

Cours de Colloïdes

Jérôme Bibette

Table des matières

Introduction	1
1 Systèmes à l'équilibre	3
1.1 Solution de petites molécules	3
1.1.1 Solution régulière	5
1.1.2 Précipitation	6
1.2 Solution de molécules amphiphiles	7
1.2.1 Nature des molécules amphiphiles	7
1.2.2 Micellisation	8
1.2.3 Limite de solubilité et point de Kraft	10
1.2.4 Quelques conséquences sur la détergence	11
1.2.5 Structure des micelles	12
1.2.6 Microémulsions	13
1.3 Tension de surface et mouillage	16
1.3.1 Aspect théorique	16
1.3.2 Pression de Film, ou pression de Surface	20
1.3.3 Origine de cette tension de surface	21
TD - Partie 1	23
2 Systèmes Métastables	27
2.1 Origine de la métastabilité	27
2.2 Thermodynamique des états métastables	30
2.2.1 Diagrammes de phases du corps pur	31
2.2.2 Interactions de déplétion	32
2.2.3 Transition de phases liquide-solide ou floculation	34
2.2.4 Application des diagrammes de phases à la formulation	37
2.3 Structure et cinétique des systèmes instables	38
2.3.1 Fréquence de collision	38
2.3.2 Structure des gels colloïdaux	39
2.3.3 Interactions entre surfaces chargées	39
2.4 Métastabilité des émulsions	41
2.4.1 Mûrissement d'ostwald / composition	41
2.4.2 Coalescence	43
2.4.3 Durée de vie d'une émulsion concentrée	45
2.5 Compressibilité et élasticité des émulsions concentrées et des mousses	45
2.5.1 Cas des systèmes "Emulsion / Mousses"	46
2.5.2 Module Élastique	49
TD - Partie 2	51

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

Etats thermodynamiques On distingue différents états stable pour la matière : Solide, Liquide, Gazeux, Cristaux Liquides

Etats hors-équilibre A partir de deux phases non miscibles, on peut former un système homogène par fragmentation ou nucléation.

Descriptions théoriques limites

- Gaz : la théorie cinétique des gaz permet d'obtenir une expression de P , η ou C_P en fonction des deux paramètres (T, V)
- Solide : Il s'agit d'un état ordonné dans lequel l'agitation devient une perturbation, les interactions dominent. On peut obtenir E , C_P et χ en fonction de T .
- Liquide : Structure et dynamique sont couplées dans un liquide. En effet, en phase condensée (liquide ou solide), les interactions sont identiques. La dynamique est quant à elle différente ($\omega = 10^{11}$ Hz dans l'eau).

On utilise alors l'approximation "champ moyen". On considère qu'en moyenne, chaque molécule est dans le même environnement.

Propriétés de la matière condensée Ainsi, liquides et solides partagent certaines propriétés : densité, compressibilité ($\chi = 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$).

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Longleftrightarrow \frac{\Delta V}{V} = \chi \Delta P$$

On a donc 10% de contraction pour 10 000 atm.

Interactions dans les liquides Seules certaines interactions sont possibles à l'état liquide : peu directionnelles et non stoechiométriques.

- Ionique ~ 200 kT
- Van der Waals $\sim \text{kT} / \text{CH}_2$
- Liaison H $\sim 8 - 10$ kT, légèrement directionnelle, mais compatible.

TABLE DES MATIÈRES

Partie 1

Systèmes à l'équilibre

1.1 Solution de petites molécules

Fonction de partition

Soit N particules indiscernables en interaction dans un volume V , à la température T , Z la fonction de partition s'exprime alors :

$$Z = \frac{h^{-3N}}{N!} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\vec{r} d\vec{p}$$

où H représente l'énergie totale d'un point de l'espace, $(\vec{r}, \vec{p})$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r})$$

On a alors, en posant $\beta = \frac{1}{kT}$:

$$Z = \frac{h^{-3N}}{N!} \iint \exp\left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}\right)\right] d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \int \dots \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.1)$$

Si l'on considère le cas d'un gaz parfait, alors $U = 0$ et l'équation (1.1) se simplifie.

$$Z_{GP} = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} V^N \quad \text{avec} \quad \lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2)$$

Rappels On obtient à partir de la fonction de partition :

– L'énergie libre, F

$$F = -kT \text{Ln}(Z) = U - TS$$

– L'énergie interne, U

$$U = - \left(\frac{\partial \text{Ln}(Z)}{\partial \beta} \right)_V$$

– La pression, P

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

– L'entropie, S

$$S = - \frac{F_{GP}}{T} = k \text{Ln}(Z_{GP})$$

1.1 Solution de petites molécules

Calcul de l'entropie

A partir de l'équation (1.2) et de l'approximation de Stirling : $\text{Ln}(N!) \simeq N\text{Ln}(N) - N$, on obtient l'expression de S :

$$\begin{aligned} S &= k\text{Ln}(V^N) - k\text{Ln}(N!) - 3Nk\text{Ln}(\lambda) \\ S &= k\text{Ln}(V^N) - kN\text{Ln}(N) + kN - 3Nk\text{Ln}(\lambda) \\ S &= -kN[3\text{Ln}(\lambda) + \text{Ln}(\rho) - 1] \end{aligned} \quad (1.3)$$

Calcul de l'entropie

Soit $(N_A, V_A) + (N_B, V_B) \longrightarrow (N, V)$ avec $N = N_A + N_B$, $V = V_A + V_B$ et $\rho = \frac{N}{V}$,

N_A, N_B indiscernables

$$\Delta S = S_{AB} - S_A - S_B = N_A k\text{Ln}\left(\frac{\rho_A}{\rho}\right) + N_B k\text{Ln}\left(\frac{\rho_B}{\rho}\right)$$

N_A, N_B discernables

$$\Delta S = S_{AB} - S_A - S_B$$

où :

$$S_{AB} = k\text{Ln}(Z_{AB}) \quad \text{avec} \quad Z_{AB} = \frac{\lambda^{-3N}}{N_A! N_B!} V^N$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= kN_A \text{Ln}\left(\frac{V}{V_A}\right) + kN_B \text{Ln}\left(\frac{V}{V_B}\right) \\ \Delta S &= \underbrace{kN_A \text{Ln}\left(\frac{\rho}{\rho_A}\right) + kN_B \text{Ln}\left(\frac{\rho_B}{\rho}\right)}_{\text{terme de volume}} - \underbrace{kN_A \text{Ln}(X_A) - kN_B \text{Ln}(X_B)}_{\text{terme d'échange}} \end{aligned}$$

Si la densité ne varie pas, $\rho_A = \rho = \rho_B$.

$$\Delta S_{GP} = -kN_A \text{Ln}(X_A) - kN_B \text{Ln}(X_B) \quad (1.4)$$

Modèle du liquide en réseau Si on considère le mélange de 2 fluides incompressibles, l'expression précédente peut se déduire du modèle simplifié du "liquide en réseau".

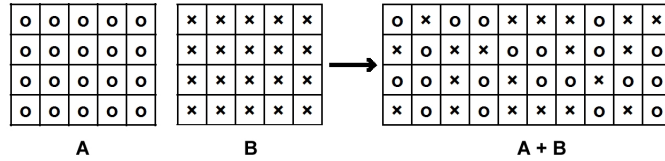


FIGURE 1.1 – Liquide sur réseau. On note qu'il n'y a aucun emplacement vide : c'est une phase condensée.

Soit Ω_A , Ω_B et Ω_{A+B} le nombre de micro-états accessibles à chacun des systèmes. On sait immédiatement que $\Omega_A = \Omega_B = 1$ car l'ensemble des cases sont occupées. Le nombre de micro-états du système $\{A + B\}$ vaut quant à lui :

$$\Omega_{A+B} = \frac{N!}{N_A! \cdot N_B!}$$

1.1 Solution de petites molécules

L'entropie ΔS est dite *de mélange* et s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= k \ln \Omega_{A+B} - \underbrace{k \ln \Omega_A - k \ln \Omega_B}_{=0} \\ &= k \ln \left(\frac{N!}{N_A! N_B!} \right) \\ &= k [\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!] \\ &= -k \left[N_A \ln \frac{N_A}{N} + N_B \ln \frac{N_B}{N} \right]\end{aligned}$$

En introduisant les fractions molaires en A et en B et en notant que $N \cdot k = n \cdot R$, on obtient :

$$\Delta S_m = -nR \cdot (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.5)$$

1.1.1 Solution régulière

Dans le modèle précédent, la solution est idéale, on ne considère pas les interactions entre molécules ($\Delta U = 0$). On cherche ici à prendre en considération ces interactions ($\Delta U \neq 0$). On considère que les particules se mélangent idéalement (structure idéale) et on considère les interactions dans le cadre de l'approximation "champ moyen".

Energie de mélange Soit :

- N_{AA} , N_{BB} et N_{AB} , le nombre de contacts respectifs.
- W_{AA} , W_{BB} et W_{AB} , les interactions respectives.
- z la coordinance.

L'énergie du système vaut respectivement , avant et après le mélange :

$$\begin{aligned}E_A + E_B &= \frac{z}{2} N_A W_{AA} + \frac{z}{2} N_B W_{BB} \\ E_{A+B} &= N_{AA} W_{AA} + N_{BB} W_{BB} + N_{AB} W_{AB}\end{aligned}$$

Or, la relation de conservation s'écrit :

$$\begin{aligned}zN_A &= 2N_{AA} + N_{AB} \\ zN_B &= 2N_{BB} + N_{AB}\end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned}\Delta E_m &= N_{AB} W_{AB} + (N_{AA} - \frac{z}{2} N_A) W_{AA} + (N_{BB} - \frac{z}{2} N_B) W_{BB} \\ &= N_{AB} W_{AB} - \frac{N_{AB}}{2} W_{AA} - \frac{N_{AB}}{2} W_{BB}\end{aligned}$$

avec, $X_i = \frac{N_i}{N}$

On obtient donc :

$$\Delta E_m = N_{AB} \left(W_{AB} - \frac{W_{AA} + W_{BB}}{2} \right) = N_{AB} \cdot w$$

1.1 Solution de petites molécules

Dans le cas d'une structure idéale, on a de plus : $N_{AB} = zNX_A X_B$.

La quantité w est appelée enthalpie libre de transfert. Elle correspond à un remplacement d'une paire AA et BB par 2 paires AB .

Soit $n = \frac{N}{\mathcal{N}}$, avec $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro, alors, $\Delta E = nWX_A X_B$ et $W = z\mathcal{N}w$.

L'Enthalpie libre du système vaut :

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \Delta E_m - T\Delta S_m \\ \Delta G_m &= nWX(1-X) + nRT[X \ln X + (1-X) \ln (1-X)] \\ \text{et} \quad W &= W_T = \Delta H_T - T\Delta S_T = \Delta\mu_T\end{aligned}$$

1.1.2 Précipitation

On remarque :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X}\right)_{X \rightarrow 0} &= -\infty, \text{ la miscibilité existe toujours si } X \rightarrow 0. \\ \text{et} \quad \frac{\partial G_m}{\partial X} &= 0, \text{ condition de limite de solubilité.}\end{aligned}$$

Soluté dans un solvant Soluté A dans un solvant B. On a donc $X_B \rightarrow 1$ et $X = X_A \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= nWX + nRTX \ln X \\ \frac{\partial \Delta G_m}{\partial X} &= 0 \iff W + RT(\ln X + 1) = 0 \\ X \ll 1 \text{ soit, } X_{max} &= \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad (1.6)\end{aligned}$$

W est encore nommé $\Delta\mu_T$ et correspond à l'énergie libre du transfert du soluté dans le solvant, hors entropie de mélange. W est considéré comme un terme enthalpique dans le modèle des solutions régulières (indépendant de T).

Solubilité des molécules organiques dans l'eau Exemple de la solubilité des molécules organiques dans l'eau : alcanes, alcools gras, acide gras.

Expérimentalement, on trouve :

$$X_{max} = X_0 \cdot \exp(-\beta n) \quad (1.7)$$

- n : nombre de carbones dans la chaîne aliphatique
- X_0 : fonction de la tête polaire (terminaison)
- $W = \sum_i w_i$

Exemples :

- CH_2OH $- 2,1kT$
- CH_3 $+ 3,5kT$
- CH_2 $+ 1,4kT$
- $COOH$ $- 8kT$

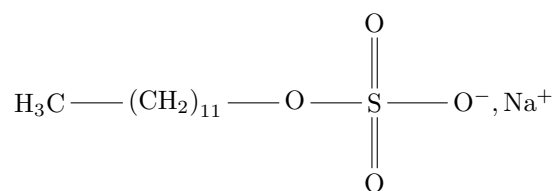
1.2 Solution de molécules amphiphiles

1.2.1 Nature des molécules amphiphiles

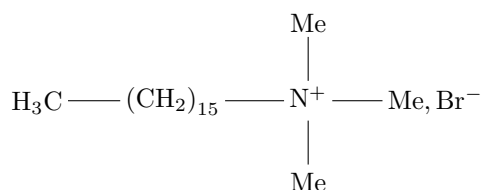
Les molécules amphiphiles sont des molécules ayant une affinité pour deux milieux non miscibles. Elles ont ainsi tendance à peupler les interfaces entre les deux phases et à en abaisser l'énergie de surface.

Il existe quatre classe principales de molécules amphiphiles ou encore tensio-actives, d'où ce terme de tensioactif ou "surfactant".

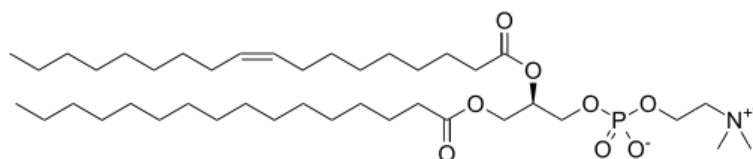
Anionique Sodium dodecyl Sulfate, SDS (industrie)



Cationique Bromure de Cetyltriméthylammonium (toxique)



Zwitterionique Dioleoyl Phosphatidylcholine - DOPC



Non Ionique $C_mEO_n - H$, peut-être biocompatible, cosmétique.

- $C_m \equiv \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{n-1} -$
- $EO_n \equiv (\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$

Le groupe étoxylène (EO) peut-être remplacé par un groupe oxyméthylène ($\text{CH}_2 - \text{O}$) ou un groupe oxytriméthylène ($(\text{CH}_2)_3 - \text{C} - \text{O}$).

Ces tensioactifs ont des propriétés très intéressantes : l'oxyéthylène est soluble à basse température et devient insoluble à haute température.

1.2 Solution de molécules amphiphiles

Notion de HLB La notion de HLB (Hydrophilic - Lipophilic balance) a été introduite en 1954 par Griffin. Il s'agit d'une échelle arbitraire à usage empirique.

Soit E le pourcentage en masse de la partie hydrophile d'un tensioactif.

$$HLB = \frac{E}{5}$$

Exemples :

$C_{12}EO_{20}$	$HLB = 17$	solubles dans l'eau
$C_{12}EO_4$	$HLB = 11$	
$C_{18}EO_2$	$HLB = 6$	insoluble dans l'huile

1.2.2 Micellisation

Si l'on considère le tensioactif $C_{12} - COOH$. L'équation 1.6 ($X_{max} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_T}{kT}\right)$) donne $X = 10^{-5}g/g$. Or, expérimentalement, on trouve $X = 0,3g/g$.

Ce type de molécule, de part leur caractère amphiphile peuvent augmenter leur solubilité en créant des structures auto assemblées dites "micelles" (cf. Figure 1.2).

