

Dans ce cours on s'intéressera majoritairement à des systèmes à l'état liquide, ou dont au moins une phase est un liquide. Quand les molécules sont loin les unes des autres, l'énergie cinétique est dominante, et on obtient le gaz parfait. Quand on rapproche les molécules les unes des autres, les énergies d'interaction sont de plus en plus importantes, et apportent de l'ordre. A l'état liquide, on se trouve dans un cas intermédiaire.

Contents

1	Interactions entre les molécules	4
1.1	Interactions électrostatiques	4
1.1.1	Interactions entre densités de charge permanentes	4
1.1.2	Interactions entre densités de charges permanentes et densités de charges induites	7
1.2	Interactions de polarisation mutuelle	7
1.2.1	Calcul pédestre de l'interaction de London	7
1.2.2	Interactions de Van der Waals	8
1.2.3	Interaction de London dans un milieu	9
2	Solutions	9
2.1	Description d'un mélange homogène	9
2.1.1	Paramètres indépendants et fonctions thermodynamiques associées	9
2.1.2	Quantités molaire partielles et quantités moyennes	10
2.1.3	Mélange à T et P constantes	11
2.2	Solutions diluées	12
2.3	Solutions idéales	13
2.4	Modèles simples de mélange binaire en phase dense	14
2.4.1	Modèle sur réseau	14
2.4.2	Entropie de mélange	14
2.4.3	Énergie de mélange	14
2.4.4	Énergie libre de mélange, enthalpie libre de mélange et potentiel chimique	15
2.4.5	Limite de solubilité	16
2.5	Solutions aqueuses	16
2.5.1	L'eau, un liquide organisé	16
2.5.2	Enthalpie libre de mélange pour des solutions aqueuses	17
2.5.3	Solutions de molécules hydrophiles	17
2.6	Solutions de molécules hydrophobes	17
3	Solutions de molécules amphiphiles	17
3.1	Introduction : des molécules localisées aux interfaces	18
3.2	Micellisation	18
3.2.1	Auto-association en solution	18
3.2.2	Structure des micelles	18
3.2.3	Équilibre monomère-micelle	18
3.2.4	Concentration micellaire critique	19
3.3	Tensio-actif ioniques	20
3.4	Autres géométries de micelles	20
3.4.1	Facteur géométrique	21
3.4.2	Micelles cylindriques	21
3.4.3	Diagramme de phase des solutions de TA	21

4	Émulsions	22
4.1	Généralités	22
4.1.1	Définition	22
4.2	Propriétés physiques des émulsions	22
4.3	Instabilité des émulsions	22
4.3.1	Coût des interfaces	22
4.4	Stabilisation des émulsions	23
4.4.1	Tension interfaciale eau-huile en présence de tensio-actifs	23
4.5	Dégradation des émulsions	24
4.5.1	Sédimentation/Crémage	24
4.5.2	Mûrissement d'Ostwald	24
5	Dispersions	24
5.1	Généralités	24
5.2	Métastabilité des dispersions	24
5.3	Dispersions aqueuses de particules chargées	25
5.3.1	Répartition des petits ions autour d'un macro-ion	25
5.3.2	Linéarisation, longueur de Debye	25
5.3.3	Interaction entre les macro-ions	27
5.4	Interactions entre particules plaquettaires	28
5.4.1	Modèle	28

1 Interactions entre les molécules

Lorsque les molécules sont très proches les unes des autres, elles se repoussent les unes les autres, pour ne pas s'interpénétrer. Ces interactions stériques sont très fortes, mais à très courtes portées. Elles ne peuvent se modéliser qu'à l'aide de la mécanique quantique. Le modèle le plus simple, où l'on considère des molécules sphériques de rayon a et séparées par une distance r , où l'énergie de répulsion est de la forme $\omega(r) = u(\frac{a}{r})^n$ avec en général $n = 12$. C'est celui qui entre en compte dans le potentiel de Lenhard-Jones.

Un modèle encore plus simple est le modèle de sphères dures, qui consiste à modéliser les molécules comme de simples billes : si $r > a$ $\omega = 0$ et si $r < a$ $\omega = +\infty$

On se s'intéresse pas dans ce cours aux liaisons covalentes (on considère la particule issue de cette liaison comme un tout), ni aux liaisons métalliques.

