

Rétroactions Porosité - Réactivité

L. Mercury^a, I. Bergonzi^a, F. Jamme^b, K.I. Shmulovich^c

^aInstitut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327 Université d'Orléans / CNRS / BRGM, 45071 Orléans cedex, France

^bSynchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin, BP 489, 91192 Gif-sur-Yvette, France

^cInstitute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Science, 142432 Chernogolovka, Russia

Keywords : spectroscopie, confinement, films épais

1 Introduction

La structure des milieux poreux est de première importance lorsqu'on étudie les propriétés de transport, avec un intérêt dirigé vers la taille des pores et la topologie 3d. Les propriétés réactives ont également des liens très forts avec la structure, et même la micro-structure, notamment la géométrie et la composition locales, les états de surface, des phases dissoutes et solides. Dans cette contribution, nous nous intéressons aux relations spécifiquement entre taille et réactivité, pour déterminer quelle est l'échelle dimensionnelle où les propriétés de l'eau porale changent.

Trois situations contrastées sont étudiées : (1) l'eau est abritée dans un pore de grande taille (plusieurs dizaines de microns) ; (2) l'eau liquide est confinée entre deux surfaces de silice ; (3) une épaisseur d'eau entre 0.5 et quelques micromètres est déposée sur une surface. Deux types d'échantillons abritent ces situations : une inclusion fluide de quartz, c'est-à-dire une vacuole fermée au cœur même du solide, contenant soit seulement de l'eau liquide, soit un mélange biphasique eau-air ; des canaux de nano-fluidique, à base de silicium monocristallin, dont la hauteur varie entre 5 et 100 nm.

Des mesures infra-rouges ont été menées sur cette eau piégée, et les signaux enregistrés sont examinés en fonction de la hauteur de canaux ou de l'éloignement à l'interface. Ces mesures sont ensuite converties en propriétés thermodynamiques en champ moyen et les prédictions en termes de transitions de phase calculées par simulation thermodynamique.

2 Mesures dans les canaux nano-fluidiques

Après remplissage des canaux par des fosses d'accès (Fig. 1 gauche), l'absorption par l'eau d'un faisceau IR éclairant la partie centrale, a été mesurée. Cette absorption est proportionnelle aux caractéristiques de la liaison OH de l'eau, elle-même caractéristique de l'énergie vibrationnelle du liquide [1]. Les canaux ont des hauteurs variables dans la gamme nanométrique (5-100 nm), tandis que leur largeur (4 μm), et leur longueur (1 cm) sont constantes.

De façon évidente, la quantité d'eau décroît avec la hauteur (absorbance), mais surtout la forme spectrale de la bande se modifie significativement depuis un spectre d'eau volumique (100 nm) jusqu'à une forme très appauvrie aux hautes fréquences (5 nm). Les variations thermodynamiques correspondantes (Fig. 1 droite) sont régulières et importantes, dépassant le kJ/mol. Le seuil de confinement s'établit autour de 30 nm.

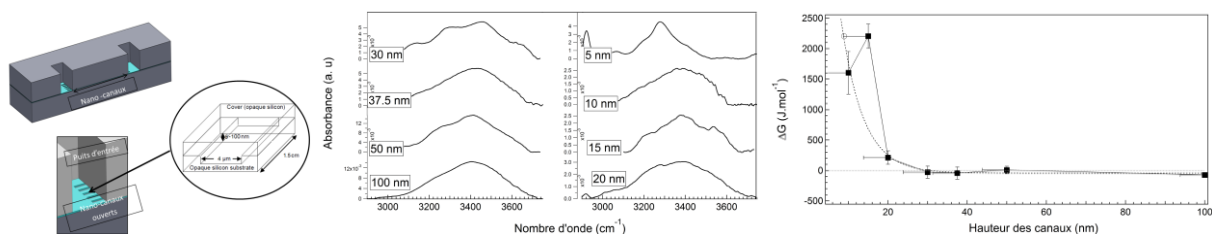


Figure 1: Dessin schématique des canaux utilisés (gauche). Bande d'élongation OH mesurée en micro-FTIR en fonction de la hauteur des canaux (milieu). Enthalpie libre correspondante de l'eau liquide (droite).