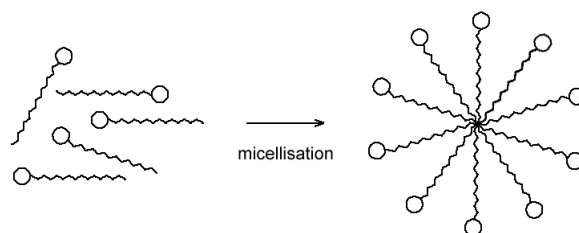
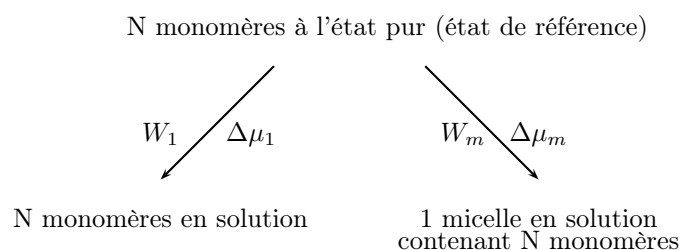


FIGURE 1.2 – Micellisation : N molécules amphiphiles s'assemblent pour donner une micelle.

Justification thermodynamique de l'hypothèse des micelles Soit :

- N : nombre de monomères dans une micelle
- X_1 : fraction molaire de monomères libres
- X : fraction molaire totale de monomères
- X_m : fraction molaire de micelles
- X_N : fraction molaire de monomères dans les micelles.



- W_1 : énergie de transfert d'un monomère.
- W_N : énergie de transfert de N monomères en micelle.
- Ou selon l'écriture classique : $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_m$, variation du potentiel chimique lors de la dissolution soit en monomères soit en micelles.

1.2 Solution de molécules amphiphiles

A l'équilibre :

$$N\Delta\mu_1 = \Delta\mu_m$$

Soit :

$$NW_1 + NRT \ln X_1 = W_m + RT \ln X_m$$

Soit :

$$\frac{RT}{N} \ln X_m = RT \ln X_1 - \left(\frac{W_m}{N} - W_1 \right)$$

On définit W_{mic} :

$$W_{mic} = \frac{W_m}{N} - W_1$$

Soit :

$$\ln X_m = N \ln X_1 - \frac{NW_{mic}}{RT}$$

$$X_m = \left[X_1 \cdot \exp\left(-\frac{W_{mic}}{RT}\right) \right]^N = X_1^N \cdot \exp\left(-\frac{NW_{mic}}{RT}\right)$$

et :

$$X = X_1 + NX_m$$

Soit finalement :

$$X = X_1 + NX_1^N K \quad \text{avec, } K = \exp\left(-\frac{NW_{mic}}{RT}\right)$$

Conclusion : Si $W_{mic} < 0$, $K > 0$, il existe un seuil de concentration au delà duquel les micelles prolifèrent en accord avec les principes de la thermodynamique.

Lois limites

$$X = X_1 + NKX_1^N \iff X - X_1 = NKX_1^N$$

$$(X - X_1)^{\frac{1}{N}} = (NK)^{\frac{1}{N}} \cdot X_1$$

Soit :

$$X_1 = \left(\frac{X - X_1}{NK} \right)^{\frac{1}{N}}$$

Si $X \gg X_1$, soit l'hypothèse de l'existence des micelles au delà de la concentration micellaire seuil, alors :

$$X_1 \approx \left(\frac{X}{NK} \right)^{\frac{1}{N}}$$

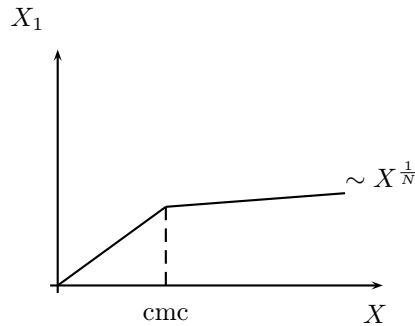


FIGURE 1.3 – Évolution de X_1 en fonction de X . Existence d'une concentration micellaire critique (cmc). Si $N \rightarrow \infty$, alors $X_1 \rightarrow \text{Cste}$, analogue à une transition de phase liquide - solide.

1.2 Solution de molécules amphiphiles

Expression du potentiel μ_1

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^0 + W_1 + RT \ln X_1 \\ &= \mu_1^0 + W_1 + RT \ln \left(\frac{X}{NK} \right)^{\frac{1}{N}}\end{aligned}$$

N est constante, par hypothèse, on a donc :

$$\mu_1 = \text{constante} + \frac{RT}{N} \ln X$$

Donc, μ_1 est constante pour tout X si N est grand.

Définition de la cmc, concentration micellaire critique La cmc est définie par : probabilité égale à 1/2 de rejoindre une micelle ou de rester en solution pour un monomère.

Soit :

$$\begin{aligned}\frac{\partial X_N}{\partial X} &= \frac{\partial X_1}{\partial X} = \frac{1}{2} \quad \text{et, } X = X_1 + NX_1^N K \\ \frac{\partial X}{\partial X_1} &= 1 + N^2 K X_1^{N-1} = 2\end{aligned}$$

Donc,

$$X_1 = \frac{1}{N^2 K}^{\frac{1}{N-1}} = CMC$$

$$\begin{aligned}\ln CMC &= -\frac{1}{N-1}(2 \ln N + \ln K) \\ \ln CMC &\approx -\frac{1}{N} \ln K = \frac{W_{mic}}{RT} \quad \text{avec, } 1 \ll N \ll K\end{aligned}$$

On retrouve une loi analogue à l'expression de la limite de solubilité :

$$\begin{aligned}X_{max} &= \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \\ CMC &= \exp\left(-\frac{W_{mic}}{RT}\right) \quad \text{avec, } W_{mic} = \frac{W_m}{RT} - W_1 < 0\end{aligned}$$

Exemples :

$C_{12}E0_8$, $N = 70$, $cmc = 7 \cdot 10^{-3} mol/l$

$CMC = 1.3 \cdot 10^{-4}$ en fraction molaire, soit $\frac{W_{mic}}{RT} = -9$.

1.2.3 Limite de solubilité et point de Krafft

Selon la température, à l'état pur, N monomères peuvent se trouver à l'état liquide ou solide. De la même façon, N monomères en solution peuvent se trouver, selon la température :

- En solution sous forme de monomères
- En solution sous forme de micelles

La température de Krafft, T_K est définie telle que :

$$\begin{aligned}X_{1,max}(T) &= CMC(T) \\ \exp\left(-\frac{W_1}{RT}\right) &= \exp\left(\frac{W_{mic}}{RT}\right)\end{aligned}$$

1.2 Solution de molécules amphiphiles

Or, on a $W_{mic} = \frac{W_m}{N} - W_1$, donc :

$$-W_1 = W_{mic} \iff +\frac{W_m}{N} - W_1 = -W_1$$

Soit, $W_m = 0$.

W_m Correspond au transfert de N monomères à l'état pur vers une micelle en solution. W_m doit être nul pour la température seuil T_K . Ainsi, le monomère est aussi stable en phase pure qui est supposée liquide ou solide selon la référence.

Soit

$$\Delta H_m - T_k \Delta S_m = 0 \iff T_k = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

Si l'état pur correspond à un état cristallisé, T_K doit être voisin de T_f , soit :

$$\frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \approx \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}$$

Cette hypothèse repose sur l'idée qu'une micelle est un état liquide. De fait, si l'état pur est solide, le passage à la micelle requiert une étape de fusion.

En général, $T_K \lesssim T_f$, car l'entropie acquise par la dispersion des micelles ($RT \ln X_m$) contribue. Ainsi, si T_f augmente parce que la cohésion du solide augmente, on doit s'attendre à voir augmenter T_K .

Conclusion Si $T \geq T_K$, alors $X_{1,max} \geq CMC$ et de fait, les monomères sont consommés dans les micelles. Ainsi, $X = X_1 + NX_m$ augmente d'autant.

1.2.4 Quelques conséquences sur la détergence

Pour la représentation de $\ln X$ en fonction de la température, cf. Fig. 1.4.

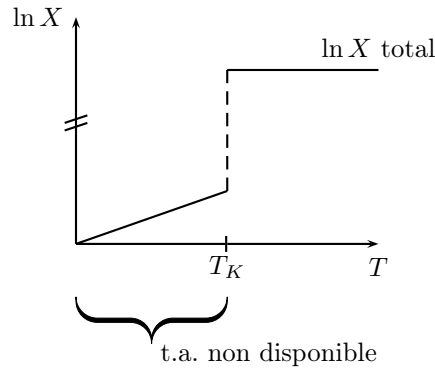


FIGURE 1.4 – Représentation de $\ln X$ en fonction de la température.

1.

$$\begin{aligned} T_K(SDS) &= 10 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_K(CaDS) &= 50 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Les ions divalent sont plus complexant, le solide est plus cohésif, la température de fusion T_f augmente.

2. Si la chaîne est insaturée (oléate) ou branchée (isostérate), alors T_K diminue.

1.2 Solution de molécules amphiphiles

3. $\rightsquigarrow$ Laurate, C_{10} , $T_K = 20 - 30^\circ\text{C}$
 $\rightsquigarrow$ Palmitate, C_{16}
 $\rightsquigarrow$ Stéarate, C_{18} , $T_K = 60^\circ\text{C}$

Conséquence : en présence d'ions Ca^{2+} , les tensioactifs précipitent. Il est nécessaire d'ajouter des polyphosphates pour déplacer l'équilibre. Parfois en quantité plus grande que les tensioactifs!

4. Savon liquide / Savon solide

Triglycérides $\xrightarrow{\text{Saponification}}$ Acide gras + Glycérol

Si $KOH \rightarrow$ Carboxylate de K en solution dans le glycérol

Si $NaOH \rightarrow$ Carboxylate de Na en solution dans le glycérol

$$T_{K_{COO-Na^+}, \text{glycérol}} > T_{K_{COO-K^+}, \text{glycérol}}$$

"Savon de Marseille, à partir des cendres de Salicorne, importé depuis le Moyen-Orient jusqu'aux travaux de N Leblanc (1790)."

Enfin, on notera que les tensioactifs non ioniques sont en général à l'état pur et leur température de Krafft est inférieure à T_{amb} .

Il est également logique que certains détergents requièrent une température supérieure à T_{amb} pour bien fonctionner.

1.2.5 Structure des micelles

Modèle de Hartley (1935) Dans l'étude thermodynamique qui a été menée jusque là, on a considéré un nombre d'agrégation N supposé constant. Introduisons un modèle microscopique pour justifier la structure d'une micelle et donc une valeur de N déductible.

Hypothèses du modèle

- Les chaînes carbonées forment un cœur liquide
- Les têtes polaires sont réparties à la surface

Si le cœur est liquide, donc incompressible, alors 2 paramètres suffisent.

- a_0 : aire par tête polaire
- $N \cdot v_0$: volume du cœur, v_0 volume moléculaire de la partie hydrophobe

$$\left. \begin{array}{l} Na_0 = 4\pi R^2 \\ Nv_0 = \frac{4}{3}\pi R^3 \end{array} \right\} \Rightarrow R = 3 \frac{v_0}{a_0}$$

Exemple : SDS, $N = 70$, $a_0 =$, $R \sim 8nm$.

$\rightsquigarrow v_0$ est une caractéristique de la chaîne (intrinsèque)

$\rightsquigarrow a_0$ et donc R résulte d'une coexistence avec le solvant, équilibre de forces à la surface : répulsion entre têtes polaire $\equiv$ répulsion avec l'eau.

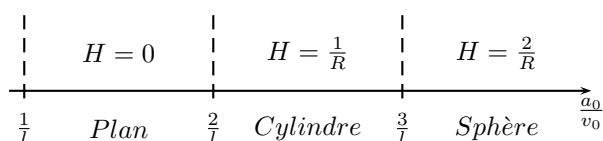
Exemple : Micelles de SDS en présence d'électrolytes. Si I (force ionique) augmente, alors a_0 diminue et donc R et N augmentent.

$\rightsquigarrow$ Néanmoins, R ne peut excéder la longueur de "contour" de la chaîne : l .

Soit $R_{max} = l$, donc, $a_{0min} = \frac{3v_0}{R_{max}} = \frac{3v_0}{l}$

$\rightsquigarrow$ De fait, si a_0 diminue encore, le système doit transiter vers une symétrie cylindrique, puis lamellaire et ainsi varier la courbure :

1.2 Solution de molécules amphiphiles



↪ Ce schéma persiste pour des systèmes inverses.

Conclusion La courbure H des assemblages spontanés de tensioactifs en solution (système binaire) est gouvernée par le rapport $\frac{a_0}{v_0}$. v_0 étant fixé, H est donné par a_0 , a_0 résulte d'une compétition entre les répulsions "tête-tête" et "eau-chaîne".

Quelques exemples

Nom du tensioactif	Caractéristiques	Forme des micelles
DTAB bromure de dodécyltriméthylammonium	C_{12}	Sphères
CTAB bromure de cétyltriméthylammonium	C_{16}	Cylindres
acétate de cétyltriméthylammonium	C_{16} $R_{Br} < R_{acétate}$	Sphères
dipalmitoylphosphatidylcholine	zwitterion tête non chargée	Lamelles

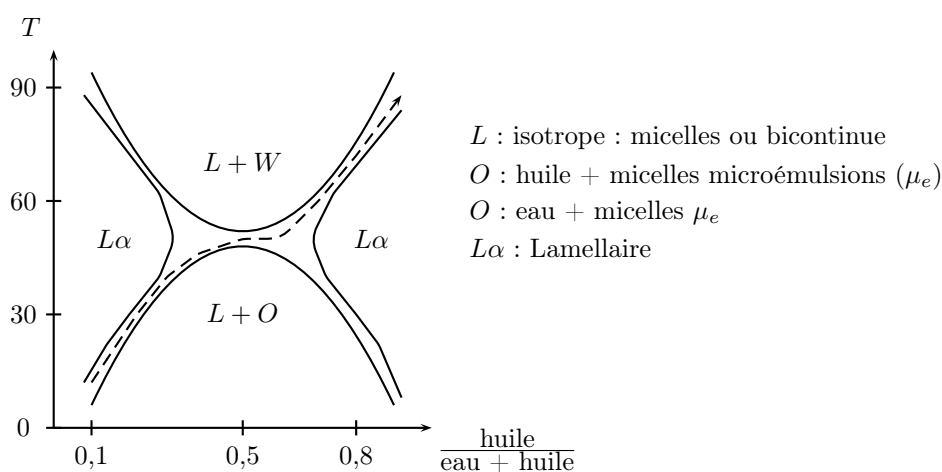
1.2.6 Microémulsions

Définition Mélange eau - huile - tensioactif - ... qui forme une phase homogène (spontanée). Une microémulsion est composée de trois composants au minimum. On considère en plus la température, il y a donc quatre variables.

Exemple : Eau, Tétradécane, $C_{12}EO_5$

Si la concentration en tensioactif ($C_{t.a}$) est constante, on a deux variables indépendantes :

$$T \quad \text{et} \quad \frac{\text{eau}}{\text{huile}}$$



On constate :

1.2 Solution de molécules amphiphiles

- Il existe un chemin monophasique
- Selon la température, a_0 varie et la courbure s'inverse. On passe de micelles directes à micelles inverses.

Commentaires Ce phénomène n'est pas isolé. L'action de la température sur l'hydratation des têtes non ioniques est identique à l'action des électrolytes sur les tensioactifs ioniques. Cependant, cette propriété nécessite l'ajout d'un co-tensioactif (un alcool).

Les tensioactifs non ioniques sont particuliers mais le phénomène est général : la courbure peut s'inverser en fonction de T , ou I .

Courbure spontanée et théorie d'Helfrich Passer d'une description microscopique à une description mésoscopique (continue) s'impose dès qu'un cotensioactif, troisième ou quatrième composant est introduit.

- ↪ En effet, si binaire : t.a + solvant. Il existe un seul paramètre a_0 . Son évolution peut être décrite par des interactions locales.
- ↪ Si le système est plus complexe, il est plus adapté de manipuler des théories continues.
 - Si on ajoute de l'huile dans des micelles directes, alors v_0 est indéterminé.
 - Si un cotensioactif s'insère dans la surface, a_0 est indéterminé.

Donc, pour rationaliser les structures des microémulsions, sachant que v_0 et a_0 peuvent fluctuer. Il faut une autre équation que la simple conservation du volume. Ceci implique alors l'introduction de nouvelles grandeurs.