En général, les interactions entre molécules sont d'origine électrostatiques.

1.1 Interactions électrostatiques

On considère l'interaction entre deux molécules (nommées de manière maline 1 et 2). On a une densité de charge $\rho_1(\vec{r}_1)$ et $\rho_2(\vec{r}_2)$. On appelle \vec{R}_1 et \vec{R}_2 les centres de chaque molécule, et $\vec{R}_{12} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$ la distance entre les deux centres.

1.1.1 Interactions entre densités de charge permanentes

$$d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = \frac{\rho_1(\vec{r}_1)\rho_2(\vec{r}_2)}{4\pi\epsilon_0||\vec{R}_2 + \vec{r}_2 - \vec{R}_1 - \vec{r}_1||}$$

Lorsque les molécules sont éloignées ($\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ll \vec{R}_{12}$), on fait un développement limité de la distance :

$$\frac{1}{||\vec{R}_2 + \vec{r}_2 - \vec{R}_1 - \vec{r}_1||} = \frac{1}{R_{12}} \left[1 + \frac{2\vec{r}_2\vec{R}_{12}}{R_{12}^2} - \frac{2\vec{r}_1\vec{R}_{12}}{R_{12}^2} + \frac{(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)^2}{R_{12}^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\approx \frac{1}{R_{12}} - \frac{\vec{r}_2\vec{R}_{12}}{R_{12}^3} + \frac{\vec{r}_1\vec{R}_{12}}{R_{12}^3} + \dots \quad (2)$$

Interaction ion-ion C'est l'ordre 0 :

$$\omega = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}} \quad Q_i = \int d^3\vec{r}_i \rho_i(\vec{r}_i)$$

L'interaction ion-ion est non-nulle ssi les deux molécules sont chargées.

Ordres de grandeur : Na⁺ et Cl⁻ au contact

$$\omega = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0(a_{Na+} + a_{Cl-})} \quad (3)$$

$$\approx -8,3 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (4)$$

A comparer à kT , à 20°C, $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{J}$. Donc $\omega = -200kT$

On peut en conclure que les cristaux ioniques sont plutôt cohésifs. Attention, ici on est dans le vide. Dans l'air, ça marchera encore. Dans l'eau, ça sera différent : il s'agira de savoir si le cristal peut se dissoudre.

Dans un milieu linéaire homogène isotrope, de constante diélectrique relative ϵ_r ,

$$\omega_{\text{ion-ion}} = \frac{Q_1 Q_2}{R_{12} 4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$$

Pour l'eau $\epsilon_r \approx 80$ à 20°C, et donc $\omega_{Na+Cl-} \approx -2,5kT$, l'interaction est fortement écrantée dans l'eau. Cela ne suffit donc pas à expliquer pourquoi le sel est soluble dans l'eau. En effet, comme l'eau est un solvant polaire, et donc les ions sont hydratés. C'est l'interaction suivante.

Interaction ion-molécule polaire C'est l'ordre 1.

$$\omega = \frac{R_{12}}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} \left[- \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \vec{r}_2 \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) + \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \vec{r}_1 \rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2) \right]$$

où l'on appelle moment dipolaire électrique :

$$\vec{p}_i = \int d^3\vec{r}_i \vec{r}_i \rho_i(\vec{r}_i)$$

Si l'on simplifie en prenant une molécule neutre :

$$\vec{p} = q\vec{AB}$$

où q est le nombre d'électrons ou de protons, et A le barycentre de charges négatives, et B le barycentre des charges positives.

On fait l'hypothèse que $\vec{p} \neq \vec{0}$: la molécule est polaire. On se place dans le cas où 1 est un ion et 2 une molécule polaire.

$$\omega_{\text{ion-dipôle}} = \frac{-Q_1 R_{12} \vec{p}_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} = \frac{-Q_1 p_2 \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^2}$$

que l'on peut aussi écrire

$$\omega_{\text{ion-dipôle}} = -\vec{p}_2 \vec{E}_1(\vec{R}_2) \quad \vec{E}_1 = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} \frac{\vec{R}_{12}}{R_{12}}$$

ω dépend de θ et

$$\omega_{\min} = -\frac{|Q_1| p_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^2}$$

pour $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$.