3 Mesures dans les inclusions fluides

Ces mesures ont été menées au synchrotron SOLEIL en tirant partie des capacités confocales du microscope Nicolet [2], et d'un micro-faisceau exceptionnellement fin, à $3 \times 3 \mu\text{m}$, obtenu grâce aux caractéristiques du rayonnement de Soleil. Une cartographie IR détaillée de cette même inclusion (Fig. 2 gauche) à l'état monophasé a montré que les parois internes du quartz avaient un caractère hydrophobe, qui augmente la capacité de l'eau interfaciale à solubiliser le quartz [3].

Nous avons mené une série de mesures à l'état biphasé, dans l'axe de la bulle, du sommet à la base. On a ainsi enregistré successivement le quartz, les films de mouillage aux apex de la bulle et l'air au centre (Fig. 2 milieu). Les spectres des deux interfaces se ressemblent (Fig. 2 droite), confirmant le caractère hydrophobe du quartz, tandis que le film de mouillage s'individualise avec des caractéristiques spectrales qui ne sont plus celles de l'eau volumique.

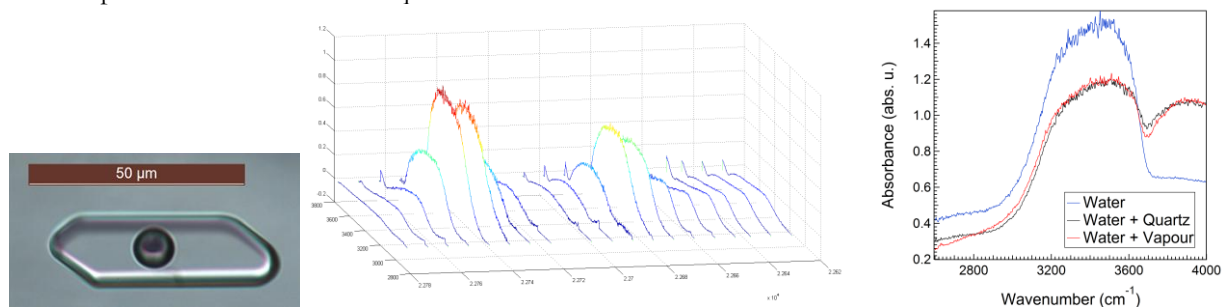


Figure 2: Photographie de l'inclusion à l'état biphasique : la bille noire est une bulle d'air, et le film quartz-eau-air est visible au centre (gauche). Bande d'élongation OH mesurée en micro-FTIR, de haut e bas dans la bulle (milieu). Spectres caractéristiques de trois positions-clé (droite).

4 Conclusions

L'ensemble de ces mesures est en cours d'interprétation thermodynamique, avec la validation des premières conversions (Fig. 1 droite) par des tests d'auto-cohérence vis-à-vis des autres mesures acquises sur inclusions fluides (Fig. 2). Egalement, la comparaison des états infra-rouges en situations monophasiques et biphasiques est en cours pour aborder les capacités réactives des films par comparaison aux effets de l'eau volumique, confinée ou non, sous influence des effets de bords [3] ou non.

Remerciements

Les auteurs remercient la Région Centre pour la bourse 201100070577 SIRE, l'ANR au travers de la bourse CONGE BLAN-610-01, et le synchrotron Soleil pour les allocations de temps faisceau n°20130776 et 20150497. L'Equipex Planex ANR-11-EQPX-36 et le labex Voltaire ANR-10-LABX-100-01 sont aussi vivement remerciés.

References

- [1] Bergonzi I., Mercury L., Bubach J.B., Roy P., Gibbs free energy of liquid water derived from infrared measurements, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 24830-24840 (2014).
- [2] Jamme F., Lagarde B., Giuliani A., Garcia G., Mercury L., Synchrotron infrared confocal microscope: Application to infrared 3D spectral imaging, *J. Physique: Conf. Series*, 425, 142002 (2013).
- [3] Bergonzi I., Mercury L., Simon P., Jamme F., Shmulovich K.I., Oversolubility in the microvicinity of solid-solution interfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (en revision).