



HAL
open science

Tension superficielle d'une face cristalline

Raymond Defay

► **To cite this version:**

Raymond Defay. Tension superficielle d'une face cristalline. Journal de Physique et le Radium, 1950, 11 (11), pp.615-618. 10.1051/jphysrad:019500011011061500 . jpa-00234319

HAL Id: jpa-00234319

<https://hal.science/jpa-00234319>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

TENSION SUPERFICIELLE D'UNE FACE CRISTALLINE

Par RAYMOND DEFAY.

Université de Bruxelles.

Sommaire. — La tension superficielle d'une face solide peut se définir d'une manière purement mécanique qui évite toute confusion de cette grandeur avec l'énergie libre superficielle. Contrairement à l'opinion communément admise, les relations de Wulff qui lient la situation des faces d'un cristal à leurs tensions superficielles ne sont pas des lois d'équilibre physico-chimique. Elles sont des conditions d'applicabilité de la notion de tension superficielle à des faces solides. Il en est de même de la règle du minimum de $\Sigma\sigma\Omega$ énoncée par Gibbs et par Curie.

1. Introduction. — La notion de tension superficielle des faces solides a été maintes fois utilisée et s'est avérée très commode pour expliquer des propriétés particulières aux petits cristaux, telles que leur tension de vapeur anormalement élevée, leur solubilité accrue, leur réactivité modifiée. Les travaux les plus marquants sur ce sujet sont ceux de Gibbs [1], de Curie [2], de Wulff [3], de Volmer [4] et von Laue [5]. En rediscutant ici la notion même de tension superficielle d'un solide et en isolant les hypothèses qui sont nécessaires pour obtenir les relations de Wulff [relation (18) ci-dessous], nous allons voir que l'interprétation physique de ces relations doit être un peu différente de celle communément admise.

Nous verrons d'une part que la tension superficielle des solides peut, comme celle des liquides, être définie de manière purement mécanique, ce qui permet d'éviter toute confusion entre la tension superficielle et l'énergie libre superficielle.

On sait que ces grandeurs sont en général distinctes et ne peuvent être confondues que dans quelques cas particuliers.

Nous verrons, d'autre part, que les relations de Wulff ne sont nullement liées à l'équilibre physico-chimique : elles expriment les conditions à remplir pour que le modèle utilisé soit cohérent et ces conditions doivent être remplies aussi bien en dehors de l'équilibre qu'à l'équilibre.

Les cristaux dont la forme ne satisfait pas aux conditions de Wulff ne peuvent pas être traités par une théorie aussi simple. D'autres méthodes deviennent alors nécessaires telles que les méthodes de Stranski et Kaischew [6] et de Kossel [7] qui calculent le potentiel chimique sans faire intervenir la notion de tension superficielle des faces.

Nous n'aborderons pas ici l'étude de ces derniers travaux ⁽¹⁾, notre but étant de délimiter exactement

le domaine d'emploi de la méthode de Gibbs-Wulff, méthode qui conserve l'avantage de donner très rapidement des résultats utilisables.

2. Définition de la tension superficielle d'une face solide. — Dans le cas des liquides, la tension superficielle a pu se définir simplement comme une force par unité de longueur qui s'exerce entre deux plages contiguës séparées par toute ligne imaginée sur la surface. En fait, toutes les expériences mesurent directement cette force.

Dans le cas des solides, cette force n'est, en général, pas accessible à l'expérience et nous dirons qu'une grandeur σ est la tension superficielle d'une surface Ω si elle intervient par le terme $(-\sigma d\Omega)$ dans l'expression du travail mécanique.

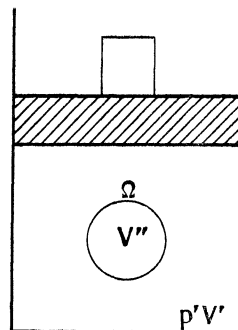


Fig. 1.

Pour préciser cette pensée, nous allons d'abord traiter le cas de la surface d'un fluide dont la tension superficielle est supposée connue, par exemple la surface d'une goutte (fig. 1), et voir comment le terme $(-\sigma d\Omega)$ s'introduit dans l'expression du travail mécanique effectué par le système contre les forces extérieures et cela même lorsqu'aucune force

⁽¹⁾ Cette étude est reprise dans [8].

extérieure n'exerce de traction sur la surface.

La comparaison de ce cas avec le cas du cristal qui s'accroît aux dépens de sa vapeur (*fig. 2*), nous fera immédiatement voir comment on doit définir les tensions superficielles des faces cristallines.

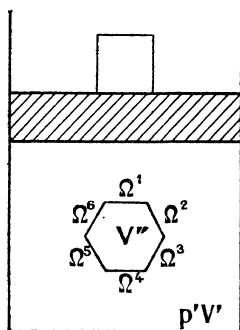


Fig. 2.