Théorie d'Helfrich, 1973 Soient H_0 , H_1 , H_2 les courbures spontanées et principales (H_1 et H_2) d'une surface déployée dans l'espace à trois dimensions.

Selon la théorie de l'élasticité, l'accroissement de la surface $d\mathcal{A}$ met en jeu la variation d'énergie libre dG_c , en ce qui concerne la contribution élastique :

$$dG_c = d\mathcal{A} [K_c \cdot (H_1 + H_2 - 2H_0)^2 + K_g \cdot (H_1 H_2)] \quad (1.8)$$

- ↪ Le premier terme est le défaut de courbure moyenne. En effet, il est nul si $H_0 = \frac{1}{2}(H_1 + H_2)$.
- ↪ Le deuxième terme est la contribution "Gaussienne" qui peut favoriser des structures de type "selle de cheval" qui introduit un désordre supplémentaire.
- ↪ K_c , K_g sont les deux constantes élastiques qui, bien sûr, dans notre cas, ont des origines directement moléculaires : twist, bending et origines entropiques au sens mélange de structures (selle de cheval).

En effet si H_1 est de signe opposé à H_2 et que K_g est positif, alors, ce terme est négatif et d'origine entropique.

D'un point de vue expérimental, ces deux constantes sont mesurables et c'est là qu'intervient la force de cette approche. En effet, la diffusion dynamique de la lumière, rayonnée par ces membranes fluctuantes donnant directement ces constantes. L'amplitude et la fréquence des fluctuations renseignent sur les modes concernés.

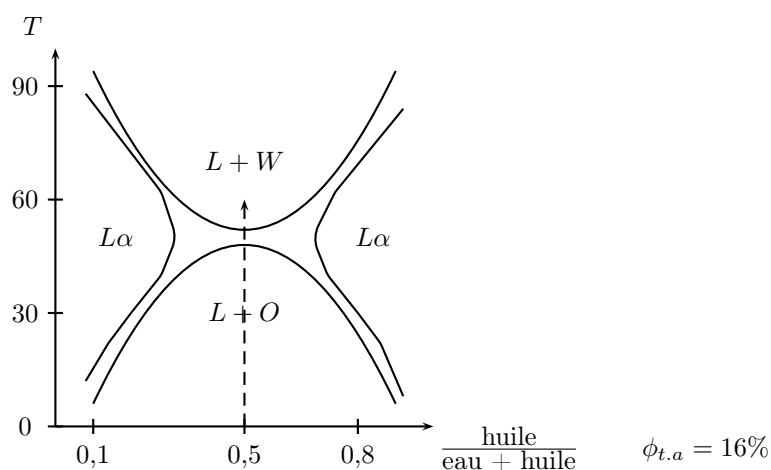
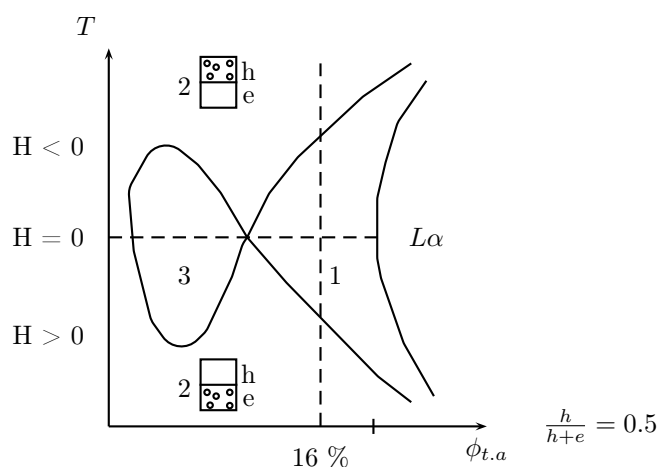
- ↪ Il existe trois types de tensioactifs :
 - $H_0 \gg 0$ ($\sim \frac{1}{l}$) HLB élevé, le premier terme domine, donc des sphères se forment de rayon $\sim \frac{1}{H_0}$
 - $H_0 \equiv 0$ Selon le signe de K_g , on aura soit des grandes sphères, soit des surfaces biconcaves, soit des phases lamellaires.
 - $H_0 \ll 0$. HLB faible, symétrique du premier cas ($H_0 \gg 0$).

Diagramme de phase théorique et expérimental

$$G_{tot} = G_{élastique}(H) + G_{ref}(\text{transfert, mélange, } \dots)$$

1.2 Solution de molécules amphiphiles

Il est possible, selon la formalisation classique des transitions de phase, d'établir un diagramme de phase générique dans le plan $(H, C_{t.a})$ à $\frac{h}{e} = 1$, soit un volume égal d'huile et d'eau .



$\leadsto$ La zone monophonique microémulsion intervient pour $H \sim 0$, soit des mélanges t.a, co-t.a. particuliers, et de plus, des concentrations en t.a. relativement élevées.

Conclusion Domaine d'existence des microémulsions limité, interface à courbure ~ 0 , avec large excès de t.a. De fait, pour atteindre un mélange homogène eau-huile, on préférera les émulsions dont on peut contrôler la durée de vie.

Commentaires La recherche très dynamique sur les microémulsions a démarré en 1973 après le premier choc pétrolier. Comme il sera étudié au prochain chapitre, la tension superficielle entre une phase microémulsion et l'huile ou l'eau est très faible, d'où l'idée de décoller les gouttes de pétrole avec des microémulsions.

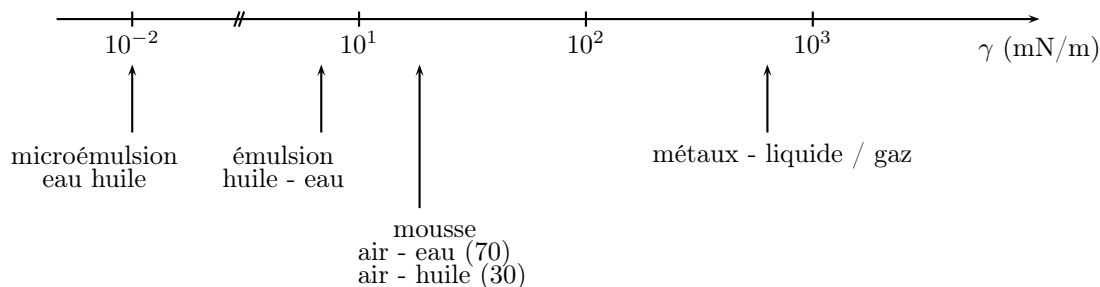
Les microémulsions sont cependant utilisées mais de manière très limitée : chimie interfaciale, transitions sol-gel en micelles, pharmacie transcutanée, voie orale (comme dans le cas de la formulation de la cyclosporine).

1.3 Tension de surface et mouillage

1.3.1 Aspect théorique

Tension superficielle, tension de surface, tension interfaciale, sont des termes différents qui concernent la même quantité : une énergie par unité de surface, γ .

- ↪ Interfaciale : entre deux fluides
- ↪ Superficielle : entre un gaz et un fluide
- ↪ de Surface : entre un fluide et un solide



Expression de la tension de surface

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,N}$$

Si U est l'énergie de cohésion dans une phase homogène, si a est l'aire par molécule, alors on a aussi :

$$\gamma \simeq \frac{U}{2a}$$

Exemple des hydrocarbures :

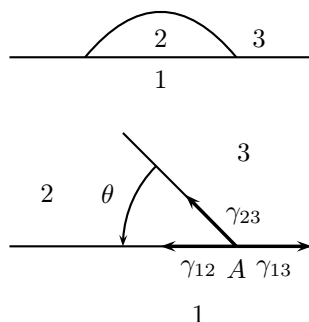
$$\begin{aligned} U &= 3 \text{ kT}/CH_2 & v/CH_2 &= 30 \text{ \AA}^3 \\ d &= 0.7 - 0.8 & a/CH_2 &= v^{2/3} = 10 \text{ \AA}^2 \\ M &= 14 \text{ g/mole } CH_2 \end{aligned}$$

Soit $\gamma \simeq 50 \text{ mN/m}$.

Expérimentalement, on trouve :

$$\begin{aligned} C_{12} & 25 \text{ mN/m} \\ C_8 & 21 \text{ mN/m} \\ C_6 & 18 \text{ mN/m} \end{aligned}$$

Mouillage liquide - solide. Loi de Young Dupré

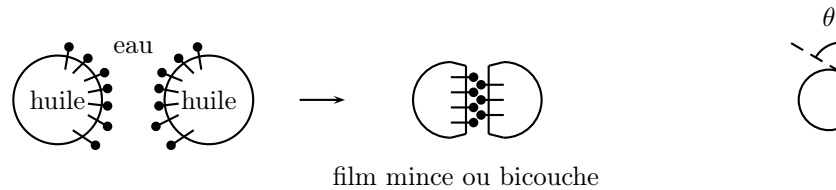


1.3 Tension de surface et mouillage

Soit θ l'angle de contact statique à l'équilibre. On a, en écrivant l'équilibre des forces en A :

$$\gamma_{12} + \gamma_{23} \cdot \cos \theta = \gamma_{13} \quad (1.9)$$

Mouillage liquide - liquide (dans un autre liquide, non miscible, en présence de tensioactifs)



Si ϵ est l'énergie d'adhésion par unité de surface, γ la tension eau/huile avec t.a. alors :

$$\gamma \cos \theta = \gamma - \frac{\epsilon}{2}$$

Soit :

$$\epsilon = 2\gamma \cdot (1 - \cos \theta) \quad (1.10)$$

Pression de Laplace Soit une sphère de rayon R , lorsque le rayon varie de R à $R + dR$, le travail des forces de pression s'écrit :

$$\delta W = -P_1 dV + P_2 dV + \gamma dA = 0$$

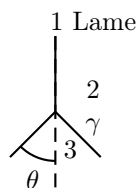
Où γdA est le travail dû à la création de surface. On a donc :

$$P_i - P_e = \frac{2\gamma}{R}$$

Où $P_i - P_e$ représente la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur. Si la surface a une tension γ , alors la courbure sera $R = (\frac{2\gamma}{\Delta P})^{-1}$.

Mesure de la tension de surface Elle peut s'effectuer :

- ↪ A partir d'une mesure de force capillaire : lame de Wilhelmy
- ↪ A partir d'une mesure de forme de goutte soumise à un champ. (g : goutte pendante; ω goutte tournante).



$$F = 2 \cdot (L + l) \cdot \gamma \cdot \cos \theta$$



1.3 Tension de surface et mouillage

Modèle de Gibbs Thermodynamique des Interfaces

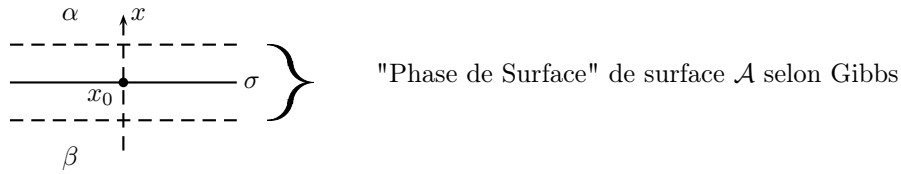
↪ En bulk, G est fonction de T , P et n_i : $G(T, P, n_i)$. On a alors

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i + \dots \\ &= -SdT + vdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

↪ Si on considère une interface, G est maintenant en plus fonction de A : $G(T, P, A, n_i)$

$$dG = -SdT + vdP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (1.11)$$

Phase de Surface Soit un système biphasique avec une interface σ entre deux phases α et β .



Ainsi :

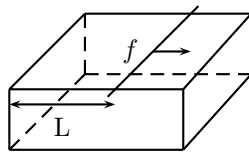
$$n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta + n_i^\sigma \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_i^\alpha &= c_i^\alpha V^\alpha \\ n_i^\beta &= c_i^\beta V^\beta \\ n_i^\sigma &= \Gamma \mathcal{A} \end{cases}$$

En réalité, il existe un profil de concentration près de σ . L'hypothèse de la "phase de surface" permet de dissimuler la complexité de ce profil en l'identifiant à un seul paramètre Γ . La "phase de surface" aura des propriétés thermodynamiques comme les "bulk phases". En particulier, nous chercherons à écrire l'équation d'état qui, cette fois, aura l'expression :

$$\gamma(\Gamma) \quad \text{et pour le bulk : } P(n)$$

En effet, γ a la dimension d'une énergie par unité de surface, ce qui est équivalent à une force par unité de longueur, soit une pression de surface : Π

Concrètement :



γ interface avec t.a.
 γ_0 interface sans t.a.

$$\Delta \Pi = \frac{\Delta f}{L} = \gamma_0 - \gamma$$

1.3 Tension de surface et mouillage

Calcul de l'équation d'état Soient :

- U, S, G les fonctions thermodynamiques de l'ensemble.
- U^i, S^i, G^i les fonctions thermodynamiques de la phase i avec $i \in \{\alpha, \beta, \gamma\}$.

On a :

$$\begin{aligned} dG &= dG^\alpha + dG^\beta + dG^\sigma \\ dG^\sigma &= dG - dG^\alpha - dG^\beta \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned} U^\sigma &= U - U^\alpha - U^\beta \\ S^\sigma &= S - S^\alpha - S^\beta \end{aligned}$$

Donc :

$$\begin{aligned} dG^\sigma &= -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA \\ &\quad - \left[-S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i dn_i^\alpha \right] \\ &\quad - \left[-S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_i \mu_i dn_i^\beta \right] \end{aligned}$$

Notons que tous les potentiels chimiques μ_i sont égaux dans les différentes phases car on est à l'équilibre. On a donc :

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$$

Si on se place dans les conditions isothermes, T constante :

$$G^\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma$$

Or, on a également :

$$dG^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i d\mu_i^\sigma$$

On en déduit donc la relation de Gibbs :

$$\begin{aligned} \sum_i n_i^\sigma d\mu_i + A d\gamma &= 0 \\ \Rightarrow d\gamma &= - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{et} \quad \mu_i(\mu_j) \quad \text{à priori} \end{aligned}$$

$\rightsquigarrow$ Considérons maintenant la situation la plus simple : 2 composants (minimum).

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

Avec :

$$\Gamma_1 = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_{\mu_2, T} \quad \text{et} \quad \Gamma_2 = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{\mu_1, T}$$

μ_1 est effectivement, même dans le cas le plus simple, une fonction de μ_2 . Ces deux dérivées sont donc inaccessibles expérimentalement. Il est néanmoins possible de contourner cette difficulté en définissant une adsorption relative, ce qui revient à fixer l'un des deux potentiels. On fixera celui du solvant. L'équation se simplifie alors en :

$$d\gamma = \Gamma d\mu$$

1.3 Tension de surface et mouillage

où Γ est l'adsorption relative du soluté.

L'équation est d'autant plus vraie que le soluté est dilué, ce qui autorise à écrire :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln X$$

Soit :

$$\begin{aligned} \Gamma &= -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln X} \right)_T \\ &= -\frac{X}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial X} \right)_T \\ &= -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T \end{aligned} \quad (1.12)$$

Si l'espèce adsorbée est un sel (SDS) :

$$d\gamma = -2\Gamma RT d\ln c$$

$$\Gamma = -\frac{c}{2RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T$$

En supposant donc que le contre-ion intervient aussi de façon idéale, l'équation (1.12) nous indique que la quantité adsorbée dépend directement de la pente de l'équation $\gamma(c)$. Donc, si γ sature avec c , cela signifie que Γ sature aussi, même si C continue d'augmenter.

↪ Application à la détergence : solution de t.a.

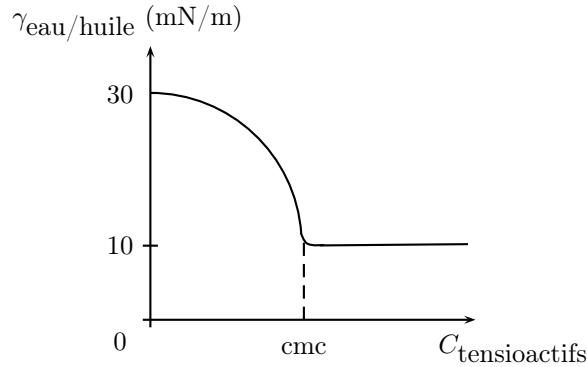


FIGURE 1.5 – Évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs. La tension de surface s'abaisse avec l'apport de tensioactifs, jusqu'à atteindre la cmc.

