actuels : "S'il s'avérait que le savoir (au sens moderne de savoir-faire) et la pensée se sont séparés pour de bon, nous serions bien alors les jouets et les esclaves non pas tant de nos machines que de nos connaissances pratiques..." (*Condition de l'homme moderne*, prologue, 1958). La bonne question est de savoir si nos connaissances sont un tremplin pour penser globalement le monde et la société ou juste un exercice de style réduit aux connaissances dans telle (micro) partie du champ scientifique. Pour ne citer que cela, le stockage de déchets nucléaires en milieu argileux fait l'objet de savantes modélisations qui ne peuvent pourtant intégrer qu'une part restreinte (et ce degré de méconnaissance est en fait difficile à définir) des

processus à l'oeuvre et ne les fait même pas tous interagir. La proximité des surfaces argileuses, le rôle exact du champ coulombien radial des cations interfoliaires, l'exclusion anionique, la diffusion simplement dans ces milieux, sont loin d'être tous intégrés d'une façon claire, sans même parler de leurs interactions réciproques. Il ne s'agit pas de stigmatiser l'incapacité des chercheurs à proposer des descriptions réalistes et stables du milieu naturel, mais plutôt de se demander si, au vu des limites qu'ils connaissent bien à l'expertise qui sert de base à des décisions politiques de très long terme, leur rôle ne serait pas aussi de participer au débat de société sur la chaîne complète qui lie (par exemple, et pour être polémique, ce n'est qu'un exemple) le confort de l'électricité à la dégradation du milieu et à son agressivité sur l'homme. Le débat sur la modernité s'arrête souvent à la querelle des Anciens et des Modernes, entre tenants d'un passé édénique, rêveurs nostalgiques et arriérés, et partisans d'un futur progressiste, informés et audacieux. La voix de la recherche scientifique est étrangement vacante dans ce débat, et les chercheurs pudiquement apolitiques là où pourtant la société civile pourrait les écouter.

“Life itself is a school, and Nature always a fresh study”

Hugh Miller, polémiste et naturaliste écossais, 1802-1856.

In *My Schools and Schoolmasters* (B & W Publishing, 1993, p. 536)

Références citées au fil du texte

- Acker J.P., Elliott J.A.W. et McGann L.E. (2001) Intercellular Ice Propagation: Experimental Evidence for Ice Growth through Membrane Pores. *Biophys. J.* 81(3), 1389-1397.
- Adams P.J., Seinfeld J.H., Koch D., Mickley L. et Jacob D. (2001) General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulfate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system. *J. Geophys. Res.* 106(D1), 1097-1111.
- Adamson A.W. et Gast A.P. (1997) *Physical chemistry of surfaces*. J. Wiley & Sons, New York, 6th ed., 808p.
- Adamson A.W. et Zebib A. (1980) Transition region between an infinite plane meniscus and an adsorbed film. *J. Phys. Chem.* 84, 2619-2623.
- Adolphs J. et Setzer M.J. (1996a) A model to describe adsorption isotherms. *J. Colloid Interf. Sci.* 180, 70-76.
- Adolphs J. et Setzer M.J. (1996b) Energetic classification of adsorption isotherms. *J. Colloid Interf. Sci.* 184, 443-448.
- Ajayan P.M. et Marks L.D. (1988) Quasimelting and phases of small particles. *Phys. rev. Lett.* 60(7), 585-587.
- Al Abadleh H.A. et Grassian V.H. (2003) FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces. *Langmuir* 19, 341-347.
- Alcaniz-Monge J., Linares-Solano A. et Rand B. (2002) Mechanism of adsorption of water in carbon micropores as revealed by a study of activated carbon fibers. *J. Phys. Chem. B* 106, 3209-3216.
- Alcantar N., Israelachvili J.N. et Boles J. (2003) Forces and ionic transport between mica surfaces: implications to pressure solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(7), 1289-1304.
- Alexander G.B. (1957) The effect of particle size on the solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.* 61, 1563-1564.
- Alvarenga A.D., Grimsditch M. et Bodnar R.J. (1993) Elastic properties of water under negative pressures. *J. Chem. Phys.* 98(11), 8392-8396.
- Andraski B. (1997) Soil-water movement under natural-site and waste-site conditions: A multiple-year study in the Mojave Desert, Nevada. *Water Resour. Res.* 33, 1901-1916.
- Angell C.A. (1982) Les anomalies de l'eau. *La Recherche* 13(133), 584-593.
- Apfel R.E. (1972) Water superheated to 279.5°C at atmospheric pressure. *Nature Phys. Sci.* 238(82), 63-64.
- Aranovich L.Y., Shmulovich K.I. et Fed'kin V.V. (1987) The H₂O and CO₂ regime in regional metamorphism. *Inter. Geol. Review* 29, 1379-1401.
- Arnold M (1986) A propos des inclusions fluides monophasées dites métastables à température ambiante. *C. R. Acad. Sci.* 303, Ser. II, 459-461.
- Arsic J., Kaminski D., Poodt, P. et Vlieg E. (2004a) Liquid ordering at the brushite-{010}-water interface. *Phys. Rev. B* 69, art. 245406.
- Arsic J., Kaminski D., Radenovic N., Poodt, P., Graswinckel W.S., Cuppen H.M. et Vlieg E. (2004b) Thickness-dependent ordering of water layers at the NaCl(100) surface. *J. Chem. Phys.* 120(20), 9720-9724.
- Asay D.B. et Kim S.H. (2005) Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature. *J. Phys. Chem. B* 109, 16760-16763.
- Askenasy E. (1895) Ueber das Saftsteigen. *Verhandl. Naturhist.-Med. Ver. Heidelberg* 5, 325-345.
- Attard P. (2003) Nanobubbles and the hydrophobic attraction. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 104, 75-91.
- Aucher M. (1985) La cavitation. *La Recherche* 16, 864-8872.
- Azcue J.M., Cheam V. et Lechner J. (1997) Effects of centrifugation speed on measurements of thalium in sediment pore water. *Int. Environ. Analytic. Chem* 66, 61-70.
- Babak V.G. (1998) Thermodynamics of plane-parallel liquid films. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects* 142, 135-153.
- Banfield J.F., Welch S.A., Zhang H., Ebert T.T. et Penn R.L. (2000) Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science* 289, 751-754.
- Barker J.A. et Henderson D. (1976) What is "liquid"? Understanding the states of matter. *Rev. Mod. Phys.* 48(4), 587-671.
- Baronnet A., Vielzeuf D., Grauby O. et Garrabou J. (2006) Hierarchical organization of calcite in the skeleton of red coral (*Corallium rubrum*). *Soc. Fr. Minéral. Cristall., Réunion "Biomineralisation 2006"*. Nancy, 4-5 Juillet 2006.
- Bellissent-Funel M.-C. (1998) Is there a liquid-liquid phase transition in supercooled water? *Europhys. Lett.* 42(2), 161-166.