Dans le premier cas, une goutte liquide, d'aire Ω , est entourée de sa vapeur, dans le second cas c'est un cristal limité par les faces $\Omega^1, \Omega^2, \Omega^3, \dots$ qui est entouré de sa vapeur. Les deux systèmes sont supposés sans pesanteur. Appelons *prime* la phase vapeur et *seconde* la phase condensée.

Le volume total de l'enceinte est désigné par V et l'on a, dans les deux cas,

$$V = V' + V'' \quad (1)$$

Dans les deux cas, le seul travail extérieur fourni par le système est le travail

$$d\mathcal{E} = p' dV' \quad (2)$$

qui s'exerce contre le piston qui limite l'enceinte.

Considérons d'abord le cas de la goutte et supposons qu'au cours de la transformation envisagée la goutte ait grossi aux dépens de la vapeur, son volume ayant crû de dV'' et sa surface de $d\Omega$. Le travail effectué par le système est conformément à (2) et (1)

$$\begin{aligned} d\mathcal{E} &= p'(dV' + dV'') \\ &= p' dV' + p'' dV'' - (p'' - p') dV'' \end{aligned} \quad (3)$$

Or,

$$\Omega = 4\pi r^2, \quad d\Omega = 8\pi r dr; \quad (4)$$

$$V'' = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad dV'' = 4\pi r^2 dr = \frac{r}{2} d\Omega. \quad (5)$$

D'autre part, la loi de Laplace qui régit l'équilibre mécanique de la surface donne

$$p'' - p' = \frac{2\sigma}{r}. \quad (6)$$

En tenant compte de ces relations, (3) prend la forme classique

$$d\mathcal{E} = p' dV' + p'' dV'' - \sigma d\Omega. \quad (7)$$

Cette démonstration d'une formule bien connue n'a d'autre but que de faire voir que le terme $(-\sigma d\Omega)$ du travail capillaire s'introduit dans l'expression du travail effectué par le système, même lorsque la surface Ω n'est pas directement soumise à une traction par des forces extérieures.

On remarquera que cette démonstration a fait usage de la loi de Laplace (6) qui est une loi d'équilibre mécanique; mais elle n'a aucunement supposé qu'il y avait équilibre physico-chimique entre la goutte et sa vapeur.

Par analogie avec le cas de la goutte nous dirons, dans le cas du cristal, que $\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3, \dots$ sont les tensions superficielles des faces $\Omega^1, \Omega^2, \Omega^3, \dots$ si le travail (2) effectué par le système de la figure 2, peut se mettre sous la forme

$$d\mathcal{E} = p' dV' + p'' dV'' - \sum_{\beta} \sigma^{\beta} d\Omega^{\beta}. \quad (8)$$

3. Relations de Wulff. — Pour écrire la forme (8), il faut d'abord préciser ce que l'on entend par la pression p'' à l'intérieur du cristal. En général, la sollicitation mécanique en un point d'un solide doit être définie par un tenseur. Mais il peut arriver que pour une sollicitation extérieure convenable ce tenseur se réduise à une pression isotrope. Nous nous placerons dans ce cas et nous chercherons ensuite quelle devra être la forme du cristal pour que, plongé dans un fluide de pression uniforme, il puisse être lui-même considéré comme une phase où règne une pression uniforme p'' .

Posons

$$p'' - p' = z. \quad (9)$$

L'expression du travail (2) peut se mettre sous la forme

$$d\mathcal{E} = p' dV' + p'' dV'' - z dV''. \quad (10)$$

Cherchons la relation entre l'accroissement de volume dV'' et les accroissements d'aires $d\Omega^1, d\Omega^2, \dots$. Si, par suite du grossissement du cristal aux dépens de la vapeur, chaque face β se trouve déplacée normalement vers l'extérieur, de la hauteur dh^{β} , le volume V'' du cristal s'accroît évidemment de

$$dV'' = \sum_{\beta} \Omega^{\beta} dh^{\beta}. \quad (11)$$

Prenons un point O à l'intérieur du cristal et joignons-le à tous les sommets du cristal. Celui-ci se trouve ainsi divisé en autant de pyramides qu'il y a de faces, chaque pyramide ayant une face pour base et le point O pour sommet (*fig. 3*). Soit h^{β} la hauteur de la pyramide qui a la face Ω^{β} pour base. On a évidemment

$$V'' = \sum_{\beta} \frac{1}{3} h^{\beta} \Omega^{\beta}, \quad (12)$$

et, par conséquent,

$$dV'' = \frac{1}{3} \sum_{\beta} h^{\beta} d\Omega^{\beta} + \frac{1}{3} \sum_{\beta} \Omega^{\beta} dh^{\beta}. \quad (13)$$