Au delà de la cmc, γ est constant donc Γ sature. Ainsi, les t.a. qui ont une cmc élevée permettront d'atteindre des Γ élevés et des tensions basses pour une meilleure action détergente.

1.3.2 Pression de Film, ou pression de Surface

$$G^\sigma = \gamma \mathcal{A} + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma$$

G^σ va varier entre G_i^σ et G_f^σ lorsque la concentration en t.a. augmente.

$$G_i^\sigma = \gamma_0 \mathcal{A} + \mu_{H_2O} n_{H_2O}^\sigma$$

$$G_f^\sigma = \gamma \mathcal{A} + \mu_s n_s^\sigma + \mu_{H_2O} n_{H_2O}^\sigma$$

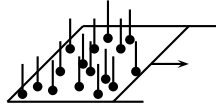
1.3 Tension de surface et mouillage

On a donc :

$$\begin{aligned}\Delta G &= (\gamma - \gamma_0)\mathcal{A} + \mu_s n_s^\sigma \\ \Delta G &= -\Pi\mathcal{A} + \mu_s n_s^\sigma\end{aligned}$$

On retiendra donc que $\gamma = \gamma_0 - \Pi$, ce qui traduit le fait que l'abaissement de tension de surface est d'autant plus important que la pression de surface exercée par les molécules adsorbées (Π) est grande.

La pression de film est mesurable, dans des cas simples, à partir d'une balance de Langmuir.



Dans le cas des tensioactifs, l'existence d'une tension résiduelle pour $c \geq cmc$ est directement liée à l'existence de la cmc .

Typiquement : $\gamma \sim 10 \text{ mJ/m}^2$ et $\Gamma \sim 2 \text{ molécules/nm}^2$

1.3.3 Origine de cette tension de surface

Commentaires sur l'existence d'une tension résiduelle Soient les deux systèmes suivant :

air h e + t.a. (1) γ_1	air h e + t.a. + cot.a. (2) γ_2	i_1 : solution de t.a. dans l'eau et micelles i_2 : microémulsion, micelles gonflées d'huile avec film mixte
---	--	--

Si on considère l'interface entre h et i dans les deux systèmes. A priori, la tension peut se concevoir comme composée de deux termes :

$$\gamma = \gamma_{h/h} + \gamma_{excès}$$

$\gamma_{h/h}$ représente la tension entre les chaînes carbonées et l'huile, soit $\gamma_{hh} \rightarrow 0$ et $\gamma_{excès}$, représentant la tension produite par les frustrations dans le film dont la théorie d'Helfrich peut donner une expression (cf. équation (1.8)).

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \simeq \left(\frac{\partial G_{EL}}{\partial A} \right)_{T,P,n} + \gamma_{\text{frictions}}$$

On a alors :

$$G_{EL} = \int dA [K_c \cdot (H_1 + H_2 - 2H_0)^2 + K_g \cdot (H_1 H_2)]$$

Considérons pour commencer et dans un but plus général, que l'interface k/i a une courbure $\frac{1}{R}$ unique et que la courbure spontanée est $\frac{1}{R_0}$.

$$G_{EL} = 4\pi R^2 \left[2K_c \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)^2 + \frac{K_g}{R^2} \right]$$

1.3 Tension de surface et mouillage

n représente le nombre de moles de sphères de taille R de i dans h (ou de h dans i). Si $R \rightarrow \infty$, dans le cas d'une seule interface :

$$\frac{G_{EL}}{n} = 4\pi \left[2K_c \cdot \left(1 - \frac{R}{R_0} \right)^2 + K_G \right]$$

Si $R \gg R_0$, alors :

$$\frac{G_{EL}}{n} = 4\pi R^2 \left[2 \cdot \frac{K_c}{R_0^2} + \frac{K_g}{R^2} \right] \quad \text{et} \quad A = n4\pi R^2$$

Si $\frac{K_g}{R^2} \ll \frac{2K_c}{R_0^2}$:

$$G_{EL} = 2K_c A H_0^2$$

On a donc :

$$\gamma_{excès} = \frac{\partial G_{EL}}{\partial A} = 2K_c H_0^2$$

Ainsi, γ ou $\gamma_{excès}$ selon notre approche, est la conséquence d'un certain coût en défaut de courbure spontanée. Cette courbure spontanée est proche de celles des micelles gonflées de la microémulsion. On retiendra que si les micelles qui coexistent dans la phase en équilibre sont petites, H_0 grand, alors la tension de l'interface macroscopique sera plus grande.

Comme indiqué dans les paragraphes précédents, les microémulsions ont $H_0 \equiv 0$ et de fait, une tension résiduelle très faible.

Application : Si $K_c \equiv 5kT$, $H_0 = 2nm^{-1}$. Alors : $\gamma = 10mJ/m^2$.

TD - Partie 1

TD N°1

Dans ce sujet on examine certaines propriétés des microémulsions ternaires de type eau-huile-tensioactif, à structure bi-continue et donc de courbure moyenne quasi-nulle. Ces mélanges ternaires capables de donner des microémulsions font usage de tensioactifs non-ioniques dont la chaîne hydrophile est un groupe polyoxyéthylène (EO) formé de N monomères. Cet amphiphile forme des films aux interfaces eau/huile dont l'aire totale fixe le degré de division spontanée en domaine huile et eau. Il en résulte un double réseau interconnecté bi-continu. Il est possible de mesurer, l'aire par tête polaire des tensio-actifs spontanément adsorbés aux interfaces en fonction de la valeur de N pour un même rapport 1/1 d'huile et d'eau et une même concentration en tensioactifs. On imagine assez bien qu'en augmentant N , la tendance à peupler l'interface puisse être modifiée et que cette tendance puisse répondre à une analyse physique. En effet, le tensioactif aura tendance à couvrir au maximum l'interface afin de réduire la tension, cependant augmenter N va entraîner certaines contraintes qui fixeront au final la concentration surfacique à l'équilibre. Nous proposons dans ce sujet de modéliser comment l'aire par tête polaire dépend de N , et d'en déduire certaines propriétés. Dans la suite, on va supposer que l'interface est peuplée par des tensioactifs sous forme de « brosse », tel que chacun occupe une surface $A = D^2$, et que la chaîne hydrophile possédant N monomères s'étend sur une longueur H côté eau. Ces deux paramètres sont bien entendu fonction de N . Dans un premier temps on va étudier le gonflement de la chaîne en supposant que le nombre de tensioactifs encrés est fixé ; dans un deuxième temps, on examinera l'effet des variations de la densité surfacique afin de déduire la situation d'équilibre.

On va considérer tout d'abord la brosse comme une solution semi-diluée de polymères noté 2 dans l'eau noté 1, en négligeant l'encrage. Le polymère possède N monomères. On note V_1 le volume occupé par une molécule d'eau et V_2 le volume occupé par un monomère. On note n_1 et n_2 le nombre de moles d'eau et de polymères, et n le nombre total de moles. On note enfin ϕ_1 et ϕ_2 les fractions volumiques et x_1 , x_2 les fractions molaires respectives, w est le paramètre d'interaction selon le modèle des solutions régulières. L'énergie libre du mélange eau/polymère s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{\Delta G}{nRT} = x_1 \phi_2 w + x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2$$

1. Montrer que cette équation est équivalente à celle que nous avons obtenue en cours, si les volumes molaires du solvant et des monomères sont égaux et si $N = 1$.
2. Exprimer $\frac{\Delta G}{RT}$ en fonction de n_1 , n_2 , N et w , si $v = v_1 = \frac{v_2}{2}$ (condition que l'on conservera dans la suite).
3. Calculer $\frac{\Delta \mu_1}{RT}$ et l'exprimer en fonction de ϕ_2 , N et w .
4. Calculer la pression osmotique Π de la solution en fonction de $\frac{kT}{v}$, ϕ_2 , N et w .

1.3 Tension de surface et mouillage

5. Donner l'expression précédente de Π à l'ordre 3 en ϕ_2 .
On donne : $\ln(1-x) = -\left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} + \dots\right)$
6. Exprimer ϕ_2 en fonction de N , v , A et H puis exprimer Π en fonction de kT , v , A , H , N et w .
7. L'expression de la pression osmotique obtenue en 6. peut être simplifiée si on cherche ultérieurement à l'appliquer à une situation telle que les chaînes sont stériquement contraintes. Justifier pourquoi dans cette situation le terme linéaire doit alors être négligeable devant le terme à l'ordre 2.

On introduit maintenant le fait que la densité de chaînes peut aussi fluctuer puisque c'est l'adsorption à l'équilibre qui fixe aussi la densité surfacique. Ceci revient à considérer D comme une variable. On rappelle que la densité surfacique fixe aussi l'aire des contacts directs entre l'eau et l'huile. Ceci est une contribution évidemment importante, comme l'indique la valeur élevée de la tension de surface eau/huile notée γ .

8. En considérant l'équilibre des forces appliquées sur le parallélépipède de base D et de hauteur H , déduire l'expression de A en fonction des paramètres kT , γ , a , $(1-2w)$ et N ; Pour ce faire on considérera l'équilibre des forces qui s'exerce sur une des arêtes de la base de côté D . On remarque alors que la base est soumise à une force déductible de la tension de surface alors que le côté est soumis à une force due à la pression résultant de l'équilibre précédemment décrit. Ces deux faces se rejoignant sur l'arête, on peut ainsi en déduire un équilibre de forces.
9. A.N. : si $N = 6$, $w = 0$, $a = 0.4nm$ et $\gamma = 50mN/m$, calculer A

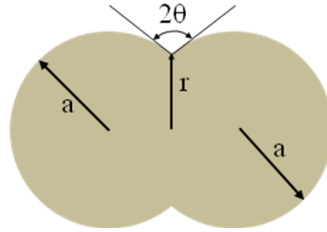
TD N°2

Les émulsions, lorsqu'elles sont formulées avec un tensioactif adapté, acquièrent une métastabilité durable. Nous savons aussi qu'un tensioactif, pour être efficace, doit être soluble dans la phase continue. Par efficace nous entendons que la fréquence de coalescence est faible, de sorte que le temps de vie de l'émulsion est grand. Dans ce contexte il est alors possible d'observer des transitions de phases réversibles, qui conservent l'intégrité des gouttelettes.

Il a été reconnu relativement récemment¹, que sans toutefois contredire la loi de Bancroft, s'il est ajouté dans la phase continue de l'émulsion un soluté, ou solvant, qui limite la solubilité du tensioactif, il apparaît en général des phénomènes d'adhésion. Cette adhésion qui intervient entre les interfaces des gouttelettes recouvertes de tensioactifs est réversible (par opposition aux interactions de van der Waals qui seules en présence d'un excès d'électrolytes produisent des contacts le plus souvent irréversibles). Ainsi, ces monocouches peuvent adhérer et générer des transitions de phases réversibles à l'échelle de la population de gouttelettes. Enfin nous précisons que le mécanisme de cette adhésion, pour les émulsions directes comme il en sera question dans la suite, exhibe une phénoménologie assez ressemblante à la précipitation des tensioactifs en fonction de la température et de l'ajout de sel. Nous allons considérer dans ce qui suit une émulsion directe stabilisée par du SDS (dodecyl sulfate de sodium) à laquelle on ajoute du NaCl à la concentration C et maintenue à la température T . La solubilité du SDS diminue lorsque C augmente ou lorsque T diminue. L'adhésion des gouttelettes suit la même tendance : si $\epsilon(T, C)$ est l'énergie d'adhésion par unité de surface : ϵ augmente si T diminue et/ou si C augmente. Le processus d'adhésion met conceptuellement en jeu deux étapes :

- i création d'une surface supplémentaire Δs afin de créer le patch prêt à adhérer, de rayon r ,
- ii adhésion des deux patches avec une énergie de surface adhésive ϵ .

Cette adhésion va finalement induire un angle de contact selon le schéma de la figure ci-dessous.



1. Écrire la relation qui lie ϵ , l'angle de contact θ , et la tension de surface eau-huile γ , cette loi est connue sous le nom de loi de Young-Dupré.
2. Soit u_c l'énergie totale de contact entre deux gouttelettes lorsque l'angle de contact d'équilibre est θ , $u_c = \Delta s + u_s$. Exprimer u_s en fonction de r et ϵ .
3. Un calcul de minimisation montre que $\Delta s = -\frac{u_s}{2}$. Donner alors l'expression de u_c en fonction de r et ϵ .
4. On considère que le rayon de la gouttelette a est indépendant de θ , ce qui est vrai dans la mesure où cet angle reste faible. Soit r , le rayon du patch adhésif. Exprimer alors u_c en fonction de a , ϵ et γ .
5. Si on suppose que le rapport $\frac{\epsilon}{4\gamma}$ est petit devant 1, montrer que $u_c = -\frac{\pi a^2 \epsilon^2}{2\gamma}$.
6. Soit le paramètre δ qui définit la portée de cette interaction adhésive égale à $2a\delta$. Le mécanisme de cette interaction conduit à attribuer une portée de l'ordre d'une taille moléculaire (inférieure à 1 nm). Soit ϕ la fraction volumique de gouttelettes dispersées dans un volume

1. P.Poulin, Thèse : Adhésion d'interfaces fluides et agrégation colloïdale dans les émulsions ; 1995

1.3 Tension de surface et mouillage

V , quel est le seul type de transition de phases envisageable si $a = 0.25 \mu\text{m}$? Tracer le diagramme de phases générique dans un plan $\left(\frac{u_c}{kT}, \phi\right)$.

7. $T^*(C)$ est la température de transition de mouillage (telle que θ devient non nul pour des gouttelettes macroscopiques et donc non browniennes). On donne les relations empiriques suivantes extraites de la référence précédente :

$$\begin{aligned}\epsilon(T, C) &= a(C) \cdot (T - T^*(C))^2 & \text{si } T < T^*(C) \\ \epsilon(T, C) &= 0 & \text{si } T > T^*(C)\end{aligned}$$

Préciser alors la dépendance de u_c avec l'écart de température $\Delta T = T - T^*$.

8. On parle en général de transition de gel lorsque le système transite subitement sous une forme agrégée mais non compacte (percolation de clusters ayant une structure fractale). A partir de l'équation simplifiée décrivant la transition de phases de type liquide-solide : $\ln \phi = \frac{zu_c}{2kT} - \ln \frac{\lambda^3}{v}$, où z est la coordinence du solide, λ la longueur d'onde de Broglie dont l'expression est : $\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi mkT}$, et v le volume d'une gouttelette.

Exprimer $T(\phi)$ sous la forme $T = T^* + f(\phi)$. Quel est le signe de $f(\phi)$, justifier en une phrase.

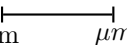
9. Donner alors l'allure du diagramme de phases dans le plan (T, ϕ) et identifier les zones de type liquide ou solide.
10. Pour une concentration donnée C , classer par ordre croissant T^* , $T_g(a_1)$ et $T_g(a_2)$, si a_1 et a_2 sont les rayons des gouttelettes tels que a_1 supérieur à a_2 .

Partie 2

Systèmes Métastables

2.1 Origine de la métastabilité

Échelle colloïdale

- ↪ Dimension de la phase dispersée : nm  μm
- ↪ Grande variété de matériaux : dispersion, émulsion, mousse, fumée, ...
- ↪ Très nombreuses applications : argile, milieu biologique, détergente, route, céramiques.

Exemple Composition d'une peinture commerciale à l'eau :

- ↪ Solvant : eau, 30%.
- ↪ Opacifiants : $CaCO_3$, talc, à 37%.
- ↪ Pigments : TiO_2 , 14%.
- ↪ Polymères cellulosique soluble, 7%.
- ↪ Liants : Latex, 11%.
- ↪ Epaisissants : polymère - t.a., 1%.