- Belonoskho A.B., Ahuja R. et Johansson B. (2000) Mechanism for the κ -Al₂O₃ transition and the stability of κ -Al₂O₃ under volume expansion. *Phys. Rev. B* 61(5), 3131-3134.
- Belonozhko A.B. et Shmulovich K.I. (1987) A molecular dynamic study of a dense fluid in micropores. *Geochem. Intern.* 24(6), 1-12.
- Ben Clennell M., Hovland M., Booth J.S., Henry P. et Winters W.J. (1999) Formation of natural gas hydrates in marine sediments. 1. Conceptual model of gas hydrates growth conditioned by host sediment properties. *J. Geophys. Res.* 104(B10), 22985-23003.
- Benavente D., Garcia del Cura M.A., Garcia-Guinea J., Sanchez-Moral S. et Ordonez S. (2004) Role of pore structure in salt crystallization in unsaturated porous stone. *J. Cryst. Growth* 260, 532-544.
- Benesi A.J., Grutzeck M.W., O'Hare B. et Phair J.W. (2004) Room temperature solid surface water with tetrahedral jumps of ²H nuclei detected in ²H₂O-hydrated porous silicates. *J. Phys. Chem. B* 108, 17793-17790.
- Bennema P. (1996) On the crystallographic and statistical mechanical foundations of the forty-year old Hartman-Perdok theory. *J. Crystal Growth* 166, 17-28.
- Bennema P. et Söhnle O. (1990) Interfacial surface tension for crystallization and precipitation from aqueous solutions. *J. Crystal Growth* 102, 547-556.
- Berezin G.I. (1998) The spinodal and the surface tension of liquids. *Russ. J. Phys. Chem.* 72(4), 663-664.
- Bico J. (2000) *Mécanismes d'imprégnation: surfaces texturées, bigouttes, poreux*. Thèse Doctorat, Paris VI, 243 p. Disponible à : <http://www.pmmh.espci.fr/~jbico/thesis.pdf>.
- Bigeleisen J. (1963) Quantum Effects in Liquid Hydrogen. *J. Chem. Phys.* 39, 769-777.
- Bokern D.G., Ducker W.A.C., Hunter K.A. et Mcrath K.M. (2002) Surface imaging of a natural mineral surface using scanning-probe microscopy. *J. Cryst. Growth* 246, 139-149.
- Bons P.D. et Montenari M. (2005) The formation of antitaxial calcite veins with well-developed fibres, Oppaminda Creek, South Australia. *J. Struct. Geol.* 27, 231-248.
- Born M. (1920) Volumen und hydrationswärme der ionen. *Z. Phys.* 1(1), 45-48.
- Brill R. et Tippe A. (1967) Gitterparameter von eis I bei tiefen temperaturen. *Acta Crystall.* 27, 343-345.
- Brown Jr G.E., Henrich V.E., Casey W.H., Clark D.L., Eggleston C., Felmy A., Goodman D.W., Grätzel M., Maciel G., McCarthy M.I., Nealon K.H., Sverjensky D.A., Toney M.F. et Zachara J.M. (1999) Metal oxides surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chem. Rev.* 99, 77-174.
- Bruand A. et Prost R. (1987) Effect of water content on the fabric of a soil material: an experimental approach. *J. Soil Sci.* 38, 461-472.
- Brun M., Lallemand A., Quinson J.F. et Eyraud C. (1977) A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : the thermoporometry. *Thermochim. Acta* 21, 59-88.
- Buckingham E. (1907) Studies on the movement of soil moisture. US Depart. Agricult., Bur. Soils, Bull. 38, 1-61.
- Cabrera Sanfelix P., Holloway S., Kolasinski K.W. et Darling G.R. (2003) The structure of water on the (0001) surface of graphite. *Surf. Sci.* 532-535, 166-172.
- Campbell G.S. et Shiozawa S. (1992) Prediction of hydraulic properties of soils using particle-size distribution and bulk density data. In *Indirect methods for estimating the hydraulic properties of unsaturated soils* (M.Th. van Genuchten, F.J. Leij et L.J. Lund Eds). University of California, Riverside, CA. 317-328.
- Cantrell W. et Ewing G.E. (2002) Attenuated (but not total) internal reflection FT-IR spectroscopy of thin films. *Appl. Spectrosc.* 56(5), 665-669.
- Cantrell W., McCrory C. et Ewing G.E. (2002) Nucleated deliquescence of salt. *J. Chem. Phys.* 116(5), 2116-2120.
- Caupin F. (2005) Liquid-vapor interface, cavitation, and the phase diagram of water. *Phys. Rev. E* 71, article 051605.
- Chandavarkar S., Geertman R.M. et de Jeu W.H. (1992) Observation of a prewetting transition during surface melting of caprolactam. *Phys. Rev. Lett.* 69(16), 2384-237.
- Christenson H.K. (1985) Capillary condensation in systems of immiscible liquids. *J. Colloid Interf. Sci.* 104, 234-249.
- Churaev N.V. (1995) Contact angles and surface forces. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 58, 87-118.
- Churaev N.V. et Derjaguin B.V. (1985) Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films. *J. Colloid Interf. Sci.* 103(2), 542-553.
- Churaev N.V., Setzer M.J. et Adolphs J. (1998) Influence of surface wettability on adsorption isotherms of water vapor. *J. Colloid Interf. Sci.* 197, 327-333.
- Cini R., Loglio G. et Ficalbi A. (1972) Temperature dependence of the surface tension of water by the

- equilibrium ring method. *J. Colloid Interf. Sci.* 41(2), 287-297.
- Cochard H. (2005) La circulation de l'eau dans l'arbre : contraintes biophysiques et fonctionnelles. Conférence invitée, Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Physique Statistique, Décembre 2005. Hervé a mis en ligne sur son site web le diaporama de cette conférence (<http://herve.cochard.free.fr/talks.htm>).
- Cody R.D. (1991) Organo-crystalline interactions in evaporite systems: the effects of crystallization inhibition. *J. Sedim. Petrol.* 61(5), 704-718.
- Creameens D.L., Darmody R.G. et Jansen I.J. (1989) Etch-pit size and shape distribution on orthoclase and pyriboles associated with soil depth and drainage in loess soils. In "6th Water-Rock Interaction" (D.L. Miles ed.), Balkema, 171-175.
- Cruziat P. et Tyree M.T. (1990) La montée de la sève dans les arbres. *La Recherche* 21, 406-414.
- Crupi V., Majolino D., Migliardo P. et Venuti V. (2005) Dynamical properties of liquids in restricted geometries. *J. Mol. Liq.* 117, 165-171.
- Crupi V., Majolino D., Migliardo P., Venuti V. et Bellissent-Funel M.-C. (2003) Structure and dynamics of water confined in a nanoporous sol-gel silica glass. *Mol. Phys.* 101(22), 3323-3333.
- Cubillas P., Köhler S., Prieto M., Chairat C. et Oelkers E.H. (2005) Experimental determination of the dissolution rates of calcite, aragonite, and bivalves. *Chem. Geol.* 216, 59-77.
- Cuif J.P. et Dauphin Y. (2005) The environment recording unit in coral skeletons - a synthesis of structural and chemical evidences for a biochemically driven stepping-growth process in fibres. *Biogeosciences* 2, 61-73.
- Cuif J.P., Denis A. et Gaspard D. (1981) Recherche d'une méthode d'analyse ultrastructurale des tests carbonatés d'invertébrés. *Bul. Soc. Geol. Fr.* 9(28), 525-5434.
- Curie P. (1885) Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs différentes faces. *Bull. Soc. minéral. Fr.* 8, 145-150
- Dahlgren R. A., Percival H.J. et Parfitt R. L. (1997) Carbon Dioxide Degassing Effects on Soil Solutions Collected by Centrifugation. *Soil Science* 162(9), 648-655.
- Dandurand J.L., Mizele J., Schott J., Bourgeat F., Valles V. et Tardy Y. (1982) Premiers résultats sur la solubilité de la silice amorphe dans les pores de petite taille. Variation du coefficient d'activité de la silice en fonction de l'activité de l'eau. *Sci. Géol. Bull.* 35, 71-79.
- Danielewicz-Ferchmin I. (1990) The ion hydration shell: electrostatic and thermodynamic approach. *J. Phys. Chem.* 94, 4335-4337.
- Danielewicz-Ferchmin I. (1995) Phase diagram of hydration shells in ionic solutions. *J. Phys. Chem.* 99, 5658-5665.
- Danielewicz-Ferchmin I. et Ferchmin A.R. (1998) Mass density in hydration shells of ions. *Physica B* 245, 34-44.
- Dayton J. (1739) An experience to prove, that water, when agitated by fire, is infinitely more elastic than air in the same circumstances. *Phil. Trans.* 41(1), 162-166.
- de Boer R.B. (1977) On the thermodynamics of pressure solution - interaction between chemical and mechanical forces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 249-256.
- de Gennes P.-G. (1985) Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.* 57(3), 827-863.
- de Meer S., Spiers C.J. et Nakashima S. (2005) Structure and diffusive properties of fluid-filled grain boundaries: An in-situ study using infrared (micro) spectroscopy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 232, 403-414.
- Debenedetti P.G. (1996) *Metastable liquids. Concepts and principles*. Princeton University Press, Princeton, 411 p.
- Debenedetti P.G. et D'Antonio M.C. (1986a) On the nature of the tensile instability in metastable liquids and its relationship to density anomalies. *J. Chem. Phys.* 84(6), 3339-3345.
- Debenedetti P.G. et D'Antonio M.C. (1986b) On the entropy changes and fluctuations occurring near a tensile instability. *J. Chem. Phys.* 85(7), 4005-4010.
- Debenedetti P.G., Atakan M.M. et Speedy R.J. (1996) Comment on "Entropy catastrophe and configurational entropies in supercooled and superheated regimes" [*J. Chem. Phys.* 101, 7037 (1994)]. *J. Chem. Phys.* 104(13), 5349-5350.
- Defay R. et Prigogine I. (1951) *Tension superficielle et adsorption*. Desoer, Liège, 295 p.
- Defay R., Prigogine I. et Bellemans A. (1966) *Surface tension and adsorption*. Longmans, Green & Co, London, 432 p.
- Derjaguin B.V. (1940) Teoriya kapillyarnoj kondensatsii i drugikh kapillyarnykh yavlenij s uchetom rasklinivayuschego dejstviya polimolekulyarnykh zhidkih plenok. *Zh. Fiz. Khim.* 14(2), 137-147. Sa traduction anglaise a été publiée en 1992 : A theory of capillary condensation in the pores of sorbents and of other capillary phenomena taking into account the disjoining action of polymolecular liquid films. *Prog. Surf. Sci.* 40, 46-61.