En rapprochant (11) de (13), il vient

$$\sum_{\beta} \Omega^{\beta} dh^{\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\beta} h^{\beta} d\Omega^{\beta}, \quad (14)$$

et l'on a donc

$$dV'' = \frac{1}{2} \sum_{\beta} h^{\beta} d\Omega^{\beta}. \quad (15)$$

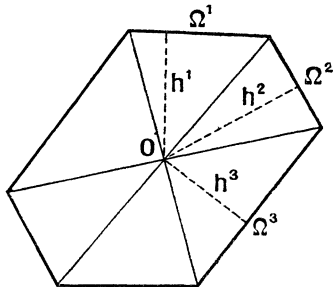


Fig. 3. — Coupe schématique dans le cristal.

Si nous portons cette expression dans (10) en posant

$$\sigma^{\beta} = \frac{\alpha h^{\beta}}{2} \quad (\beta = 1, 2, \dots), \quad (16)$$

il vient

$$d\mathcal{E} = p' dV' + p'' dV'' - \sum_{\beta} \sigma^{\beta} d\Omega^{\beta}, \quad (17)$$

ce qui est la forme souhaitée (8). La grandeur σ^{β} définie par (16) joue donc bien le rôle de la tension superficielle de la face Ω^{β} .

Il résulte de (16) que l'on a

$$\frac{\sigma^1}{h^1} = \frac{\sigma^2}{h^2} = \dots = \frac{\sigma^{\beta}}{h^{\beta}}. \quad (18)$$

Ces égalités sont connues sous le nom de *relations de Wulff*.

4. Interprétation des relations de Wulff. — Les relations de Wulff, qui imposent la proportionnalité entre la tension superficielle d'une face et sa distance du point O, indiquent que le point O ne peut être choisi arbitrairement et que la forme ne peut être quelconque si l'on attribue à σ^{β} une signification physique, c'est-à-dire si l'on considère que tout type de face cristalline a une tension superficielle déterminée. Deux faces cristallines parallèles ont alors la même tension superficielle et, dans tout cristal qui possède deux faces parallèles, le point O ne peut se trouver qu'à égales

distances de ces faces. Si, par exemple, un cristal possède trois paires de faces parallèles, le point O se trouve entièrement déterminé par ces faces et la distance de toutes les autres faces possibles est fixée par les relations de Wulff.

Ces relations ont souvent été interprétées comme déterminant la figure d'équilibre physico-chimique du cristal en présence de sa vapeur.

Cette interprétation est en opposition avec le fait que nous avons pu démontrer ces relations sans utiliser la condition d'équilibre physico-chimique de vaporisation, à savoir

$$\mu_{\text{cristal}} = \mu_{\text{vapeur}}. \quad (19)$$

Nous n'avons introduit d'autre hypothèse que celle de l'uniformité de chacune des pressions p' et p'' .

D'ailleurs, en rapprochant (16) et (9), on a

$$p'' - p' = \frac{2\sigma^{\beta}}{h^{\beta}}, \quad (20)$$

ce qui est l'analogue de la formule de Laplace (6), formule attachée au seul équilibre mécanique.

Les relations de Wulff doivent donc être considérées comme les conditions auxquelles doit satisfaire la figure géométrique du cristal pour que l'expression du travail prenne la forme (17), c'est-à-dire pour que le cristal puisse être assimilé à une phase de pression uniforme limitée par des faces ayant chacune une tension superficielle.

Il ne faut pas y voir une figure d'équilibre de vaporisation, mais seulement une figure exceptionnelle qui se prête à l'usage d'un modèle aussi simple. Ce modèle est d'ailleurs extrêmement précieux, car il permet de généraliser immédiatement aux petits cristaux la loi de Kelvin sur la tension de vapeur des petites gouttes. Pour cela, il suffit d'associer l'équation mécanique (20) à la condition d'équilibre physico-chimique (19) comme cela se fait pour les gouttes et les bulles (2). On trouve ainsi que la tension de vapeur p' d'un petit cristal est donnée par

$$\ln \frac{p'}{p'_0} = \frac{v''}{RT} \frac{2\sigma^{\beta}}{h^{\beta}}, \quad (21)$$

où v'' est le volume spécifique molaire du solide et p'_0 la tension de vapeur d'un cristal infiniment grand à la même température.

Cette relation est une loi d'équilibre physico-chimique tandis que les relations (18) et (20) sont indépendantes de cet équilibre.

5. Réduction du nombre de faces avec la grosseur du cristal. — Considérons une série de cristaux d'une même matière mais de plus en plus petits et satisfaisant tous aux relations de Wulff.