Ordre de grandeur : pour Na⁺ et H₂O au contact

$$p = 1,85D \approx 6,17 \cdot 10^{-30} \text{Cm} \quad R_{12} \approx 1\text{\AA} + 1,4\text{\AA}$$

$$\omega_{min} \approx -39kT$$

La configuration d'énergie est beaucoup plus favorable. Mais si on divise par 80, dans l'eau, on obtient $0,5kT$, ce qui n'explique toujours pas la dissolution.

Interaction entre deux molécules polaires C'est l'ordre 2.

Interaction entre les deux moments dipolaires :

$$\omega_{\text{dipôle-dipôle}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} \left[\vec{p}_1 \vec{p}_2 - 3 \frac{(\vec{p}_1 \vec{R}_{12})(\vec{p}_2 \vec{R}_{12})}{R_{12}^2} \right]$$

On trouve la valeur minimale pour les dipôles alignés :

$$\omega_{min} = \frac{-2p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3}$$

Ordre de grandeur : eau-eau au contact

$$R_{12} = 2,8\text{\AA} \quad p_1 = p_2 = 1,85\text{D} \quad \omega_{min} = -7kT$$

Pour la 2e voisine, $\omega_{min} \leq -kT$

Des molécules très polaires sont capables de s'orienter entre elles, mais dès la deuxième voisine, l'agitation thermique est prépondérante et désordonne l'orientation.

On regarde ce qu'il se passe à distance fixée, en prenant en compte l'agitation thermique. Il faut alors calculer une interaction moyenne.

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int d\theta_1 d\theta_2 d\phi \frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} f(\theta_1, \theta_2, \phi) e^{-\frac{\omega(R_{12}, \theta_1, \theta_2, \phi)}{kT}}}{\int d\theta_1 d\theta_2 d\phi e^{-\frac{\omega(R_{12}, \theta_1, \theta_2, \phi)}{kT}}}$$

Si $|\omega(R_{12}, \Omega)| \ll kT$ $e^{-\frac{\omega}{kT}} \approx 1 - \frac{\omega}{kT}$ où Ω représente les trois angles de l'orientation.

A l'ordre 0 du développement :

$$\langle \omega \rangle = \frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} \langle f \rangle_\Omega$$

Même probabilité pour toutes les valeurs de Ω . Ici le premier terme est nul, on doit donc continuer à l'ordre 1 du développement.

$$\langle \omega \rangle = \frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} \frac{\int d\Omega f(\Omega) \frac{-\omega}{kT}}{\int d\Omega} = - \left(\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3} \right)^2 \frac{1}{kT} \langle f^2(\Omega) \rangle_\Omega$$

$$\langle \omega \rangle = \frac{-2}{3} \frac{1}{kT} \left(\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{R_{12}^6}$$

Interaction attractive, énergie en R^{-6} : interaction d'orientation, ou interaction de Keesom, un des termes de l'interaction de Van der Waals.

1.1.2 Interactions entre densités de charges permanentes et densités de charges induites

Les molécules ne sont pas toutes polaires, mais elles sont toutes polarisables. Dans le cas de champs faibles, la réponse est linéaire et on a :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}$$

où α est appelé polarisabilité.

$$[\alpha] = \frac{[p]}{[E]} = \frac{[Q]L}{[4\pi\epsilon_0]L^2} = [4\pi\epsilon_0]L^3$$

Donc $\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ est homogène à un volume : $0,2\text{\AA}^3$ pour les molécules peu polarisables (comme He) - 10\AA^3 pour les molécules très polarisables (comme CCl4 ou C6H6).

$$\omega_{\text{dipôle-E}} = -\vec{p}\vec{E}$$

Pour une molécule polarisable, il faut connaître le passé de la molécule, comment on l'a amenée de très loin.

$$\omega_{\alpha-\vec{E}} = \int_0^{\vec{E}} (-\alpha \vec{E}') d\vec{E}'$$

exemple : molécule polaire-molécule polarisable :

$$V = \frac{\vec{p}\vec{R}}{4\pi\epsilon_0 R_{12}^3}$$

$$\omega = \frac{-1}{2}\alpha \left(\frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{p}}{R_{12}^3} - 3(\vec{p}\vec{R}) \frac{\vec{R}}{R_{12}^5} \right) \right) \quad (5)$$

$$= -\frac{1}{2}\alpha \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) p^2 f^2(\theta) \frac{1}{R_{12}^6} \quad (6)$$

Interaction attractive, en R_{-6}

$$\langle \omega \rangle = -\frac{\alpha p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R_{12}^6}$$

Interaction d'induction, ou interaction de Debye.