- Derjaguin B.V. (1955) Definition of the concept and magnitude of the disjoining pressure and its role in the static and kinetics of thin layers of liquids. *Colloid J.* 17, 191-197.
- Derjaguin B.V. (1987) Modern state of the investigation of long-range surface forces. *Langmuir* 3(5), 601-606.
- Derjaguin B.V. et Churaev N.V. (1976) Polymolecular adsorption and capillary condensation in narrow slit pores. *J. Colloid Interf. Sci.* 54(2), 157-175.
- Derjaguin B.V. et Churaev N.V. (1978) On the question of determining the concept of disjoining pressure and its role in the equilibrium and flow of thin films. *J. Colloid Interf. Sci.* 66, 3, 389-398.
- Derjaguin B.V. et Shcherbakov L.M. (1961) Effect of surface forces on phase equilibria of polymolecular layers and on contact angle. *Colloid J.* 23, 33-43.
- Derjaguin B.V., Churaev N.V. et Muller V.M. (1987) *Surface forces*. Consult. Bureau, Plenum Pub. Co., New York, 439 p.
- Dixon H.H. et Joly J. (1894) On the ascent of sap. *Ann. Botany London* 8, 468-470.
- Djikaev Y.S., Bowles R., Reiss H., Hämeri K., Laaksonen A. et Väkevää M. (2001) Theory of size dependent deliquescence of nanoparticles: relation to heterogeneous nucleation and comparison with experiments. *J. Phys. Chem. B* 105, 7708-7722.
- Döppenschmidt A. et Butt H.-J. (2000) Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir* 16, 6709-6714.
- Dore J. (2000) Structural studies of water in confined geometries by neutron diffraction. *Chem. Phys.* 258, 327-347.
- Dore J. (2000) Structural studies of water in confined geometry by neutron diffraction. *Chem. Phys.* 258, 327-347.
- Dore J., Webber B., Hartl M., Behrens P. et Hansen T. (2002) Neutron diffraction studies of structural phase transformations for water-ice in confined geometries. *Physica A* 314, 501-507.
- Doshi D.A., Watkins E.B., Israelachvili J.N. et Majewski J. (2005) Reduced water density at hydrophobic surfaces: effect of dissolved gases. *PNAS* 102(27), 9458-9462.
- Dzyaloshinskii I.E., Lifshitz E.M. et Pitaevskii L.P. (1961) The general theory of van der Waals forces. *Adv. Phys.* 10(38), 165-209.
- Edelfsen N.E. et Anderson A.B. (1943) Thermodynamics of soil moisture. *Hilgardia* 15(2), 31-298.
- Edmunds W.M. et Bath A.H. (1976) Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters. *Env. Sci. Technol.* 10(5), 467-472.
- Eisenberg D. et Kauzmann W. (1969) *The structure and properties of water*. Clarendon Press, Oxford, 296 p.
- Eng P.J., Trainor T.P., Brown G.E. Jr, Waychunas G.A., Newville M. Sutton S.R. et Rivers M.L. (2000) Structure of the hydrated α -Al₂O₃ (0001) surface. *Science* 288, 1029-1032.
- Enüstün B.V. et Turkevich J. (1960) Solubility of fine particles of strontium sulfate. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4502-4509.
- Etzler F.M. (1988) Enhancement of hydrogen bonding in vicinal water: heat capacity of water and deuterium oxide in silica pores. *Langmuir* 4, 876-883.
- Everett D.H. (1961) The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Trans. Far. Soc.* 57, 1541-1551.
- Famin V. et Nakashima S. (2005) Hydrothermal fluid venting along a seismogenic detachment fault in the Moresby rift (Woodlark basin, Papua New Guinea). *Geochem. Geophys. Geosystems* 6, article Q12003, doi: 10.1029/2005GC001112.
- Famin V., Nakashima S., Jolivet L. et Philippot P. (2004) Mobility of metamorphic fluids inferred from infrared microspectroscopy on natural fluid inclusions: the example of Tinos Island, Greece. *Contrib. Miner. Petrol.* 146(6), 736-749.
- Faraday M. (1860) Note on regelation. *Proc. Roy. Soc.* 10, 440-450.
- Faraone A., Liu L., Mou C.-Y., Shih P.-C., Brown C., Copley J.R.D., Dimeo R.M. et Chen S.-H. (2003) Dynamics of supercooled water in mesoporous silica matrix MCM-48-S. *Eur. Phys. J. E* 12, S59-S62.
- Fenter P., Cheng L., Rihs S., Machesky M., Bedzyk M.J. et Sturchio N.C. (2000) Electrical double-layer structure at the rutile-water interface as observed *in situ* with small-period X-ray standing waves. *J. Colloid Interf. Sci.* 225, 154-165.
- Fernandez D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W., Levelt-Sengers J.M.H. et Williams R.C. (1997) A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K and pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Hückel coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1125-1169.
- Ferrier A. (1966) Influence de l'état de division de la goëthite et de l'oxyde ferrique sur leurs chaleurs de réaction. *Rev. Chim. Minér.* 3, 587-615.