Diversité des états colloïdaux La diversité des états colloïdaux est immense car ce n'est pas la composition seulement qui fixe l'état final. Le procédé compte aussi. Ces systèmes ont des propriétés remarquables :

- ↪ Propriétés optiques, liées à la structure.
- ↪ Mécanique (seuil et écoulement).
- ↪ Le mûrissement du système à l'usage est très modulable.

En général, les colloïdes sont intrinsèquement instables, parfois métastables, car l'entropie du mélange ne compense pas l'énergie de surface qui est élevée.

Forces agissant dans les systèmes métastables

La métastabilité implique l'existence de forces de surface répulsives pour s'opposer aux interactions de Van der Waals, attractives.

- ↪ L'interaction de Van der Waals est directement responsable de γ_0 . L'énergie de surface, en absence d'agents tensioactifs :

$$\gamma_0 = \frac{U}{2a}$$

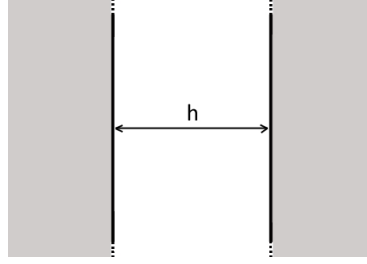
- ↪ Energie de Van der Waals entre deux plans infinis : Le calcul donne :

$$\frac{U}{S} = \frac{H}{12\pi h^2} \Rightarrow P = -\frac{H}{6\pi h^3}$$

où H est la constante de Hamaker ($\sim kT$).

Cette pression est négative. Pour $h = 2$ nm, on a $P = -0,3$ atm.

2.1 Origine de la métastabilité



Origine des pressions positives L'origine de ces pressions positives, et donc, de la métastabilité est due à "un excès de concentration aux interfaces". Il est dû à l'adsorption, l'ionisation, etc.

En effet, un excès de concentration va générer une surpression dans le film mince, d'origine osmotique (excès d'un soluté).

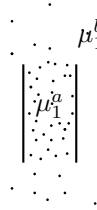


FIGURE 2.1 – Surpression d'origine osmotique dans le film mince

Notons le solvant avec un indice 1 et le soluté avec un indice 2. En a, supposons un excès de 2 (soluté). $[X_2^a] = 1 - [X_1^a]$

$$\begin{aligned}\mu_1^a &= \mu_1^b \\ \mu_0 + RT \ln X_1^a + v \int d\Pi &= \mu_0 \\ RT \ln X_1^a &= -v \int d\Pi \\ \Delta\Pi &= -\frac{RT}{v_1} \ln X_1^a = -\frac{RT}{v_1} \ln(1 - X_2^a)\end{aligned}$$

Comme on a $X_2 \ll 1$:

$$\Delta\Pi = \frac{RT}{v_1} X_2^a = \frac{RT}{v_1} \frac{N_2}{N_2 + N_1}$$

De même, on a $N_2 \ll N_1$:

$$\Delta\Pi = \frac{RT}{v_1} \frac{N_2}{N_1} \simeq RT \frac{N_2}{V}$$

Soit

$$\Delta\Pi = n_2 RT$$

Avec n_2 , nombre de mole/unité de volume de l'espèce en excès.

Application à des polymères adsorbés Si typiquement $1mg/m^2$, $M_{monomre} = 100g/mole$, $d = 2nm$.

Soit 12 monomères dans $2nm^3$, $6 \cdot 10^{27}/m^3$.

$\Delta P \sim \eta kT = 240atm$

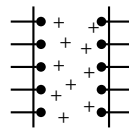
$\Delta P_{mesuré} = 50atm$, en accord avec l'existence d'états métastables.

2.1 Origine de la métastabilité



Application à des surfaces chargées Si

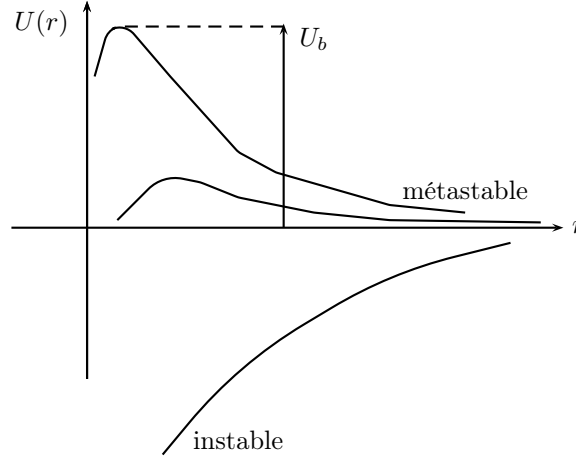
- $0,1 \text{ charge} / \text{nm}^2$
- $d = 2 \text{ nm}$
- $C_{\text{contre-ions}} = 0,1 \cdot 10^{27} / \text{m}^3$.
- $\Delta P = 4 \text{ atm}$, à comparer avec $-PVdW = 0,3 \text{ atm}$



Ainsi, nous pouvons conclure que l'adsorption et/ou l'ionisation conduisant naturellement à des états métastables. Seule condition : le processus d'adsorption, après nucléation ou fragmentation, doit être plus rapide que la recombinaison pendant le procédé.

2.2 Thermodynamique des états métastables

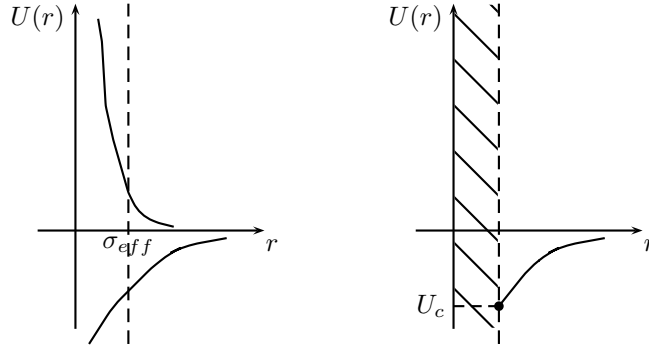
Schéma d'ensemble et évolution prédictible A partir du profil d'interaction de paire entre particules : $U(r)$.



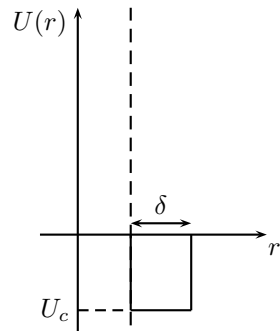
↪ Ainsi, si $U_b \gg kT$, la métastabilité peut se confondre avec un état stable. La solution colloïdale peut alors obéir à la thermodynamique.

Si σ est le diamètre des particules, alors on peut définir un diamètre effectif $\sigma_{eff} \simeq \sigma$ tel que $U_b \gg kT$, hypothèse du coeur dur (répulsion infinie).

Les interactions attractives ne sont donc considérées opérantes que pour $r > \sigma_{eff}$



La description du potentiel attractif peut encore se simplifier en assimilant le profil à une forme carrée à deux paramètres : U_c et λ .



$$\epsilon = \frac{U_c}{kT}$$

$$\lambda = 1 + \frac{\delta}{\sigma_{eff}} \simeq 1 + \frac{\delta}{\sigma}$$

$$\text{si } r > \lambda\sigma, U = 0$$

$$\text{si } \sigma < r < \lambda\sigma, U = U_c$$

2.2 Thermodynamique des états métastables

2.2.1 Diagrammes de phases du corps pur

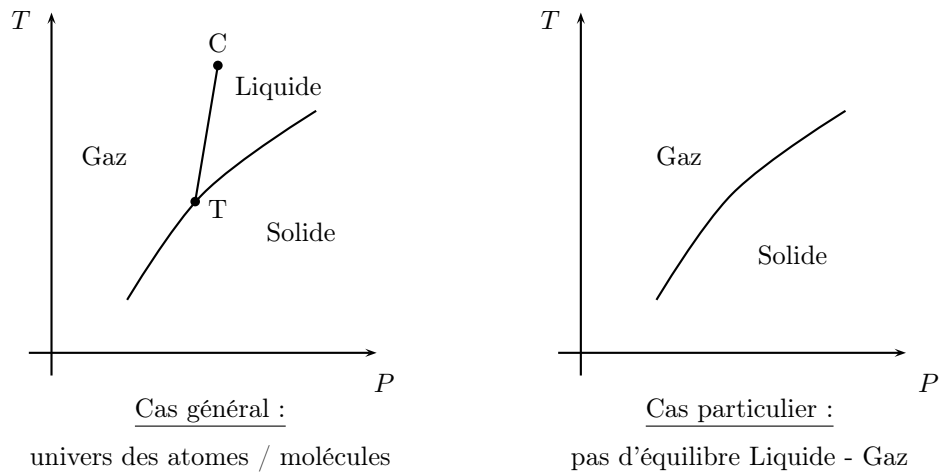


FIGURE 2.2 – Diagrammes de phase en coordonnées (T,P)

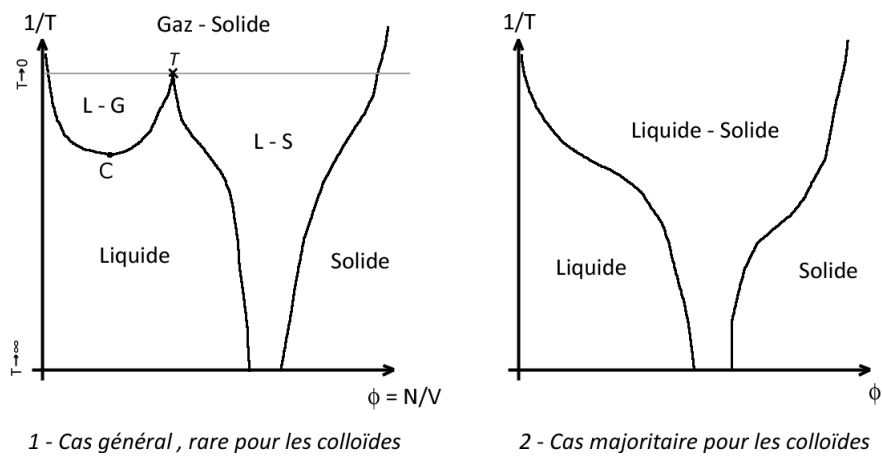


FIGURE 2.3 – Diagrammes de phase en coordonnées $(1/T, \phi)$. A gauche, $\frac{\delta}{\sigma} \sim 1$. A droite, $\frac{\delta}{\sigma} \ll 1$

L'échelle colloïdale est de 10^3 à 10^4 fois l'échelle atomique. De fait, $\frac{\delta}{\sigma}$ devient plus petit et fait disparaître le point critique et triple.

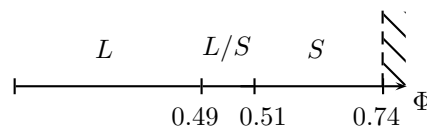


FIGURE 2.4 – Système athermique - $\epsilon = 0$ - Sphères dures

Phénoménologie d'une transition L-S ou "floculation" réversible d'un système colloïdal cf. Fig. 2.5

Le solide réversible colloïdal est une crème.

La physique expérimentale des colloïdes est riche car (ϵ, λ) peut être modulé selon la formulation.

2.2 Thermodynamique des états métastables

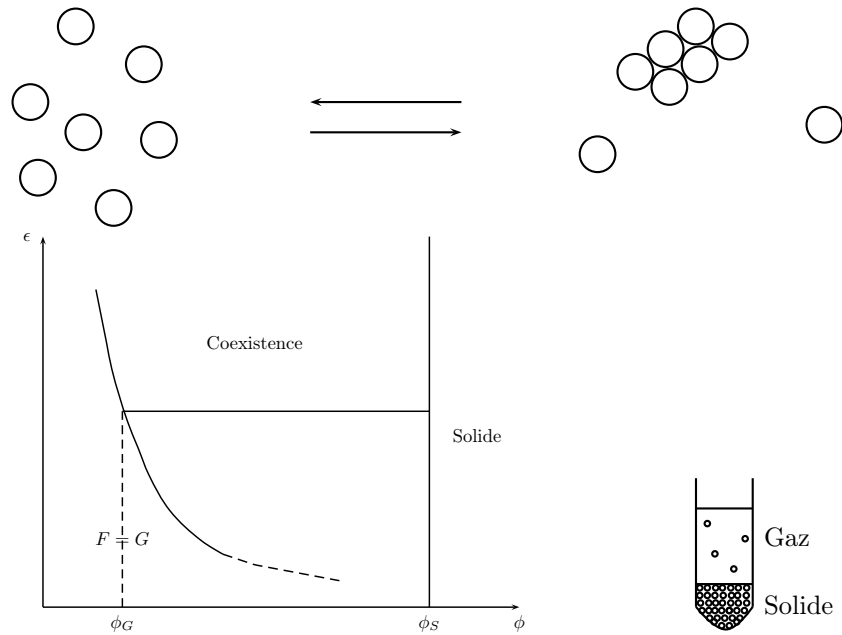


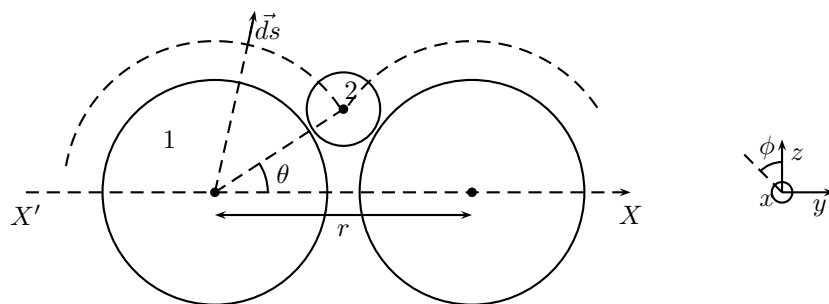
FIGURE 2.5 – Transition Liquide - Solide

2.2.2 Interactions de déplétion

Le phénomène de déplétion est très général et intervient dès qu'un système colloïdal binaire possède une dissymétrie des diamètres des deux populations.

Exemples :

- Emulsion + excès de tensioactif sous forme de micelles
- Suspension, dispersion stabilisée par un excès de polymères



Soit :

- R_m , le rayon du colloïde 2
- R , le rayon du colloïde 1
- θ , l'angle minimal d'approche de 2
- ϕ , la rotation dans le plan (z, y)
- n , la concentration en 2
- $\bar{\sigma} = R + R_m$
- $\sigma = 2R$

2.2 Thermodynamique des états métastables

Hypothèses du modèle

- Le système colloïdal (2) agit sur (1) comme un gaz parfait en termes de pression exercée sur la surface de (1).
- (1) et (2) sont supposés interagir comme des sphères dures de rayons R et R_m .