1.2 Interactions de polarisation mutuelle

1.2.1 Calcul pedestre de l'interaction de London

On considère deux atomes dotés d'un niveau excité

$$E_{\text{excité},i} = E_i^0 + h\nu$$

Traitement en perturbation de l'énergie d'interaction électrostatique entre les 2 molécules.

On va utiliser un modèle semi-classique avec le modèle de Bohr.

$$p_{\text{instant de 1}} = a_0 e$$

qui polarise 2.

$$w = \frac{-1}{2} \alpha_2 E_{p1}^2 \quad (7)$$

$$\langle w \rangle \approx -\alpha_2 \left(\frac{a_0 e}{4\pi\epsilon_0 R^3} \right)^2 \quad (8)$$

$$\approx -\alpha_2 \frac{(a_0 e)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6} \quad (9)$$

$$(10)$$

On voit apparaître

$$\alpha_1 = 4\pi\epsilon_0 a^3$$

$$\langle w \rangle = -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^3} \frac{e^2}{a_0} \frac{1}{R^6} \quad (11)$$

$$\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = h\nu \quad (12)$$

$-h\nu$ énergie du fondamental.

$$\langle w \rangle = -h\nu \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{R^6}$$

Lz résultat du calcul de London avec un traitement perturbatif donne un résultat similaire :

$$w = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\alpha_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^6}$$

Dans ce résultat, les polarisibilités sont les polarisabilités à fréquence nulle.

La théorie moderne de l'interaction de London dit que les pmolécules interagissent par émission, propagation et absorption de photons (Lifschitz). Les polarisabilités à prendre en compte sont celles des fréquences où les corps absorbent, donc celles où ϵ a une partie imaginaire, où ϵ_r varie rapidement avec ν , où le corps disperse la lumière. On parle alors d'interactions de dispersion.

Quand le temps que met un photon à faire l'aller-retour entre 1 et 2 devient très grand devant ν^{-1} , l'interaction de London change de forme, on parle d'interaction retardée, et w est en R^{-7} .

1.2.2 Interactions de Van der Waals

$$w(r) = -\frac{C_{Keesom} + C_{Debye} + C_{London}}{R^6} = \frac{C}{R^6}$$

Les calculs de C_{keesom} et C_{Debye} sont assez simples, le calcul de C_{London} est plus compliqué, mais la valeur de C se mesure. Pour les molécules apolaires, seul C_{London} est non nul. Il faut vraiment des molécules très polaires et très polarisable pour que C_{London} ne soit plus le terme dominant.

1.2.3 Interaction de London dans un milieu

$$w(r) = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\alpha_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R^6}$$

Attention : α_i représente les polarisabilités de i dans le milieu 3, avec le modèle simplifié de cavités sphériques pour les molécules.

$$\alpha_i = 4\pi\epsilon_0\epsilon_3 \frac{\epsilon_i - \epsilon_3}{\epsilon_i + 2\epsilon_3} \approx 4\pi\epsilon_0 n_3^2 a_i^3 \frac{n_i^2 - n_3^2}{n_i^2 + 2n_3^2}$$

où les n_i sont les indices optiques.

$$w_{132}(r) = -\frac{C_{132}}{R^6}$$

où C_{132} du signe de $\frac{n_i^2 - n_3^2}{n_i^2 + 2n_3^2}$. Donc l'interaction de London peut être répulsive si $n_1 \leq n_3 \leq n_2$, en particulier entre molécules semblables.

2 Solutions

Les liquides purs n'existent pas, on ne trouve que des solutions. Une solution est un mélange à l'échelle moléculaire d'espèces chimiques différentes. On parle aussi de mélange homogène. La solution comprend un composé majoritaire, le solvant, et des espèces minoritaires, les solutés.