- Fisher L.R. (1982) Forces due to capillary-condensed liquids: limits of calculations from thermodynamics. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 16, 117-125.
- Fisher L.R. et Israelachvili J.N. (1980) Determination of the capillary pressure in menisci of molecular dimensions. *Chem Phys. Lett.* 76, 325-328.
- Floquet N., Coulomb J.P., Dufau N. et Andre G. (2004b) Structural and dynamics of confined water in AlPO₄-5 zeolite. *J. Phys. Chem. B* 108, 13107-13115.
- Floquet N., Coulomb J.P., Dufau N., Andre G. et Kahn R. (2004a) Structural and dynamic properties of confined water in nanometric model porous materials ($8 \text{ \AA} \leq \varnothing \leq 40 \text{ \AA}$). *Physica B* 350, 265-269.
- Foster M.C. et Ewing G.E. (2000) Adsorption of water on the NaCl(001) surface. II. An infrared study at ambient temperatures. *J. Chem. Phys.* 112(15), 6817-6826.
- Frank H.S. et Wen W.-Y. (1957) III. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discuss. Far. Soc.* 24, 133-140.
- Franks F. (1981) *Polywater*. MIT Press, Cambridge (MA, USA), 224 p.
- Freundlich H. (1909) *Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete*. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 591 p. Voir spécialement la p. 144.
- Gao C. (1997) Theory of menisci and its application. *Appl. Phys. Lett.* 71, 1801-1803.
- Georgeiev M., Goutev N., Nickolov Z.S., Ramsden J.J. et Georgiev G. (2002) Thermodynamic parameters of water calculated from its infrared OH stretching spectrum. *Phil. Mag. B* 82(17), 1795-1807.
- Gibbs J.W. (1928) *Collected works. Vol. I: Thermodynamics*. Longmans, Green & Co, London, 461 p. Voir spécialement les parties sur : les méthodes graphiques en thermodynamique des fluides (p. 1-32), les critères de stabilité et d'équilibre (p.56-62) et la capillarité (219-313).
- Glasser L. (2002) Equation of state and phase diagrams. *J. Chem. Ed.* 79(7), 874-876.
- Gow A.J. et Williamson T.C. (1972) Linear compressibility of ice. *J. Geophys. Res.* 77(32), 6348-6352.
- Grassmann O., Neder R.B., Putnis A. et Löhmann P. (2003) Biomimetic control of crystal assembly by growth in an organic hydrogel network. *Am. Mineral.* 88, 647-652.
- Gray J.M., Bienfait M., Coulomb J.P., Suzanne J., Blank H. et Convert P. (1989) Surface premelting of thin films of methane. *Physica B* 156-157, 273-275.
- Gray W.G. et Hassanizadeh S.M. (1989) Averaging theorems and averaged equations for transport of interface properties in multiphase systems. *Int. J. Multiphase Flow* 15, 81-95.
- Gray W.G. et Hassanizadeh S.M. (1991) Unsaturated flow theory including interfacial phenomena. *Water resour. Res.* 27(8), 1855-1863.
- Haar L., Gallagher J. et Kell G.S. (1984) *NBS / NRC steam tables. Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units*. Hemisphere Pub, Washington, 320p.
- Hagymassy J., Brunauer S. et Mikhail R.S. (1969) Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curves of water vapor. *J. Colloid Interf. Sci.* 29(3), 485-491.
- Hall C.M., Castro M.C., Lohmann K.C. et Ma L. (2005) Noble gases and stable isotopes in a shallow aquifer in southern Michigan: Implications for noble gas paleotemperature reconstructions for cool climates. *Geophys. Res. Lett.* 32(18), article L18404.
- Hareng M. et Leblond J. (1980) Brillouin scattering in superheated water. *J. Chem. Phys.* 73(2), 622-625.
- Harrington S., Zhang R., Poole P.H., Sciortino F. et Stanley H.E. (1997) Liquid-liquid transitions in water: evidences from simulations. *Phys. Rev. Lett.* 78(12), 2409-2412.
- Hayward A.T.J. (1971) Negative pressure in liquids: can it be harnessed to serve man? *Am. Scientist* 59, 434-443.
- Helgeson H.C. et Kirkham D.H. (1974) Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Am. J. Sci.* 274, 1089-1198.
- Hellmann R., Penisson J.-M., Hervig R.L., Thomassin J.-H. et Abrioux M.-F. (2003) An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acidic pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Phys. Chem. Minerals* 30, 192-197.
- Hemley J.J., Cygan G.L., Fein J.B., Robinson G.R. et d'Angelo W.M. (1992) Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: I. Iron-Copper-Zinc-Lead sulfide solubility relations. *Econ. Geol.* 87(1), 1-22.
- Henderson M.A. (2002) The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surf. Sci. Rep.* 46, 1-308.
- Henderson S.J. et Speedy R.J. (1987) Melting temperature of ice at positive and negative pressure. *J. Phys. Chem.* 91, 3069-3072.
- Henry P., Thomas M. et Ben Clennell M. (1999) Formation of natural gas hydrates in marine sediments.

2. Thermodynamic calculations of stability conditions in porous sediments. *J. Geophys. Res.* 104(B10), 23005-23022.
- Henson B.F. et Robinson J.M. (2004) Dependence of quasiliquid thickness on the liquid activity: a bulk thermodynamic theory of the interface. *Phys. Rev. Lett.* 92(24), art. 246107.
- Herbert E., Balibar S. et Caupin F. (2006) Cavitation pressure in water. *Phys. Rev. E* 74, art. 041603.
- Hilgers C. et Urai J.L. (2002) Microstructural observations on natural syntectonic fibrous veins: implications for the growth process. *Tectonophys.* 352, 257-274.
- Hilgers C., Koehn D., Bons P.D. et Urai J.L. (2001) Development of crystal morphology during uniaxial growth in a progressively widening vein: II. Numerical simulations of the evolution of antitaxial fibrous veins. *J. Struct. Geol.* 23, 873-885.
- Hillel D. (1998) *Environmental soil physics*. Academic Press, New York. 771 p.
- Holness M. (1992) Equilibrium dihedral angles in the system quartz-CO₂-H₂O-NaCl at 800°C and 1-15 kbar: the effects of pressure and fluid composition on the permeability of quartzites. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 114, 171-184.
- Hudson C.S. (1906) The freezing of pure liquids and solutions under various kinds of positive pressure and the similarity between osmotic and negative pressure. *Phys. Rev.* 22(5), 257-264.
- Hulett G.A. (1903) Beziehung zwischen negativem druck und osmotischem druck. *Z. Phys. Chem.* 42, 353-368.
- IAPWS (1994) *IAPWS release on surface tension of ordinary water substance*. 4 p. (disponible sur <http://www.iapws.org/>).
- Iler R.K. (1973) Colloidal silica. In *Surface and Colloid Science. Volume 6* (E. Matijevic Ed.), 1-100.
- Iler R.K. (1979) *The chemistry of silica*. J. Wiley & Sons, New York, 866 p.
- Imre A. et van Hook A. (1998) Liquid-liquid equilibria in polymer solutions at negative pressure. *Chem. Soc. Rev.* 27, 117-123
- Imre A.R. et Kraska T. (2005) Stability limits in binary fluids mixtures. *J. Chem. Phys.* 122, art. 064507.
- Ishizuka M., Mikami M., Zeng F., Gao W. et Yamada Y. (2005) Measurements of soil water content using Time Domain Reflectometry sensor and water vapor in surface soil at the Gobi site in the Taklimakan desert. *J. Meteorol. Soc. Japan* 83(6), 987-999.
- Israelachvili J.N. et Pashley R.M. (1983) Molecular layering of water at surface and origin of repulsive hydration forces. *Nature* 306, 249-250.
- Iwamatsu M. et Horii K. (1996) Capillary condensation and adhesion of two wetter surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 182, 400-406.
- Iwata S., Tabuchi T. et Warkentin B.P. (1995) *Soil-water interactions : mechanisms and applications*. Marcel Dekker, New York, 440 p.
- Johari G.P., Fleissner G., Hallbrucker A. et Mayer E. (1994) Thermodynamic continuity between glassy and normal water. *J. Phys. Chem.* 98, 4719-4725.
- Johnson J.W. et Norton D. (1991) Critical phenomena in hydrothermal systems: state, thermodynamic, electrostatic, transport properties of H₂O in the critical region. *Am. J. Sci.* 291, 541-648.
- Kanno H., Speedy R.J. et Angell C.A. (1975) Supercooling of water to -92°C under pressure. *Science* 189, 880-881.
- Kauzmann W. (1948) The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.* 43, 219-256.
- Kay R.L. (1967) The effect of water structure on the transport properties of elec-trolytes. In *Trace inorganics in water* (R.A. Baker Ed.), American Chemical Society Pub. Advances in Chemistry Series, vol. 73, p.1-17.
- Kerisit S., Cooke D.J., Spagnoli D. et Parker S.C. (2005) Molecular dynamics simulations of the interactions between water and inorganic solids. *J. Mater. Chem.* 15, 1454-1462.
- Kiselev S.B. (1999) Kinetic boundary of metastable states in superheated and stretched liquids. *Physica A* 269, 252-268.
- Kiselev S.B. et Ely J.F. (2001) Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids. *Physica A* 299, 357-370.
- Kralchevsky P.A. et Denkov N.D. (2001) Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 6, 383-401.
- Krauskopf K.B. et Bird D.K. (1995) *Introduction to geochemistry*. Mac-Graw Hill, New York, 647 p.
- Kuechler R., Noack K. et Zorn T. (2004) Investigation of gypsum dissolution under saturated and unsaturated water conditions. *Ecolog. Modelling* 176, 1-14.
- Kunz W., Henle J. et Ninham B.W. (2004) 'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* 9, 19-37
- Laplace P.S. (1806) Sur l'action capillaire. In *Traité de mécanique céleste, suppl. au livre X*. Gauthiers-Villars, Paris, 349-417.