Le système colloïdal (2) exerce une pression sur (1), soit une force locale : $\vec{df}$

$$\vec{df} = nkT \vec{ds} \quad \text{avec,} \quad \vec{ds} = \bar{\sigma}^2 \sin \theta d\theta d\phi \vec{u}$$

En projetant sur l'axe XX' , on a :

$$df_{XX'} = nkT \bar{\sigma}^2 \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi$$

Soit :

$$\begin{aligned} f(r)_{XX'} &= nkT \bar{\sigma}^2 \int_{\theta}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi \\ f(r)_{XX'} &= nkT \pi \bar{\sigma}^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad \text{avec} \quad \cos \theta = \frac{r}{2\bar{\sigma}} \\ f(r) &= \begin{cases} nkT \pi \bar{\sigma}^2 \left(1 - \frac{r^2}{4\bar{\sigma}^2}\right) & \text{si } \sigma \leq r \leq 2\bar{\sigma} \\ 0 & \text{si } r > 2\bar{\sigma} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.1)$$

On a donc :

$$\begin{aligned} U(r) &= - \int_r^{2\bar{\sigma}} f(r) dr \\ U(r) &= \frac{4\pi}{3} nkT \bar{\sigma}^3 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{\bar{\sigma}} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{\bar{\sigma}}\right)^3\right) \\ U_c &= U(\sigma) \\ U_c &= \frac{4\pi}{3} nkT \bar{\sigma}^3 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{\sigma}{\bar{\sigma}} + \frac{1}{16} \left(\frac{\sigma}{\bar{\sigma}}\right)^3\right) \end{aligned}$$

En notant :

$$\frac{\sigma}{\bar{\sigma}} = \frac{2R}{R + R_m} = \frac{2}{1+x}, \quad \text{avec :} \quad x = \frac{R_m}{R}$$

On a :

$$U_c = \frac{4\pi}{3} nkT \bar{\sigma}^3 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{2}{1+x} + \frac{1}{16} \left(\frac{2}{1+x}\right)^3\right)$$

Si $x \ll 1$, on peut développer : $\frac{1}{(1+x)^n} \sim 1 - nx + \frac{n(n+1)}{2!}x^2 - \frac{n(n+1)(n+2)}{3!}x^3$

$$U_c = \frac{4\pi}{3} nkT \bar{\sigma}^3 \frac{3x^2}{2}$$

Soit :

$$\begin{aligned} U_c &= 2\pi nkT \bar{\sigma}^3 \left(\frac{R_m}{R}\right)^2 \\ U_c &= 2\pi nkT R_m^2 R \\ U_c &= 2\pi \Pi_2 R_m^2 R \quad \text{et} \quad \Pi_2 = nkT \end{aligned}$$

2.2 Thermodynamique des états métastables

Où, en introduisant la quantité Φ_m , fraction volumique en colloïdes de type (2) : $\Phi_m = \frac{4}{3}\pi n R_m^3$

$$U_c = \frac{3}{2}kT\Phi_m \frac{R}{R_m} \quad (2.2)$$

Application : $\frac{R}{R_m} = 100$, $\Phi_m = 1\%$, $U_c = -\frac{3}{2}kT$.

Profil : cf. Fig. 2.6

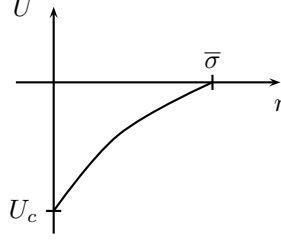


FIGURE 2.6 – Profil énergétique en fonction de r

Ainsi, en variant la nature et la concentration en (2), le potentiel est modifié selon les paramètres U_c et $\bar{\sigma}$.

2.2.3 Transition de phases liquide-solide ou floculation

C'est sans doute le phénomène le plus répandu en formulation des colloïdes, dont l'analyse et l'observation permettent de comprendre et déduire l'origine des interactions. L'objectif est de comprendre la floculation réversible des systèmes colloïdaux grâce à la théorie des transitions de phases à l'équilibre, et ainsi d'en déduire des lois prédictives simples grâce à des limites inhérentes à ces systèmes.

Soit

- deux phases en équilibre, 1 et 2
- N_1 particules dans (1), de volume V_1
- N_2 particules dans (2), de volume V_2

On peut donc définir pour le système les variables F , V et N :

$$\begin{aligned} F &= F_1(T, V_1, N_1) + F_2(T, V_2, N_2) \\ N &= N_1 + N_2 \\ V &= V_1 + V_2 \end{aligned} \quad \text{Soit deux paramètres indépendants}$$

Or, on sait que pour un système à l'équilibre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{V_1, T} = 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V_1} \right)_{N_1, T} = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial (F_1 + F_2)}{\partial N_1} \right)_{V_1} = 0 \\ \left(\frac{\partial (F_1 + F_2)}{\partial V_1} \right)_{N_1} = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{V_2} \\ \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_{N_2} \end{array} \right.$$

Soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = \mu_2 \\ P_1 = P_2 \end{array} \right. \quad (2.3)$$

On a donc l'équilibre thermodynamique et mécanique.

F est une fonction homogène d'ordre 1 par rapport à V :

2.2 Thermodynamique des états métastables

$$\begin{aligned} F_i(T, V_i, N_i) &= V_i \cdot f\left(T, \frac{V_i}{V_i}, \frac{N_i}{V_i}\right) \\ &= V_i \cdot f(T, n_i) \end{aligned}$$

n_i est une concentration, f est une densité d'énergie libre.

On remarque que :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_{N_1} &= \left(\frac{\partial f_1 \cdot V_1}{\partial V_1}\right)_{N_1} = f_1 + V_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial V_1}\right)_{N_1} \\ &= f_1 + V_1 \frac{\partial f_1}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial V_1} \\ &= f_1 - n_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial n_1}\right)_{N_1} \end{aligned}$$

De même :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right)_{V_1} &= \left(\frac{\partial f_1 \cdot V_1}{\partial N_1}\right)_{V_1} = V_1 \left(\frac{\partial f_1}{\partial N_1}\right)_{V_1} \\ &= V_1 \frac{\partial f_1}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial N_1} \\ &= V_1 \frac{1}{V_1} \left(\frac{\partial f_1}{\partial n_1}\right)_{V_1} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial n_1}\right)_{V_1} \end{aligned}$$

Le système (2.3) s'écrit alors :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial f_1}{\partial n_1}\right)_{V_1} &= \left(\frac{\partial f_2}{\partial n_2}\right)_{V_2} \\ f_1 - n_1 \cdot \left(\frac{\partial f_1}{\partial n_1}\right)_{V_1} &= f_2 - n_2 \cdot \left(\frac{\partial f_2}{\partial n_2}\right)_{V_2} \end{cases} \quad (2.4)$$

Nous limitons notre description à une transition de type Liquide - Solide ou Fluide - Solide. De plus, nous supposons que le liquide est un gaz parfait et que le solide est incompressible harmonique (une seule fréquence de phonons, ω_0). Soit :

$$f = \frac{F}{VkT} \quad Z_{GP} = \frac{\lambda^{-3N} V^N}{N!}$$

On a, pour le liquide (modélisé par un gaz parfait) :

$$f_g(n_g) = n_g \ln n_g \lambda^3 - n_g$$

$$f_s(n_s) = n_s (\beta U_0 - K)$$

avec $K = 3 \ln \frac{kT}{\hbar \omega_0}$ et $\beta U_0 = \frac{z}{2} \beta U_c$, où z est la coordonnée du solide.

Si le solide est incompressible, alors il existe une seule valeur n_s^* et le système des deux équations est dégénéré en une équation sachant que la première condition de l'équation (2.4) sera toujours vérifiée. On remarque que la deuxième condition est également l'équation d'une tangente commune qui se simplifie en :

$$f_g(n_g) + (n_s^* - n_g) \frac{\partial f_g}{\partial n_g} = f_s(n_s^*)$$

dont la signification graphique est représentée sur la figure 2.8.

2.2 Thermodynamique des états métastables

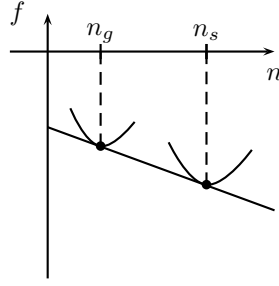


FIGURE 2.7 – Représentation de la tangente commune

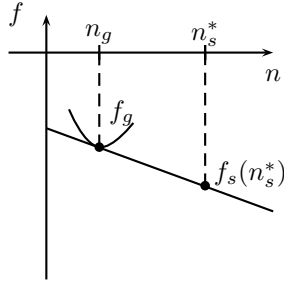


FIGURE 2.8 – Signification de la simplification de l'équation de la tangente commune (une variable, une équation).

En introduisant les expressions précédentes de f_g et de f_s et en écrivant $n = \frac{\Phi}{v}$ (v , volume d'une particule) :

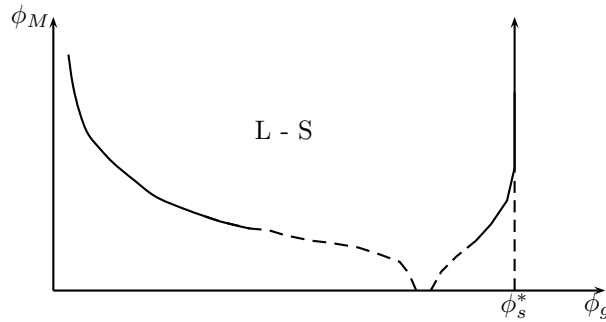
$$\frac{z}{2}|\beta U_c| = \frac{\Phi_g}{\Phi_s} + |\ln \Phi_g| + \Sigma$$

Si $\phi_g \ll 1$ alors $|\ln \phi_g| \gg \phi_g$ et :

$$\frac{z}{2}|\beta U_c| \simeq |\ln \Phi| + \Sigma$$

A titre d'exemple, si on suppose U_c donné par un mécanisme de déplétion : $U_c = \frac{3}{2}k\Gamma\Phi_m(\frac{R}{R_m})$ et si $z = 6$, alors :

$$\Phi_m = \frac{2}{9} \frac{R_m}{R} (|\ln \Phi| + \Sigma)$$



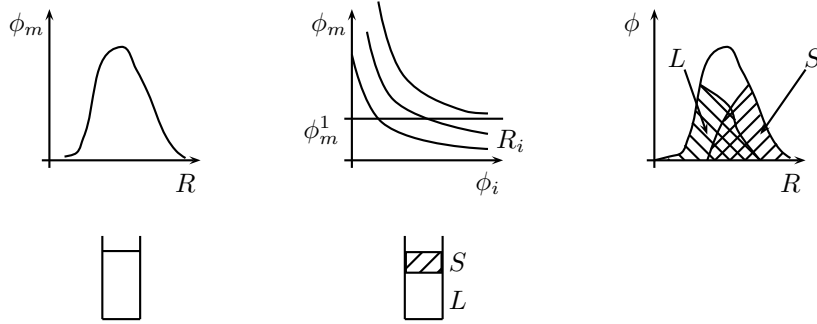
dont on peut déduire alors la dépendance en fonction de R : si Φ est constant, alors :

$$\Phi_m^* \sim \frac{1}{R} \quad (2.5)$$

Cette propriété conduit à une méthode naturelle de purification "en taille" à partir d'un système polydisperse.

2.2 Thermodynamique des états métastables

En effet, les plus grosses particules ou gouttelettes seront sensibles à une fraction volumique Φ_m plus faible et seront sélectivement séparées :



En quelques étapes, environ 5, on peut obtenir des systèmes capables de cristalliser sur des distances de l'ordre de 10 à 20R.

Transition de phases et produit de solubilité cf. Fig. 2.9

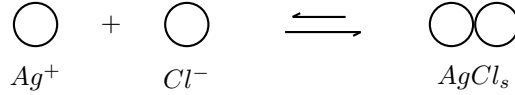


FIGURE 2.9 – Schéma de la transition de phase liquide - solide pour $AgCl_s$.

Selon l'écriture des chimistes :

$$\rightsquigarrow \mu_{s_{AgCl}}^0 = \mu_{Ag^+}^0 + \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln Ag^+ Cl^-$$

$$\Delta\mu_{ls}^0 + 2RT \ln s = 0 \iff s = \exp - \frac{-\Delta\mu_{ls}^0}{2RT}$$

Le facteur 2 traduit la stoechiométrie.

$$\rightsquigarrow \text{Selon le formalisme des solutions régulières : } \frac{\partial G}{\partial X} = 0 \iff \Delta\mu = 0$$

$$X_m = \exp - \frac{W}{RT} = \exp - \frac{\Delta\mu_T}{RT}$$

$\rightsquigarrow$ Selon le formalisme de la transition liquide - solide entre un GP et un solide incompressible harmonique : $\ln \Phi = \frac{z}{2} |\beta U_c| + \text{constante}$

$$\Phi = K \exp \frac{z}{2} |\beta U_c| \iff \Phi = \exp - \frac{\Delta\mu_T}{RT}$$

2.2.4 Application des diagrammes de phases à la formulation

Déplétion des polymères en milieu inverse

$$U_c = -2\pi \Pi_{os} R_m^2 R$$

Soit :

- n : le nombre de monomères dans le polymère
- ϕ_M : la fraction massique en polymères
- ϕ : la fraction volumique en colloïdes

2.3 Structure et cinétique des systèmes instables

Alors :

$$\Pi_{os} \sim \frac{\phi_M}{n} \quad , \text{ car } \quad \frac{\phi_M}{n} \sim \text{concentration}$$

Si R_g est le rayon de giration :

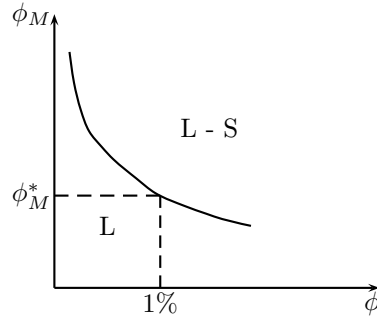
$$R_g \sim n^{0.5-0.6}$$

Donc :

$$U_c \sim \phi_M n^{0-0.2}$$

Or, on peut mesurer expérimentalement $U_c^*(n)$ où U_c^* est le potentiel de contact seuil tel que la transition s'opère à $\phi = \text{cste}$. $U_c^*(n)$ n'est constant que si ϕ est constant, car :

$$\frac{\Phi}{K} = \exp \frac{z}{2} |\beta U_c|$$



Soit :

$$\Phi_M^*(n)^\alpha = \text{Constante}$$

Donc :

$$\Phi_M^* \propto n^{-\alpha} \quad \text{avec } \alpha \text{ compris entre } 0 \text{ et } 0,2$$

Conclusion Si n augmente, Φ_M^* varie peu car U_c est composée à la fois de Π_{os} et de la portée de l'interaction qui évoluent en sens opposé si n augmente (ou presque).

2.3 Structure et cinétique des systèmes instables

2.3.1 Fréquence de collision

Soit :

- $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ avec :
 - $\rightsquigarrow \eta$ la viscosité du milieu continu
 - $\rightsquigarrow a$ le rayon d'une particule
- $\langle X^2 \rangle = Dt$, le libre parcours moyen
- $k_{on} = 4\pi Da$, indépendant de a
- $\mathcal{T}_{\text{collision}} = \frac{1}{k_{on}C}$, où C est la concentration en particules

Application : $a = 100nm$, $\phi = 0.1\%$, $\mathcal{T} \simeq 1s$

2.3 Structure et cinétique des systèmes instables

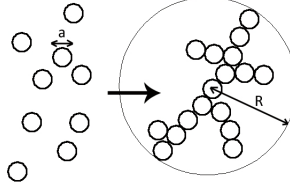


FIGURE 2.10 – Formation d'agrégats de taille R

2.3.2 Structure des gels colloïdaux

DLCA On se place dans la limite : $Uc \rightarrow -\infty$. Diffusion Limited Cluster Agregation (DLCA)

Soit :

- N_R , le nombre de particules dans un cluster de taille R
- a , la taille d'une particule et ϕ la fraction volumique
- N , le nombre total de particules, N_c le nombre de clusters et ϕ_c la fraction volumique en clusters
- df , la dimension fractale

On a, dans le cas de la DLCA :

$$N_R = A \left(\frac{R}{a} \right)^{df} \quad \text{et} \quad df = 1.8$$

Soit :

$$\begin{cases} \phi &= N \frac{4}{3} \pi \frac{a^3}{V} \\ \phi_c &= N_c \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{V} \end{cases} \Rightarrow \frac{\phi}{\phi_c} = \frac{N}{N_c} \left(\frac{a}{R} \right)^3 = N_R \left(\frac{a}{R} \right)^3$$

Il vient :

$$\frac{\phi}{\phi_c} \sim \left(\frac{a}{R} \right)^3 \left(\frac{R}{a} \right)^{df}$$

La transition de gel intervient pour $\phi_c \sim 1$ et $R \rightarrow R_m$, R_m étant le rayon maximal au point de gel. Soit :

$$\frac{\phi}{\phi_c} \sim \left(\frac{a}{R} \right)^{3-df} \quad \text{et} \quad \frac{1}{R_m} \sim \frac{1}{a} \phi^{\frac{1}{3-df}}$$

ou : $R_m \sim \phi^{-0.8}$

Ces prédictions sont retrouvées si $\phi < 5\%$. Si $\phi > 5\%$, les interactions se manifestent et les fluctuations de concentrations induites modifient la loi.