Puisque $\sigma^1, \sigma^2, \dots$ sont vraisemblablement des

(2) Cf. par exemple R. DEFAY [9], p. 68 ou I. PRIGOGINE et R. DEFAY [8], III, chap. XV.

nombres constants (3), tous ces cristaux sont géométriquement semblables jusqu'au moment où les faces les moins larges sont réduites à deux rangées de molécules. Pour un cristal encore plus petit, ces faces ne pourront plus exister car, si elles se réduisent à une rangée de molécules, elles deviennent des arêtes. Ainsi, les très petits cristaux deviennent de plus en plus pauvres en faces s'ils satisfont aux relations de Wulff, et ce sont les faces à haute tension superficielle qui disparaissent les premières.

On a voulu voir en ceci une loi qui commande la figure d'équilibre des petits cristaux avec leur vapeur. Cette interprétation n'est pas légitime : il s'agit simplement d'une règle qui conditionne le modèle simple auquel s'attachent les relations de Wulff.

6. Minimum de la fonction $\Sigma\sigma\Omega$. — Gibbs (4) et Curie (5) ont indépendamment énoncé la règle qui veut que la figure d'équilibre d'un cristal, de volume V'' donné, corresponde au minimum de la fonction

$$\Phi = \sum_{\beta} \sigma_{\beta}^2 \Omega_{\beta}. \quad (22)$$

Wulff a montré sur des exemples que le minimum de Φ a lieu lorsque les relations (18) sont satisfaites. La démonstration générale est extrêmement simple (6).

(3) Pour un corps pur σ^2 peut, *a priori*, dépendre de T , p' , p'' , mais il est probable qu'il ne dépend que très peu de p' et p'' .

(4) GIBBS [1], p. 322.

(5) CURIE [2].

(6) La démonstration donnée ici est plus simple que les exposés élégants de Liebmann [10] et von Laue [5].

En effet, $\sigma^1, \sigma^2, \dots$ étant constants, on a

$$d\Phi = \sum_{\beta} \sigma_{\beta}^2 d\Omega_{\beta}. \quad (23)$$

Partant d'un cristal de Wulff, c'est-à-dire d'un cristal qui satisfait à (18), imaginons une variation de forme, à volume constant, qui nous fasse sortir de la forme de Wulff. A partir de l'état initial de Wulff, la variation (23) s'écrit à cause de (16)

$$d\Phi = \frac{\sigma}{2} \sum_{\beta} h_0^{\beta} d\Omega_{\beta}, \quad (24)$$

où h_0^{β} est la valeur initiale de h^{β} .

Or, pour cette même variation, on a suivant (15)

$$dV'' = \frac{1}{2} \sum_{\beta} h_0^{\beta} d\Omega_{\beta}. \quad (25)$$

Pour toute variation à volume V'' constant, cette différentielle est nulle et $d\Phi = 0$, comme le montre (24). La fonction Φ est donc extrémée lorsque les relations de Wulff sont satisfaites.

Cet extrémum est un minimum, car, si tous les σ^{β} étaient égaux, on aurait $\Phi = \sigma\Omega$, où Ω est l'aire totale, qui ne peut être que minimum puisque les surfaces sont supposées tendues.

On peut donc considérer que la règle de Gibbs et Curie est équivalente aux relations de Wulff. Pas plus que ces dernières, elle n'exprime une propriété d'équilibre ni une loi physico-chimique, mais seulement une condition d'applicabilité de la notion de tension superficielle.

Manuscrit reçu le 25 avril 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] GIBBS J. W. — *The collected Works*, 1877, **1**, 314, Longman Ger n, New-York, 1928.
 [2] CURIE P. — *Bull. Soc. Minér. France*, 1885, **8**, 145; *Z. Krist.*, 1887, **12**, 651.
 [3] WULFF G. — *Z. Krist.*, 1901, **34**, 449.
 [4] VOLMER Max. — *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden, Steirkopf, 1939.
 [5] VON LAUE M. — *Z. Krist.*, 1943, **105**, 125.
 [6] STRANSKI I. N. et KAISCHEW R. — *Ann. Physik*, 1925, **23**, 330; *Z. phys. Chem.*, 1934, B **26**, 100, 114, 312, 317; 1934, A **170**, 295; 1937, B **35**, 427; *Physik. Z.*, 1935, **36**, 393. — STRANSKI I. N. — *Ak. Wiss.*, Wien, 1936, Abt. II b, **145**, 840.
 [7] KOSSEL W. — *Ann. Physik*, 1934, (5), **21**, 457; *Nach. Ges. Wiss.*, Göttingen, 1927, 135.
 [8] PRIGOGINE I. et DEFAY R. — *Traité de thermodynamique*, t. III. Tension superficielle et adsorption (sous presse), Desoer, Liège.
 [9] DEFAY R. — *Étude thermodynamique de la tension superficielle*, Gauthier-Villars, Paris, 1934.
 [10] LIEBMAN H. — *Z. Krist.*, 1914, **53**, 171.