- Lasaga A.C., Soler J.M., Ganor J., Burch T.E. et Nagy K.L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2361-2386.
- Lassin A. et Azaroual M. (2001) Thermodynamique de la zone non saturée en eau des systèmes géologiques : I. Extension du modèle HKF-révisé et intégration des phénomènes capillaires. BRGM Rapport BRGM/RP-51306-FR, 138 p.
- Lassin A., Azaroual M. et Mercury L. (2005) Geochemistry of unsaturated soil systems: aqueous speciation and solubility of minerals and gases in capillary solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5187-5201.
- Le Chatelier H. (1884) Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. *C. R. Acad. Sci.* 99, 786-789.
- Lewis G.N. (1913) The free energy of chemical substances. *J. Am. Chem. Soc.* 35(1), 1-30.
- Li Z. et Lu B.C.-Y. (2001) Surface tension of aqueous electrolyte solutions at high concentrations - representation and prediction. *Chem. Eng. Sci.* 56, 2879-2888.
- Lin J.F., Militzer B., Struzhkin V.V., Gregoryanz E., Hemley R.J. et Mao H.-K. (2004) High pressure-temperature Raman measurements of H₂O melting at 22 GPa and 900 K. *J. Chem. Phys.* 121, 8423-8427.
- Liu L.G. et Ringwood A.E. (1975) Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO₃. *Earth Planet. Sci. Lett.* 28(2), 209-211.
- Liu Z., Muldrew K., Wan R.G. et Elliott J.A.W. (2003) Measurements of freezing point depression of water in glass capillaries and the associated ice front shape. *Phys. Rev. E* 67, article 061602.
- Lyklema J. (1991) *Fundamentals of interface and colloid science. Vol I: Fundamentals*. Academic Press, London, 736p.
- Lyklema J. (1995) *Fundamentals of interface and colloid science. Vol II: Solid-liquid interfaces*. Academic Press, London, 768p.
- Lyklema J. (2000) *Fundamentals of interface and colloid science. Vol III: Liquid-liquid interfaces*. Academic Press, London, 751p.
- Manciu M. et Ruckenstein E. (2003) Specific ion effects via ion hydration: I. Surface tension. *Adv. Coll. Interf. Sci.* 105, 63-101.
- Marcus Y. (1994) Viscosity B-coefficients, structural entropies and neat capacities, and the effect of ions on the structure of water. *J. Sol. Chem.* 23(7), 831-848.
- Massard P. (1982) Dissolution des minéraux, cinétique et thermodynamique des processus irréversibles. Application à un feldspath : l'albite. Thèse d'état, Université Paris-Sud, Orsay. 128 p.
- Massard P. et Desplan A. (1980) La cinétique de dissolution à 20°C du calcaire oolithique du Dogger. *Bull. Minéral.* 103, 317-323.
- Massard P., Steinberg M. et Treuil M. (1978) *Géochimie, principes et méthodes. I. Approche thermodynamique*. Doin. 275 p.
- Massol H. et Koyaguchi T. (2005) The effect of magma flow on nucleation of gas bubbles in a volcanic conduit. *J. Volc. Geotherm. Res.* 143, 69-88.
- Masuda K., Haramaki T., Nakashima S., Habert B., Martinez I. et Kashiwabara S. (2003) Structural change of water with solutes and temperature up to 100°C in aqueous solutions as revealed by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. *Appl. Spectroscopy* 57 (3), 274-281.
- Mazur P. (1970) Cryobiology: the freezing of biological systems. *Science* 168, 939-949.
- Means W.D. et Li T. (2001) A laboratory simulation of fibrous veins: some first observations. *J. Struct. Geol.* 23(6-7), 857-863.
- Melrose J.C. (1968) Thermodynamic aspects of capillarity. *Ind. Eng. Chem.* 60(3), 53-70.
- Mercury L. (2004) Gas solubilities in capillary water confined in finely dispersed systems. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Somasundara P. (Ed). Somasundara P. (Ed). 2nd Edition; Taylor & Francis, New York. Vol. 4, 2665-2677.
- Mercury L. et Nakashima S. (2004) Review on water around solutes and on solids: macroscopic thermodynamics and microscopic views. In *Physicochemistry of Water in Geological and Biological Systems* (S. Nakashima, C.J. Spiers, L. Mercury, P.A. Fenter et M.F. Hochella Jr, Eds). Universal Academy Press, Frontiers Science Series 44, 19-44.
- Mercury L. et Tardy Y. (1997a) Pression négative et propriétés thermodynamiques de l'eau capillaire. "le point sur", *C. R. Acad. Sci. Paris* 324(11), 863-873.
- Mercury L. et Tardy Y. (1997b) Caractéristiques physico-chimiques de l'eau capillaire et des gouttelettes de brouillard, *C. R. Acad. Sci. Paris* 325(12), 947-954.
- Mercury L. et Tardy Y. (2001) Negative pressure of stretched liquid water. *Geochemistry of soil capillaries*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3391-3408.
- Mercury L. et Tardy Y. (2004) Response to the Comment by J. V. Walther on "Negative pressure of stretched liquid water: Geochemistry of soil capillaries." (2001) *Geochim. Cosmochim. Acta* 65,

- 3391–3408; and “Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures.” (2003) *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1769–1785. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2775–2780.
- Mercury L., Azaroual M., Zeyen H. et Tardy Y. (2003) Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1769–1785.
- Mercury L., Pinti D.L. et Zeyen H. (2004) The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 147-161.
- Mercury L., Vieillard P. et Tardy Y. (2001) Thermodynamics of ice polymorphs and “ice-like” water in hydrates and hydroxides. *Appl. Geochem.* 16(2), 161-181.
- Merzhanov A.G., Steinberg A.S., Steinberg G.S. et Chervjakov V.V. (1984) Geysir process: its theory, modeling and field experiment. Part 5. On the possibility of creating a geysir sismograph. *Modern Geol.* 8, 163-167.
- Michot L.J., Villières F., Francois M., Bihannic I., Pelletier M. et Cases J-M (2002) Water organisation at the solid-aqueous solution interface. *C. R. Geoscience* 334, 1-21.
- Milburn J.A. et Johnson R.P.C. (1966) The conduction of sap. II. Detection of vibration produced by sap cavitation in *ricinus* xylem. *Planta* 69, 43-52.
- Miller R.D. (1994) Comment on “Paradoxes and realities in unsaturated flow theory” by W.G. Gray and S.M. Hassanizadeh. *Water Resour. Res.* 30(5), 1623-12624.
- Minashina N.G. (2005) Concentration and composition of salts in the solution of a gypsum-containing soil as dependent on the soil water content. *Eur. Soil Sci.* 38(7), 718-726.
- Mishima O. et Stanley H.E. (1998) The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature* 396, 329-335.
- Mishima O., Calvert L.D. et Whalley E. (1984) ‘Melting ice’ I at 77K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. *Nature* 310(5976), 393-395.
- Mishima O., Calvert L.D. et Whalley E. (1985) An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature* 314(6006), 76-78.
- Mizele J., Dandurand J.L. et Schott J. (1985) Determination of the surface energy of amorphous silica from solubility measurements in micropores. *Surf. Sci.* 162, 830-837.
- Morishige K. et Kawano K. (1999) Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior. *J. Chem. Phys.* 110(10), 4867-4872.
- Morse J.W. et Arvidson R.S. (2002) The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth Sci. Rev.* 58: 51-84.
- Murad S. et Powles J.G. (1993) A computer simulation of the classic experiment on osmosis and osmotic pressure. *J. Chem. Phys.* 99(9), 7271-7272.
- Mutaftschiev B. (1982) Surface thermodynamics. In *Interfacial aspects of phase transformations* (B. Mutaftschiev Ed.), D. Reidel Pub. Co. NATO advanced study institutes series, Vol. 87, 63-102.
- Nakamoto K., Margoshes M. et Rundle R.E. (1955) Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6480-6488.
- Nerpin S. et Derjaguin B.V. (1965) Role of capillary and surfaces forces in moisture transfer in porous bodies. *RILEM Bull.* 27, 55-60.
- Nielsen A.E. et Söhnel O. (1971) Interfacial tensions electrolyte crystal - aqueous solution, from nucleation data. *J. Cryst. Growth* 11, 233-242.
- Nitao J.J. et Bear J. (1996) Potentials and their role in transport in porous media. *Water Resour. Res.* 32(2), 225-250.
- Or D. et Tuller M. (1999) Liquid retention and interfacial area in variably saturated porous media: upscaling from single-pore to sample-scale model. *Water Resour. Res.* 35(12), 3591-3605.
- Orr F.M., Scriven L.E. et Rivas A.P. (1975) Pendular rings between solids: meniscus properties and capillary force. *J. Fluid Mech.* 67(4), 723-742.
- Ostwald W. (1900) Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben quecksilberoxyds und die oberflächenspannung fester körper. *Z. Phys. Chem.* 34, 495-503.
- Padday J.F. (1970) Cohesive properties of liquids adhering to a solid surface. *Sp. Disc. Far. Soc.* 1, 64-74.
- Papon P. et Leblond J. (1990) *Thermodynamique des états de la matière*. Hermann, 566 p.
- Parkhurst D.L. et Appelo C.A.J. (1999) User’s guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and geochemical calculations. USGS, Water-Resources investigations report 99-4259, 312 p.
- Pascal B. (1663) *Traitez de l’équilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l’air, contenant l’explication des causes de divers effets de la nature qui n’avoient pas esté bien connus jusques ici*,