2.3.3 Interactions entre surfaces chargées

Soit D la séparation entre 2 surfaces et R le rayon de courbure de la surface.

On a :

$$E_{\text{vdw}} \sim \frac{1}{D^n} \quad \begin{cases} n = 2 & \text{si } R \rightarrow \infty \\ n = 1 & \text{si } R \text{ fini} \end{cases}$$

Et :

$$E_{\text{elec}} \sim \exp(-\chi D)$$

La somme de ces deux potentiels fait apparaître une barrière d'énergie selon χ , $\frac{1}{\chi}$, la longueur de Debye.

2.3 Structure et cinétique des systèmes instables

La longueur $\frac{1}{\chi}$ est directement déductible de l'équation de Poisson en intégrant une distribution champ moyen (Boltzman). Si ψ est le potentiel électrostatique à une distance x de la surface :

$$\begin{aligned}\mu_i(x) &= \mu_i^* + \underbrace{kT \ln C_i(x)}_{\text{entropique}} + \underbrace{z_i e \psi(x)}_{\text{électrostatique}} = \mu(\infty) \\ &= \mu_i^* + kT \ln C_{i\infty}\end{aligned}$$

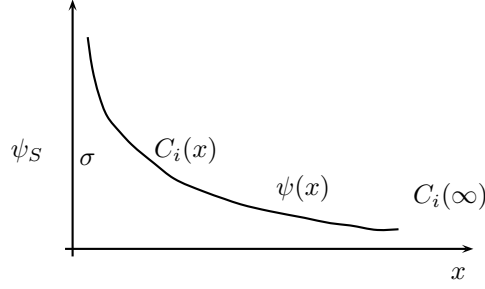


FIGURE 2.11 – Représentation de $C_i(x)$, avec ψ_s , σ , potentiel et charge de surface.

Soit :

$$C_i(x) = C_{i\infty} \exp\left(\frac{-z_i e \psi(x)}{kT}\right)$$

En notant E et ρ les champs et densité de charges et ϵ la constante diélectrique du solvant, on a :

$$\begin{cases} \vec{E} = -\vec{\text{grad}} \psi \\ \text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \end{cases} \Rightarrow \Delta \psi = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

En utilisant la grandeur adimensionnée $\psi^* = \frac{ze\psi}{kT}$ et en considérant un ion symétrique ($z_+ = z_-$) :
 $C_+(\infty) = C_-(\infty) = \frac{C_+(\infty) + C_-(\infty)}{2}$:

$$\begin{aligned}\frac{d^2 \psi}{dx^2} &= -\frac{ze}{\epsilon} \cdot (C_+(\infty) + C_-(\infty)) \\ \frac{d^2 \psi}{dx^2} &= -\left(\frac{z^2 e^2}{\epsilon kT} \cdot \frac{C_+(\infty) + C_-(\infty)}{2}\right) \left(e^{-\psi^*(x)} - e^{+\psi^*(x)}\right)\end{aligned}$$

On arrive donc à l'équation suivante :

$$\frac{d^2 \psi^*}{dx^2} = \chi^2 \sinh(\psi^*(x))$$

Équation de POISSON – BOLTZMANN à une dimension.

Avec $\chi^2 = 4\pi L_B \sum_j C_j(\infty) z_j^2$. χ^{-1} est la longueur de DEBYE et $L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT}$ la longueur de BJERRUM.

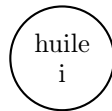
En présence d'une barrière d'énergie, χ faible, les amas ont une densité plus élevée et $df = 2.1$.

2.4 Métastabilité des émulsions

2.4.1 Mûrissement d'ostwald / composition

Une goutte seule à tendance à fondre ; si l'on considère une population, la taille moyenne augmente et la concentration diminue.

Une goutte a tendance à fondre Pourquoi ?



eau
 C_i : Concentration en huile dans l'eau

$$\begin{aligned}\mu_i^h &= \mu_i^* + \int_P^{P+\Delta P} v dP = \mu_i^* + v_m \frac{2\gamma}{a} \\ \mu_i^e &= \mu_i^* + \Delta\mu_T + RT \ln \frac{C^*}{C_{eau}}\end{aligned}$$

avec, :

$$\begin{aligned}C^* &: \text{concentration à saturation si, } a \rightarrow \infty \\ C &: \text{concentration à saturation si } a \text{ est fini} \\ C_{eau} &: \text{concentration en eau} \\ \frac{C^*}{C_{eau}} &= X^*\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_i^e(c) &= \mu_i^* + \Delta\mu_T + RT \ln \frac{C}{C_{eau}} \\ \mu_i^e(c) &= \mu_i^* + \Delta\mu_T + \underbrace{RT \ln \frac{C^*}{C_{eau}}}_{nul} + RT \ln \frac{C}{C^*}\end{aligned}$$

Soit :

$$\mu_i^* + RT \ln \frac{C}{C^*} = \mu_i^* + v_m \frac{2\gamma}{a}$$

ou :

$$C = C^* \exp \frac{2\gamma v_m}{aRT}$$

Exemple : $\gamma = 10 \text{ mN/m}$, $RT = 2500 \text{ J/mol}$, $a = 25 \text{ nm}$

$C = 1,1 \cdot C^*$ (soit 10% d'augmentation)

Ainsi, on conçoit qu'une petite goutte ait tendance à fondre si le gradient de concentration peut s'étendre.

Calcul du profil de concentration :

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} + \text{Div } \vec{j} &= 0 \quad \text{et,} \quad \vec{j} = -D \vec{\text{grad}} C \\ \frac{\partial C}{\partial t} - D \Delta C &= 0\end{aligned}$$

Si on est en régime stationnaire, il n'y a pas d'accumulation, donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \implies \Delta C = 0$$

2.4 Métastabilité des émulsions

Et, en coordonnées sphériques :

$$\Delta C = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

On a donc :

$$r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = \text{constante} \Leftrightarrow \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\text{constante}}{r^2} \Leftrightarrow C = \frac{-\text{Cste}}{r} + \text{Cste}'$$

En prenant :

$$\begin{aligned} C(r=a) = C_i &\implies C_i = \frac{-\text{Cste}}{a} + \text{Cste}' \\ C(r \rightarrow \infty) = C_0 &\implies C_0 = \text{Cste}' \end{aligned}$$

Soit :

$$C(r) = (C_i - C_0) \frac{a}{r} + C_0$$

Le flux total, Φ autour de la goutte est :

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= 4\pi r^2 \vec{j}(r) \\ \Phi(r) &= -4\pi r^2 D \vec{\text{grad}} C(r) \end{aligned}$$

On peut donc écrire $\Phi(a)$ de deux façons différentes :

$$\begin{aligned} \Phi(a) &= -4\pi D a (C_i - C_0) \\ \Phi(a) &= -4\pi a^2 \frac{da}{dt} \end{aligned}$$

Soit :

$$\frac{da}{dt} = -\frac{D}{a} (C_i(a) - C_0)$$

En exprimant la fonction $C_i(a)$:

$$\dot{a} = -\frac{DC^*}{a} \left(\exp \left(\frac{2\gamma v_m}{aRT} \right) - 1 \right)$$

Au premier ordre, on a :

$$\begin{aligned} \dot{a} &\simeq -\frac{DC^*}{a} \frac{2\gamma v_m}{aRT} \simeq -\frac{2\gamma DC^* v_m}{a^2 RT} \\ \dot{a} a^2 &\simeq \frac{2\gamma DC^* v_m}{RT} \\ \int a^2 da &\simeq -\int \frac{2\gamma DC^* v_m}{RT} dt + C \\ a^3 &\simeq -\frac{2\gamma DC^* v_m t}{RT} + a_0^3 \end{aligned}$$

Soit :

$$a \sim -\left(\frac{2\gamma DC^* v_m}{RT} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

Remarque : $\dot{a} \sim \frac{1}{a} e^{\frac{1}{a}} \sim \frac{1}{a^2}$

2.4 Métastabilité des émulsions

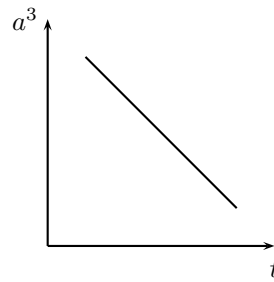


FIGURE 2.12 – Représentation de a^3 en fonction de t .

Stabilisation Entropique Si on considère un mélange binaire (i, j) en phase dispersée dont un composé strictement insoluble (de fraction molaire X et de potentiel chimique μ_j) :

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^* + \frac{2v_m\gamma}{a} + RT \ln 1 - X \\ \mu_i &\simeq \mu_i^* + \underbrace{\frac{2v_m\gamma}{a} + RTX}_{\text{nul à la stabilisation}}\end{aligned}$$

On a donc :

$$X = \frac{2v_m\gamma}{aRT}$$

Soit aussi :

$$\Pi_{os}(X) = \frac{RTX}{v_m} = \Pi_{Laplace} = \frac{2\gamma}{a}$$

2.4.2 Coalescence

↪ Si on considère des interfaces nues : la coalescence est limitée par le temps de drainage du film.

↪ Si on considère des interfaces saturées : la coalescence est limitée par l'énergie de nucléation d'un trou.

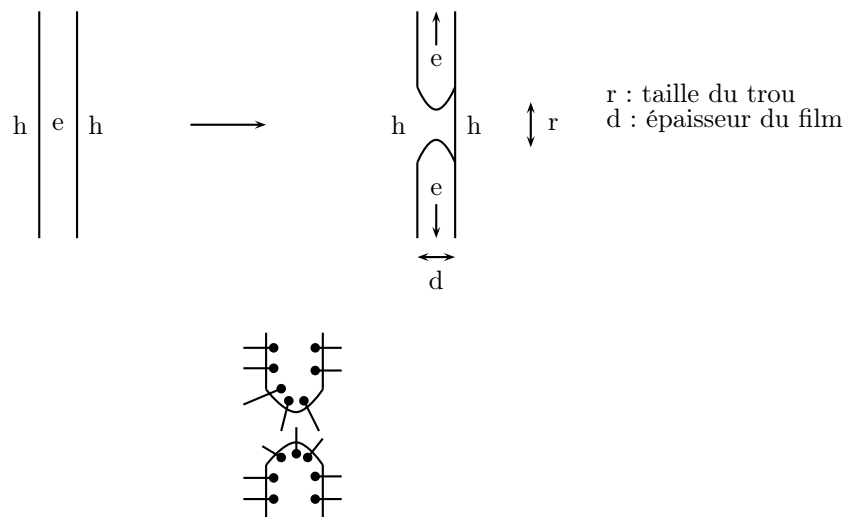


FIGURE 2.13 – Schéma de nucléation d'un trou

Soit (cf. Fig. 2.13) :

2.4 Métastabilité des émulsions

– Γ la tension de ligne :

$$\Gamma \propto K_c (H - H_0)^2$$

– L'énergie de formation d'un trou :

$$E(r) = 2\pi\Gamma r - \pi\gamma r^2$$

– $r^* = \frac{\Gamma}{\gamma}$, et $E_a = \frac{\Gamma^2}{\gamma}$

Remarque Lors de la nucléation du solide dans un liquide on écrit la même condition avec :

$$\begin{aligned} \Gamma &\rightarrow \gamma \\ \gamma &\rightarrow \Delta\mu^0 \end{aligned}$$

Soit :

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta\mu^0} \quad \text{et,} \quad E_a = \frac{\gamma^3}{\Delta\mu^{02}}$$

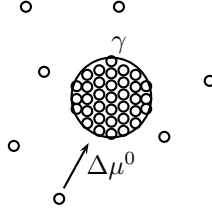


FIGURE 2.14 – Schéma de la nucléation du solide dans un liquide.

Soit ω la fréquence de coalescence par unité de surface, on a :

$$\omega = \omega_0 \exp -\frac{E_a}{kT}$$

avec :

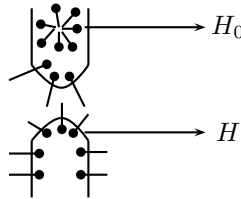
$$\omega_0 = \underbrace{\frac{\gamma}{\eta r^*}}_{1/t_0} \underbrace{\left(\frac{1}{r^*}\right)^2}_{\sim S_{trou}} \sim 10^{25} m^{-2} s^{-1}$$

t_0 représente le temps hydrodynamique pour ouvrir un trou de taille r^* avec une tension γ et une viscosité η . $t_0 \sim 10^{-9} s$.

Loi de Bancroft Si un tensioactif est soluble préférentiellement dans une des deux phases, alors cette phase sera spontanément la phase continue.

$$E_a = \frac{\Gamma^2}{\gamma} \sim \frac{K_c^2 \cdot (H - H_0)^4}{\gamma}$$

$H - H_0$ est d'autant plus grand que le tensioactif est soluble dans la phase continue.



2.5 Compressibilité et élasticité des émulsions concentrées et des mousses

2.4.3 Durée de vie d'une émulsion concentrée

Soit N gouttes au contact ($\Phi \rightarrow 1$) :

$$\frac{dN}{dt} = -\omega N 4\pi R^2$$

Or :

$$R = \left(\frac{N_0}{N}\right)^{\frac{1}{3}} R_0 \quad \text{et} \quad N = \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 N_0$$

Soit :

$$\frac{d}{dt} \left(N_0 \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-3} \right) = -\omega N_0 \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-3} R^2 4\pi$$

Donc :

$$\begin{aligned} \frac{dR}{R^3} &= \frac{4\pi}{3} \omega dt \\ \left[-\frac{1}{2R^2} \right]_{R_0}^R &= \frac{4\pi}{3} \omega t \\ \frac{1}{2R_0^2} - \frac{1}{2R^2} &= \frac{4\pi}{3} \omega t \end{aligned}$$

Si $R \rightarrow \infty$, $t \rightarrow \mathcal{T}_{vie}$

$$\mathcal{T}_{vie} = \frac{3}{8\pi\omega R_0^2} \quad \text{avec} \quad \omega = \omega_0 \exp -\frac{E_a}{kT}$$

Application : $E_a = 30kT$, $\mathcal{T}_{vie}$?

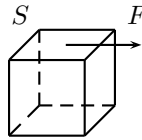
2.5 Compressibilité et élasticité des émulsions concentrées et des mousses

Les émulsions concentrées et les mousses ont des textures très variables, allant "de très onctueux à solide".

D'un point de vue fondamental, ces matériaux sont uniques car ils acquièrent de l'élasticité par compression osmotique, en absence de toute adhésion, par opposition aux solides classiques qui sont densifiés par l'action des forces attractives.

Soit :

$\rightsquigarrow \sigma$, la contrainte (F/S : pression)



$\rightsquigarrow \gamma$, la déformation. La déformation est liée à la contrainte par la relation : $\sigma = G\gamma$, où G est le module élastique statique.

$$\begin{array}{c} \delta \\ \hline e \end{array} \quad \gamma = \frac{\delta}{e}$$

$\rightsquigarrow F = F_0 + VG\frac{\gamma^2}{2} + \dots$

2.5 Compressibilité et élasticité des émulsions concentrées et des mousses

↗

$$\begin{array}{llll} \text{Module Elastique} & G = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \gamma^2} & \text{et} & \chi = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \quad \text{Compressibilité} \\ \text{Contrainte} & \sigma = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \gamma} & \text{et} & \Pi = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \text{Pression} \end{array}$$

Excitation en fréquence Si on est dans le cas d'une excitation en fréquence à la pulsation ω :

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \gamma_0 \cos(\omega t) \\ \sigma(t) &= \sigma_0 \cos(\omega t + \phi) \end{aligned}$$

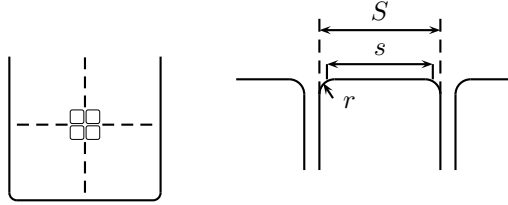
En régime linéaire, la contrainte et la déformation sont décrites par la même fonction (à ϕ près).