- & particulièrement de ceux que l'on avait attribués à l'horreur du vide. G. Desprez, Paris, 271 p.
- Pashley R.M. (1980) Multilayer adsorption of water on silica: An analysis of experimental results. *J. Colloid Interf. Sci.* 78(1), 246-248.
- Pashley R.M. (1982) Hydration forces between mica surfaces in electrolyte solutions. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 16, 57-62.
- Pashley R.M. et Kitchener J.A. (1979) Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz. *J. Colloid Interf. Sci.* 71(3), 491-500.
- Perrot P. (1994) *Dictionnaire de thermodynamique*. InterEditions, Paris, 293 p.
- Pertsin A. et Grunze M. (2004) Water-graphite interaction and behavior of water near the graphite surface. *J. Phys. Chem. B* 108, 1357-1364.
- Pettenati M. (2006) Mobilité chimique des polluants dans la zone non-saturée des sols. Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, Orsay, 225 p.
- Philip J.R. (1977) Unitary approach to capillary condensation and adsorption. *J. Chem. Phys.* 66(11), 5069-5075.
- Philip J.R. (1978) Adsorption and capillary condensation on rough surfaces. *J. Phys. Chem.* 82(12), 1379-1385.
- Poisson S.D. (1831) *Nouvelle théorie sur l'action capillaire*. Bachelier, Paris, 300 p.
- Poole P.H., Sciortino F., Essmann U. et Stanley H.E. (1992) Phase behaviour of metastable water. *Nature* 360, 324-328.
- Powles J.G., Holtz B., Evans W.A.B. et Murad S. (1997) Can osmotic pressure be negative? *Molec. Phys.* 90(4), 665-670.
- Putnis A., Prieto M. et Fernandez-Dias L. (1995) Fluid supersaturation and crystallization in porous media. *Geol. Mag.* 132(1), 1-13.
- Rabinovich Ya.I. et Churaev N.V. (1990) Results of numerical calculations of dispersion forces for solids, liquid interlayers, and films. *Colloid J. USSR* 52(2), 256-262.
- Ramboz C et Danis M. (1990) Superheating in the Red Sea? The heat-mass balance of the Atlantis II Deep revisited. *Earth Planet. Sci. Lett.* 97(1-2), 190-210.
- Reedijk M.F., Arsic J., Hollander F.A., de Vries S.A. et Vlieg E. (2003) Liquid ordering at the interface of the KDP crystals with water: evidence for icelike layers. *Phys. Rev. Lett.* 90, art. 066103.
- Reid R.C. (1983) Rapid phase transitions from liquid to vapor. *Adv. Chem. Eng.* 12, 105-208.
- Renard F. et Ortoleva P. (1969) Water films at grain-grain contacts : Debye-Hückel, osmotic model of stress, salinity, and mineralogy dependence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(10), 1963-1970.
- Renard F., Park A., Ortoleva P. et Gratier J.-P. (1999) An integrated model for transitional pressure solution in sandstones. *Tectonophys.* 312, 97-115.
- Renk F., Wayner P.C. Jr et Homsy G.M. (1978) On the transition between a wetting film and a capillary meniscus. *J. Colloid Interf. Sci.* 67(3), 408-414.
- Restagno F., Bocquet L., Crassous J. et Charlaix E. (2002) Slow kinetics of capillary condensation in confined geometry: experiment and theory. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 206, 69-77.
- Richard T., Mercury L., Massault M. et Michelot J.-L. (2007) Experimental study of D/H isotopic fractionation factor of water adsorbed on porous silica tube. *Geochim. Cosmochim. Acta* (Accepté formellement le 28/11/06).
- Richard T., Mercury L., Poulet F. et d'Hendecourt L. (2006) Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations. *J. Colloid Interf. Sci.* 304(1), 125-136.
- Richards L.A. (1928) The usefulness of capillary potential to soil moisture and plant investigators. *J. Agric. Res.* 37, 719-742.
- Richards L.A. (1931) Capillary conduction of liquids through porous media. *Physics* 1, 318-333.
- Richet P. (1988) Superheating, melting and vitrification through decompression of high-pressure minerals. *Nature* 331, 56-58.
- Richet P. et Polian A. (1998) Water as a dense icelike component in silicate glasses. *Nature* 281, 396-398.
- Rimsditch J.D. et Cole D.R. (1983) Geothermal mineralization I: The mechanism of formation of the Beowawe, Nevada, siliceous sinter deposit. *Am. J. Sci.* 283, 861-875.
- Robin P.-Y.F. (1978) Pressure solution at grain-to-grain contacts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1383-1389.
- Rodriguez-Navarro C.R, Doehne E. et Sebastian E. (2000) How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement Concrete Res.* 30, 1527-1534.
- Roedder E. (1967) Metastable superheated ice in liquid-water inclusions under high negative pressure. *Science* 155, 1413-1417.

- Ronen D., Scher M.D. et Blunt M. (2000) Field observations of a capillary fringe before and rainy season. *J. Contam. Hydrol.* 44, 103-118.
- Ross P.J., Williams J. et Bristow K.L. (1991) Equation for extending water-retention curves to dryness. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 923-927.
- Rossi C. et Nimmo J.R. (1994) Modeling of soil water retention from saturation to oven dryness. *Water Resour. Res.* 30, 701-708.
- Rozhok S., Sun P., Piner R., Lieberman M. et Mirkin C.A. (2005) AFM study of water meniscus formation between an AFM tip and NaCl substrate. *J. Phys. Chem. B* 108, 7814-7819.
- Ruckenstein E. (2002) Microscopic origin of macroscopic wetting. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 206(1-3), 3-10.
- Russel L.M. et Ming Y. (2002) Deliquescence of small particles. *J. Chem. Phys.* 113(1), 311-321.
- Sadtchenko V. et Ewing G.E. (2002) Interfacial melting of thin ice films: an infrared study. *J. Chem. Phys.* 116(11), 4686-4697.
- Sadtchenko V., Conrad P. et Ewing G.E. (2002) H₂O adsorption on BaF₂ (111) at ambient temperatures. *J. Chem. Phys.* 116(10), 4293-4301.
- Sastry S., Debenedetti P.G., Sciortino F et Stanley H.E. (1996) Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rev. E* 53, 6144-6154.
- Sastry S., Sciortino F. et Stanley H.E. (1993) Limits of stability of the liquid phase in a lattice model with water-like properties. *J. Chem. Phys.* 98(12), 9863-9872.
- Sato H., Uematsu M., Watanabe K., Saul A. et Wagner W. (1988) New international skeleton tables for the thermodynamic properties of ordinary water substance. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17(4), 1439-1540.
- Scanlon B.R. (1994) Water and heat fluxes. 1. Field studies. *Water Resour. Res.* 30(3), 709-719.
- Scanlon B.R., Andraski B.J. et Bilskie J. (2002) Miscellaneous methods for measuring matric or water potential. In *Methods of soil analysis, part 4, physical methods*. (J.H. Dane et G.C. Topp, Eds). Soil Science Society of America, n° 5, p. 643-670.
- Scanlon B.R., Keese K., Reedy R.C., Simunek J. et Andraski B.J. (2003) Variations in flow and transport in thick desert vadose zones in response to paleoclimatic forcing (0-90 kyr): field measurements, modeling, and uncertainties. *Water Resour. Res.* 39(7), art. 1179.
- Scherer G.W. (2004) Stress from crystallization of salt. *Cement Concrete Res.* 34, 1613-1624.
- Schmidt R., Hansen E.W., Stöcker M., Akporiaye D. et Ellestad O.H. (1995) Pore Size Determination of MCM-41 Mesoporous Materials by means of ¹H NMR Spectroscopy, N₂ adsorption, and HREM. A Preliminary Study. *J. Am. Chem. Soc.* 117(14), 4049-4056.
- Scholander P.F., Hammel H.T., Bradstreet E.D. et Hemmingsen E.A. (1965) Sap pressure in vascular plants. Negative hydrostatic pressure can be measured in plants. *Science* 148, 339-346.
- Schuffe J.A. et Venugopalan M. (1967) Specific volume of liquid water to -40°C. *J. Geophys. Res.* 72(12), 3271-3275.
- Sciortino F., Essmann U., Stanley H.E., Hemmati M., Shao J., Wolf G.H. et Angell C.A. (1995) Crystal stability limits at positive and negative pressures, and crystal-to-glass transitions. *Phys. Rev. E* 52(6), 6484-6491.
- Shearman D.J. (1981) Displacement of sand grains in sandy gypsum crystals. *Geol. Mag.* 118(3), 303-306.
- Sheppard M.I., Thibault D.H. et Smith P.A. (1992) Effect of Extraction Techniques on Soil Pore-Water Chemistry. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23(13-14), 1643-1662.
- Shirinyan A.S., Gusak A.M. et Wautelet M. (2005) Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems? *Acta Mater.* 53, 5025-5032.
- Skripov V.P. (1974) *Metastable liquids*. J. Wiley & Sons, New York, et Israel program for scientific translations, Jerusalem, 272p.
- Skripov V.P. (1980) Metastable states of water. Superheating, supercooling and the boundary of thermodynamic stability. In "Water and Steam: their properties and current industrial applications." Proc. of the 9th ICPWS. J. Straub & K. Scheffer (Eds), Pergamon press, Oxford, 261-271.
- Skripov V.P. et Faizullin M.Z. (1999) The thermodynamics of melting and the Simon equation. *High Temp.* 37(5), 784-798.
- Skripov V.P., Sinitsyn E.N., Pavlov P.A., Ermakov G.V., Muratov G.N., Bulanov N.V. et Baidakov V.G. (1974) *Thermophysical properties of liquids in the metastable (superheated) state*. Gordon & Breach Sci. Publ., New York, 285 p.
- Smith A.M. (1991) Negative pressure generated by octopus suckers: a study of the tensile strength in nature. *J. Exp. Biol.* 157, 257-271.
- Smith R.S. et Kay B.D. (1999) The existence of supercooled liquid water at 150 K. *Nature* 398, 788-791
- Söhnle O. (1976) Metastable regions of aqueous solutions of inorganic soluble salts. *Kristall Technik*

- 11(2), 141-148.
- Söhnel O. (1982) Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tensions from crystallization data. *J. Cryst. Growth* 57, 101-108.
- Söhnel O. (1983) Estimation of electrolyte crystal - aqueous solution interfacial tension. *J. Cryst. Growth* 63, 174-176.
- Söhnel O. et Garside J. (1988) Solute clustering and nucleation. *J. Cryst. Growth* 89, 202-208.
- Soustelle M. (1990) *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*. Masson, Paris, 458p.
- Span R. et Wagner W. (1993) On the extrapolation behavior of empirical equation of state. *Int. J. Thermophys.* 18(6), 1415-1443.
- Speedy R.J. (1982a) Stability-limit conjecture. An interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.* 86, 982-991.
- Speedy R.J. (1982b) Limiting forms of the thermodynamic divergences at the conjectured stability limits in superheated and supercooled water. *J. Phys. Chem.* 86, 3002-3005.
- Speedy R.J. (1992) Evidence for a new phase of water: water II. *J. Phys. Chem.* 96, 2322-2325.
- Speedy R.J. et Angell C.A. (1976) Isothermal compressibilities of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C. *J. Chem. Phys.* 65(3), 851-858.
- Speedy R.J., Debenedetti P.G., Smith R.S., Huang C. et Kay B.D. (1996) The evaporation rate, free energy, and entropy of amorphous water at 150 K. *J. Chem. Phys.* 105(1), 240-244.
- Sposito G. (1994) *Chemical equilibria and kinetics in soils*. Oxford Univ. Press, New York, 268 p.
- Stanley H.E. et Teixeira J. (1980) Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: tests of a percolation model. *J. Chem. Phys.* 73 (7), 3404-3422.
- Stanley H.E., Barbosa M.C., Mossa S., Netz P.A., Sciortino F., Starr F.W. et Yamada M. (2002) Statistical physics and liquid water at negative pressures. *Physica A* 315, 281-289.
- Stanley H.E., Buldyrev S.V., Canpolat M., Mishima O., Sadr-Lahijany M.R., Scala A. et Starr F.W. (2000) The puzzling behavior of water at very low temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 1551-1558.
- Staszczuk P. (1998) Studies of the adsorbed water layers on solid surfaces by means of the thermal analysis special technique. *Thermochim. Acta* 308, 147-157.
- Steiger M. (2005) Crystal growth in porous materials-I : The crystallization pressure of large crystals. *J. Cryst. Growth* 282, 455-469.
- Steinberg G.S., Merzhanov A.G. et Steinberg A.S. (1981) Geyser process: its theory, modeling and field experiment. Part 1. Theory of the geyser process. *Modern Geol.* 8, 67-70.
- Steinberg G.S., Merzhanov A.G. et Steinberg A.S. (1982a) Geyser process: its theory, modeling and field experiment. Part 2. A laboratory model of a geyser. *Modern Geol.*, 8, 71-74.
- Steinberg G.S., Merzhanov A.G. et Steinberg A.S. (1982b) Geyser process: its theory, modeling and field experiment. Part 3. On metastability of water in geysers. *Modern Geol.* 8, 75-78.
- Steinberg G.S., Merzhanov A.G., Steinberg A.S. et Razina A.A. (1982c) Geyser process: its theory, modeling and field experiment. Part 4. On seismic influence on geyser regime. *Modern Geol.* 8, 79-86.
- Stern M.J., van Hook W.A. et Wolfsberg M. (1963) Isotope effects on internal frequencies in the condensed phase resulting from interactions with the hindered translations and rotations. The vapor pressures of the isotopic ethylenes. *J. Chem. Phys.* 39, 3179-3196.
- Stillinger F.H. et Debenedetti P.G. (2003) Phase transitions, Kauzmann curves, and inverse melting. *Biophys. Chem.* 105, 211-220.
- Stillinger F.H., Debenedetti P.G. et Truskett T.M. (2001) The Kauzmann paradox revisited. *J. Phys. Chem. B* 105, 11809-11816.
- Stipp S.L.S. (2002) Where the bulk terminates: experimental evidence for restructuring, chemibonded OH- and H+, ad-sorbed water and hydrocarbons on calcite surfaces. *Mol. Simul.* 28(6-7), 497-516.
- Stumm W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface*. J. Wiley & Sons, New York, 429 p.
- Stumm W. et Morgan J.J. (1996) *Aquatic Chemistry*. J. Wiley & Sons, New York, 1022 p.
- Sverjensky D.A. (2001) Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(21), 3643-3655.
- Takahara S., Kittaka S., Mori T., Kuroda Y., Yamaguchi T. et Shibata K. (2002) Neutron scattering study on the dynamics of water molecules adsorbed on SrF₂ and ZnO surfaces. *J. Phys. Chem. B* 106, 5689-5694.
- Takahashi M., Izawa E., Etou J. et Ohtani T. (2002) Kinetic characteristic of bubble nucleation in superheated water using fluid inclusions. *J. Phys. Soc. Japan* 71(9), 2174-2177.
- Takahashi-Shimase K. et Nakashima S. (2004) Dissolution behavior of calcareous nanoplankton and possible alteration of their assemblages. *J. Taphonom.* 4(1), 17-27.