G devient $G^*(\omega) = \frac{\partial \sigma(\omega)}{\partial \gamma(\omega)}$

Partie réelle : $G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}(\omega) \cos \phi(\omega)$

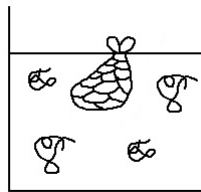
Partie imaginaire : $G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}(\omega) \sin \phi(\omega)$

2.5.1 Cas des systèmes "Emulsion / Mousses"



Aspect statique Soit :

- Π_0 Pression interne avant compression : $\frac{2\gamma}{R_0}$.
- Π_i Pression interne $\frac{2\gamma}{r}$ en présence d'une pression osmotique Π_{os} . La pression agit comme une membrane semi-perméable. De manière équivalente :



$$\Pi_{os} \cdot S = \Pi_i \cdot S \quad \text{Équilibre des forces} \quad (2.7)$$

Cet équilibre fait ressortir deux limites :

- $s = 0$, alors : $\begin{cases} \Pi_i = \frac{2\gamma}{R_0} = \Pi_0 \\ \Pi_{os} = 0 \end{cases}$
- $s \lesssim S$, alors : $\Pi_i = \Pi_{os} = \frac{2\gamma}{r}$

Si s est strictement égal à S , alors : $\lim_{r \rightarrow 0} \Pi_{os} = \infty$

Entre ces limites : $\Pi_i = \Pi_{os} \cdot \left(\frac{S}{s}\right)$, avec, $s = f(\phi)$.

2.5 Compressibilité et élasticité des émulsions concentrées et des mousses

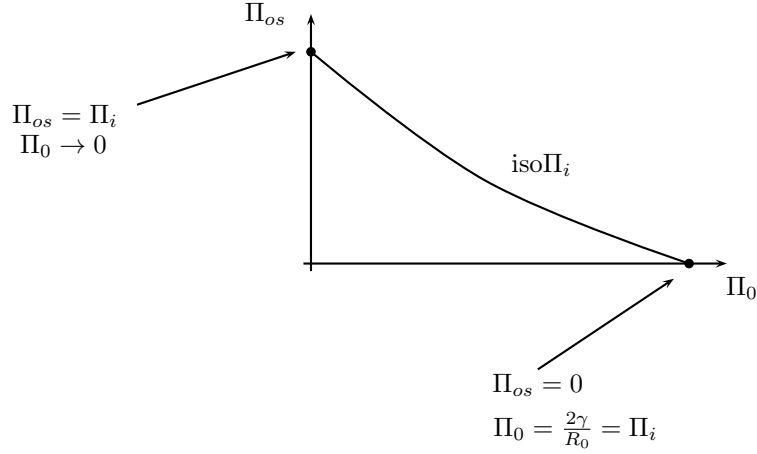


FIGURE 2.15 – Courbe $\text{iso}\Pi_i$ dans le plan (Π_{os}, Π_i)

Remarque : Le seuil de coalescence pour des émulsions concentrées suit souvent une $\text{iso}\Pi_i$ en fonction de la taille initiale des gouttes.

Π_i est aussi la force par unité de surface dans le film (cf. figure 2.16, à gauche). Ainsi, si Π_i augmente, E_a diminue, d'où l'existence d'un "seuil" (cf. figure 2.16, droite).

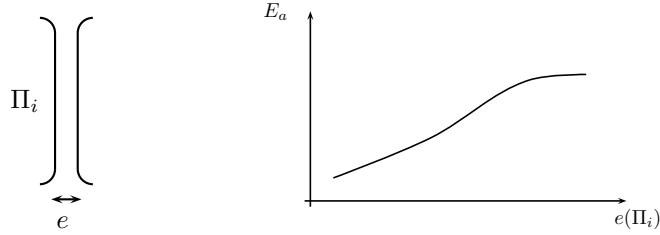


FIGURE 2.16 – Représentation de Π_i , force par unité de surface (à gauche) et variation de l'énergie d'activation en fonction de l'épaisseur du film e (à droite).

Équation d'état : $\Pi_{os}(\phi)$

Dans le régime de déformation :

$$\frac{\delta F}{\mathcal{A}} = \gamma \frac{\delta \mathcal{A}}{\mathcal{A}} + \frac{1}{2} \epsilon \left(\frac{\delta \mathcal{A}}{\mathcal{A}} \right)^2 + \dots \quad (2.8)$$

En négligeant par la suite le terme d'élasticité en $\delta \mathcal{A}^2$:

$$F = F_0 + \gamma (S - S_0) \quad (2.9)$$

avec : γ, ϵ : Tension et Élasticité
 $\mathcal{A}$: Surface totale d'une goutte
 $\delta \mathcal{A}$: Accroissement de Surface
 $\mathcal{A}_0$: Surface au repos
 S, S_0 : idem, pour l'ensemble

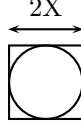
$$\Pi = \frac{\partial F}{\partial V} = -\gamma \frac{\partial S}{\partial V}$$

Or, $\phi = \frac{Nv}{V}$ et $v = \frac{4}{3}\pi R_0^2$

2.5 Compressibilité et élasticité des émulsions concentrées et des mousses

Limite $\phi \rightarrow \phi_c$

$$\xi = 1 - \frac{X}{R_0}$$



Or, on a :

$$\phi = \left(\frac{4}{3} \Pi R_0^3 \right) \cdot \frac{1}{8X^3}$$

$$\phi_c = \left(\frac{4}{3} \Pi R_0^3 \right) \cdot \frac{1}{8R_0^3}$$

Et donc :

$$\frac{\phi_c}{\phi} = \left(\frac{X}{R_0} \right)^3 \quad (2.10)$$

Ainsi :

$$\xi = 1 - \left(\frac{\phi_c}{\phi} \right)^{1/3}$$

$$\Pi = -\gamma \cdot \frac{\partial S}{\partial V} = -\gamma \cdot \frac{\partial S}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial V}$$

$$\frac{\Pi}{\Pi_0} = \frac{3}{2} \phi^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{A(\phi)}{A_0} \right)$$

Donc :

$$\xi = 1 - \left(\frac{\phi_c}{\phi} \right)^{1/3} \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\phi - \phi_c}{\phi_c} = (1 - \xi)^{-3} - 1$$

Si $\phi \sim \phi_c$ et $\xi \sim 0$, alors

$$\xi = \phi - \phi_c \quad (2.11)$$

En exprimant $A(\phi) - A_0$ sous la forme $zu(\phi)$ avec $u(\phi) \sim \xi^2$, approximation harmonique :

$$\Pi \sim \phi^2 (\phi - \phi_c) \sim (\phi - \phi_c) \quad \text{si} \quad \phi \sim \phi_c$$

Ainsi :

$$\Pi \sim \Pi_0 (\phi - \phi_c) \quad \Pi = \frac{kT}{v} \phi$$

Limite $\phi \rightarrow 1$

Si $\phi \rightarrow 1$, la phase continue résiduelle est contenue dans des tubes de rayon r et de longueur R_0 (cf. figure 2.18).

De plus, si $\phi \rightarrow 1$, nous savons que $\Pi_{os} = \Pi_i = \frac{2\gamma}{r}$.

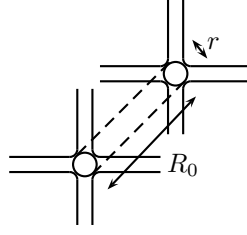


FIGURE 2.17 – Limite $\phi \rightarrow 1$

On a :

$$V(1 - \phi) \sim NR_0 r^2 \quad \text{et} \quad N \sim \frac{V}{R_0^3}$$

Soit :

$$1 - \phi \sim \frac{r^2}{R_0^2} \quad \frac{R_0}{r} \propto \frac{1}{(1 - \phi)^{1/2}}$$

Donc :

$$\frac{\Pi}{\Pi_0} \propto \frac{1}{(1 - \phi)^{1/2}}$$

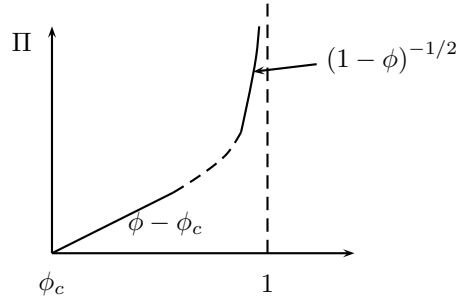
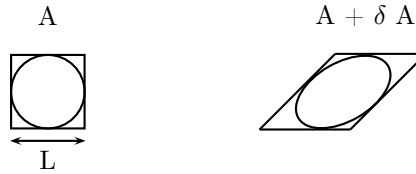


FIGURE 2.18 – Évolution de la pression osmotique en fonction de ϕ

La pression osmotique diverge à $\phi \rightarrow 1$ car la pression interne diverge.

2.5.2 Module Élastique

Champ moyen, soit une coordonnée identique pour toutes les gouttes.



$$G \sim \frac{\text{Énergie}}{\text{Volume}} \sim \frac{\gamma}{L}$$

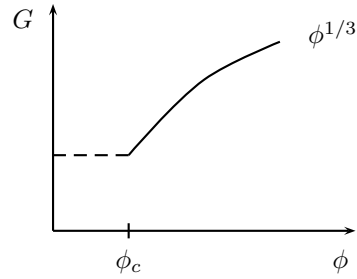
Or :

$$\phi = \frac{Nv}{V} = \frac{Nv}{NL^3} \quad \text{soit} \quad \left(\frac{L}{R_0} \right)^3 \sim \frac{1}{\phi}$$

2.5 Compressibilité et élasticité des émulsions concentrées et des mousses

D'où :

$$G \sim \frac{\gamma}{R_0} \cdot \phi^{1/3}$$



En fait, la description champ moyen est juste pour la pression osmotique $\Pi(\phi)$ et totalement fautive pour $G(\phi)$. En fait la pression résulte d'une compression isotrope qui gomme les "écarts de structure" alors que la contrainte et G résultent d'une déformation anisotrope, qui exalte les défauts de structure (réarrangements).

Ceci est une conséquence universelle des solides osmotique, où les contacts sont glissants.

Expérimentalement : $G(\phi) \sim \phi - \phi_c$.

TD - Partie 2

TD N°3

On peut préparer des émulsions doubles de la façon suivante : on émulsionne de l'eau dans de l'huile en utilisant un tensioactif favorisant les émulsions inverses. On ré-émulsionne ensuite cette première émulsion dans de l'eau en utilisant un tensioactif qui favorise les émulsions directes. On obtient alors des micro-gouttelettes aqueuses d'une fraction de micron dispersées dans des globules d'huile de quelques microns de diamètre.

Ces émulsions doubles sont métastables. Pour suivre leur évolution dans le temps, on prépare la première émulsion avec de l'eau contenant du NaCl. Au début de l'expérience, les gouttes internes contiennent du sel alors que la phase externe n'en contient pas. Cependant, pour maintenir l'équilibre osmotique, il est nécessaire de rajouter du glucose dans la phase continue externe. On peut ainsi suivre la libération du sel dans la phase externe par potentiométrie et observer l'évolution de la structure par microscopie. On observe les faits suivants :

- Le diamètre $2R$ des globules évolue peu.
- Un certain nombre de gouttes internes sont adsorbées sur la surface des globules.
- Au cours du temps le diamètre $2r$ des gouttes internes évolue peu mais leur nombre diminue.
- Lorsque la totalité du sel a été libérée on n'observe plus de gouttes internes.

Cela permet de proposer pour l'évolution des émulsions doubles le modèle suivant : la libération se fait par coalescence des gouttes internes sur la surface du globule, de plus, à tout moment il y a un équilibre entre les gouttes adsorbées et les gouttes dispersées dans le globule.

A la surface du globule il y a un certain nombre N_s de sites d'adsorption dont N_a sont occupés par des gouttes internes. On note f_c la fréquence de coalescence des gouttes adsorbées : ainsi pendant dt , $N_a f_c dt$ gouttes coalescent. On suppose $1/f_c$ très grand devant le temps caractéristique de mise à l'équilibre d'adsorption des gouttes sur la surface interne du globule.

On cherche à écrire l'équilibre entre les gouttes adsorbées et les gouttes dispersées dans le globule. On suppose la fraction volumique en gouttes dans le globule faible, on néglige les interactions entre gouttes et on ne considère que l'énergie d'adsorption W_a , on suppose R très supérieur à r . On peut alors traiter le volume du globule comme un mélange parfait de gouttes et d'huile à 3D, et la surface comme un mélange parfait à 2D. On note N_i le nombre total de gouttes internes, N_g le nombre de gouttes libres et N_a le nombre de gouttes adsorbées.

1. En utilisant le modèle sur réseau, donner le nombre de configurations accessibles au mélange de gouttes libres et d'huile dans un globule. On suppose dans l'approximation du réseau que l'huile est divisée en cases ayant le volume d'une goutte d'eau. Ainsi on aura N_h cases remplies d'huile et N_g cases remplies d'eau.

On utilisera la formule de Stirling $\ln N! = N \ln N - N$

2. Dédurre l'expression de l'entropie correspondant à l'intérieur du globule (on exclut les gouttes adsorbées), en fonction de N_g et N_h .

2.5 Compressibilité et élasticité des émulsions concentrées et des mousses

3. Si la tension de surface eau-huile est γ , quelle est l'expression de l'énergie interne correspondant au volume intérieur du globule, en fonction de γ et r ?
4. Donner alors l'expression de l'énergie libre.
5. En déduire l'expression du potentiel chimique μ_g , des gouttes dispersées en fonction de γ et $\frac{N_g}{N_g+N_h}$.
6. En utilisant le modèle sur réseau, donner le nombre de configurations accessibles au mélange de gouttes adsorbées et d'huile à la surface du globule. On suppose dans l'approximation du réseau que l'huile est divisée en cases ayant le volume d'une goutte d'eau. Ainsi on aura N_s cases au total dont N_a sont occupées par des gouttes d'eau.
On utilisera la formule de Stirling $\ln N! = N \ln N - N$
7. De même que précédemment, exprimer l'énergie interne relative à la surface, puis l'énergie libre et en déduire le potentiel chimique μ_a en fonction de W_a , γ et $\frac{N_a}{N_s-N_a}$.
Pour le calcul de la dérivée on remarquera que N_s est constant.
8. A partir de l'égalité des potentiels chimiques déduire la relation entre N_a et N_g paramétrée par W_a , r et R .
9. Montrer que si N_i est très inférieur à N_s (limite diluée), N_a est proportionnel à N_i ; quelle est alors la relation entre la vitesse de disparition des gouttes $v = -\frac{dN_i}{dt}$, N_i et f_c ?
10. Donner la relation entre v et la mesure expérimentale du potentiel d'électrode sensible aux ions Cl^- (électrode à Ag - AgCl)
11. Expliquer pourquoi l'ajout d'un polymère dans l'huile en régime dilué peut augmenter v .
12. La surface du globule est saturée en gouttelettes internes ($N_a = N_s$) pour une valeur de $N_i > N_i^*$. Donner l'allure de la courbe $v(N_i)$ et déduire un protocole pour mesurer f_c qui s'affranchit du paramètre W_a .
13. Exprimer la relation entre f_c et ω (fréquence de coalescence par unité de surface). On suppose que la surface de la gouttelette qui participe au processus de coalescence est une fraction α de la surface totale de cette gouttelette interne.
14. On mesure un temps de résidence moyen des gouttelettes de l'ordre de 3 h avant qu'elles ne coalescent. Déduire la valeur de f_c et la valeur de ω en $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $\alpha = 1/3$ et $r = 0.18\mu\text{m}$.
15. Un tracé de $\ln \omega$ en fonction de $1/T$ permet de déduire une énergie d'activation de $30 k_B T_a$ (énergie thermique à température ambiante 25°C).
Quelle est la valeur de la fréquence d'essai ω_0 en $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$?