- Takamuku T., Yamagami M., Wakita H., Masuda Y. et Yamaguchi T. (1997) Thermal property, structure, and dynamics of supercooled water in porous silica by calorimetry, neutron scattering, and NMR relaxation. *J. Phys. Chem. B* 101, 5730-5739.
- Takei T., Mukasa K., Kofuji M., Fuji M., Watanabe T., Chikazawa M. et Kanazawa T. (2000) Changes in density and surface tension of water in silica pores. *Colloid Polymer. Sci.* 278, 475-480.
- Talanquer V. (2002) Nucleation in gas-liquid transitions. *J. Chem. Educ.* 79(7), 877-883.
- Tanger IV J.C. et Helgeson H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *Am. J. Sci.* 288, 19-98.
- Tarasevich Yu.I., Polyakova I.G. et Polyakov V.E. (2002) Hydrophilicity-hydrophobicity characteristics of solid surfaces and the water state of water near surfaces of various nature. *Adsorption Sci. Technol.* 20(9), 927-935.
- Tardy Y. (1993) *Péetrologie des latérites et des sols tropicaux*. Masson, Paris, 459 p.
- Tas N.R., Mela P., Kramer T., Berenschot J.W. et van den Berg A. (2003) Capillarity induced negative pressure of water plugs in nanochannels. *Nano Lett.* 3(11), 1537-1540.
- Teixeira J., Zanotti J.-M., Bellissent-Funel M.-C. et Chen S.-H. (1997) Water in confined geometries. *Physica B* 234-236, 370-374.
- Tessier D., Lajudie A. et Petit J.-C. (1992) Relation between the macroscopic behavior of clays and their microstructural properties. *Appl. Geochem. Suppl. Iss.* 1, 151-161.
- Theis W. et Horn K. (1995) Surface premelting in Al(110) observed by core-level photoemission. *Phys. Rev. B* 51(11), 7157-7159.
- Thiel P.A. et Madey T.E. (1987) The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. *Surf. Sci. Rep.* 7(6-8), 211-385.
- Thompson W. (1870) On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Proc. R. Soc. Edinburgh* 7, 63-68.
- Thomson J. (1849) Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing point of water. *Trans. R. Soc. Edinburgh* 16(5), 575-580.
- Thomson J. (1862) On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of form in the crystals. *Proc. Roy. Soc.* 11, 473-481.
- Thomson J.J. (1888) *Application of dynamics to Physics and Chemistry*. Macmillan & Co, London, 323 p.
- Tolman R.C. (1949a) The superficial density of matter at a liquid-vapor boundary. *J. Chem. Phys.* 17(2), 118-127.
- Tolman R.C. (1949b) The effect of droplet size on surface tension. *J. Chem. Phys.* 17(3), 333-337.
- Tombari E., Salvetti G., Ferrari C. et Johari G.P. (2005) Thermodynamic functions of water and ice confined to 2 nm radius pores. *J. Chem. Phys.* 122, art. 104712.
- Trolard F. et Tardy Y. (1987) The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 945-957.
- Trolard F. et Tardy Y. (1989) A model of Fe³⁺-kaolinite, Al³⁺-goethite, Al³⁺-hematite equilibria in laterites. *Clay Miner.* 24, 1-21.
- Tuller M., Or D. et Dudley L.M. (1999) Adsorption and capillary condensation in porous media: liquid retention and interfacial configurations in angular pores. *Water Resour. Res.* 35(7), 1949-1964.
- Tyree M.T. et Sperry J.S. (1989) Characterization and propagation of acoustic emission signals in woody plants: towards an improved acoustic emission counter. *Plant Cell Environ.* 12, 371-382.
- Tyree M.T., Dixon M.A. et Thompson R.G. (1984) Ultrasonic acoustic emissions from the sapwood of *Thuja occidentalis* measured inside a pressure bomb. *Plant Physiol.* 74, 1046-1049.
- Tyree M.T., Fiscus E.L., Wullschleger S.D. et Dixon M.A. (1986) Detection of xylem cavitation in corn under field conditions. *Plant Physiol.* 85, 597-599.
- van der Waals J.D. (1873) *Over de continuïteit van den gas en vloeïstofstand*. Thèse de doctorat, Université de Leyde, Hollande, 269 p.
- van Genuchten M. Th. et Wierenga P.J. (1976) Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40(4), 473-480.
- van Uden N.W.A., Hubel H., Faux D.A., Dunstan D.J. et Royer C.A. (2003a) Negative effective pressures in liquid mixtures. *High Press. Res.* 23(3), 205-209.
- van Uden N.W.A., Hubel H., Faux D.A., Tanczos A.C., Howlin B. et Dunstan D.J. (2003b) Solution pressure as real pressure: I. Ethanol and starch under negative pressure. *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 1577-1584.
- van Zeggeren F. et Benson G.C. (1957) A determination of the surface free energy of sodium chloride. *Can. J. Chem.* 35(10), 1150-1156.

- Visak Z.P., Rebelo L.P.N. et Szydowski J. (2002) Achieving absolute negative pressures in liquids: precipitation phenomena in solution. *J. Chem. Educ.* 79(7), 869-973.
- Visak Z.P., Rebelo L.P.N. et Szydowski J. (2003) The “hidden” phase diagram of water + 3-methylpyridine at large absolute negative pressures. *J. Phys. Chem. B* 107, 9837-9846.
- Wagner W. et Pruß A. (2002) The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 31, 387–535.
- Weisbrod A. et Leroy J. (1987) Comportement métastable des inclusions fluides monophasées dans les minéraux des roches. Conséquences. *C. R. Acad. Sci.* 305, Ser. II, 455-459.
- Whelan J.F., Paces J.B., Peterman Z.E., Marshall B.D. et Neymark L.A. (2004) Reply to comment on “Physical and stable-isotope evidence for formation of secondary calcite and silica in the unsaturated zone, Yucca Mountain, Nevada”, by Y.V. Dublyansky, S.E. Smirnov and G.P. Palyanova. *Appl. Geochem.* 19, 1879-1889.
- White A.F., Blum A.E., Schulz M.S., Vivit D.V., Stonestrom D.A., Larsen M., Murphy S.F. et Eberl D. (1998) Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62, 209-226.
- White L.R. (1977) On the deviation from Young's equation. *J. Chem. Soc., Far. Trans. I* 73, 390-398.
- Wilson M. et McMillan P.F. (2003) Crystal-liquid phase relations in silicon at negative pressures. *Phys. Rev. Lett.* 90(13), art. 135703.
- Wilson N.S.F. et Cline J.S.K. (2005) Reply to comment on “Origin, timing, and temperature of secondary calcite-silica mineral formation at Yucca Mountain, Nevada”, by Y.V. Dublyansky, S.E. Smirnov and G.P. Palyanova. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69(17), 4391-4395.
- Wollaston W.H. (1813) The Bakerian lecture. On the elementary particles of certain crystals. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 103, 51-63.
- Wu W. et Nancollas G.H. (1999) Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 79, 229-279.
- Yang J., Duan J., Fornasiero D. et Ralston J. (2003) Very small bubble formation at the solid-water interface. *J. Phys. Chem. B* 107, 6139-6147.
- Young T. (1805) An essay on the cohesion of fluids. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 95(1), 65-87.
- Yu Y.-X., Gao G.-H. et Li Y.-G. (2000) Surface tension for aqueous electrolyte solutions by the modified mean spherical approximation. *Fluid Phase Equil.* 173, 23-38.
- Zheleznyi B.V. (1968) The crystallizations of supercooled water in capillaries. *Russ. J. Phys. Chem.* 42(7), 950-952.
- Zheng Q., Durben D.J., Wolf G.H. et Angell C.A. (1991) Liquids at large negative pressures: water at the homogeneous nucleation limit. *Science* 254, 829-832.
- Zhu D. et Dash J.G. (1988) Surface melting of neon and argon films: profile of the crystal-melt interface. *Phys. Rev. Lett.* 60(5), 432-435.
- Zoccola D., Tambutté E., Kulhanek E., Puverel S., Scimeca J.C., Allemand D. et Tambutté S. (2004) Molecular cloning and localization of a PMCA P-type calcium ATPase from the coral *Stylophora pistillata*. *Biochim. Biophys. Acta* 1663, 117-126.