2.1 Description d'un mélange homogène

Une seule phase, dense (liquide, solide). n_i moles de composé i , $i = 1 \dots k$. On considère un mélange chimiquement inerte.

2.1.1 Paramètres indépendants et fonctions thermodynamiques associées

- variable thermique : T ou S
- variable mécanique : P ou V
- les k n_i

Il y a donc $k + 2$ paramètres indépendants. On les relie par la fonction grand potentiel G :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

où

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

est le potentiel chimique.

On appelle J le grand potentiel chimique :

$$J = F - \sum_i \mu_i n_i \quad dJ = -SdT - PdV - \sum_i n_i d\mu_i$$

2.1.2 Quantités molaire partielles et quantités moyennes

A une grandeur extensive $A(T, P, \{n_i\})$ on associe une quantité molaire partielle :

$$a_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

En particulier

$$g_i = \mu_i \quad (13)$$

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (14)$$

$$s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (15)$$

Conséquence de l'extensivité :

$$\frac{d}{d\lambda} (A(T, P, [\lambda n_i])) = \frac{d}{d\lambda} (\lambda A(T, P, [n_i])) \quad (16)$$

$$\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} n_i = A(T, P, [n_i]) \quad (17)$$

$$A = \sum_{i=1}^k n_i a_i \quad (18)$$

Conséquences de l'intensivité :

$$a_i(T, P, [\lambda n_i]) = a_i(T, P, [n_i]) \quad \lambda = \frac{1}{n} \quad n = \sum_i n_i \quad (19)$$

$$\text{Fraction molaire en } i : X_i = \frac{n_i}{n} \quad (20)$$

$$\sum_i X_i = 1 \quad (21)$$

Donc il y a seulement $(k-1)$ paramètres indépendants.

$a_i(T, P, X_2 \dots X_k)$ fonction des $k+1$ variables intensives.

Fonction extensive : $A(T, P, n, X_2 \dots X_k)$

$$A = \sum_i n_i a_i(T, P, X_2 \dots X_k) = n \sum_i X_i a_i$$

$$a = \frac{A}{n} = \sum_i X_i a_i$$

donction des (k+1) paramètres intensifs indépendants $T, P, X_2 \dots X_k$. a valeur moyenne de A par mole.

Relation de Gibbs-Duhem pour un mélange :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \text{ donc } dG = \sum_i \{\mu_i dn_i + n_i d\mu_i\} \quad (22)$$

$$\text{or } dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (23)$$

$$\text{donc } \sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (24)$$

$$\sum_i X_i d\mu_i = -sdT + vdP \quad (25)$$

où s est l'entropie molaire moyenne et v le volume molaire moyen.

2.1.3 Mélange à T et P constantes

On considère $(n_1 \dots n_k)$ moles de k espèces chimiques différentes, à T, P fixées. On notera (i) cet état initial. On les mélange en un état final (f) .

$$G^{(i)} = \sum_{j=1}^k n_j \mu_j^*(T, P)$$

où ce qui est noté $*$ se rapporte aux corps purs (attention, notation non standard).

$$G_{(f)} = \sum_j n_j \mu_j(T, P, \{X_i\}_{i=1 \dots k})$$

Enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G_{mix} = G_k^{(f)} - G_{(i)} \quad (26)$$

$$\Delta G_{mix} = \sum_{j=1}^k n_j [\mu_j(T, P, \{X_i\}) - \mu_j^*(T, P)] \quad (27)$$

Le mélange est favorable lorsque $\Delta G_{mix} < 0$.

On déduit de ΔG_{mix} :

$$\Delta V_{mix} = V^{(f)} - V^{(i)} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial P} \right)_{T, n_j} \quad (28)$$

$$\Delta S_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_{n_j, P} \quad (29)$$

$$Q = \Delta H_{mix} = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{\Delta G_{mix}}{T}}{\partial T} \right)_{P, n_j} \quad (30)$$

2.2 Solutions diluées

1 est majoritaire $n_j \ll n_1 \quad j = 2 \dots k \quad n \approx n_1$ et $X_j \approx \frac{n_j}{n} \ll 1$

$$N_i = \mathcal{N}_a n_i$$

nombre de molécules de i dans le mélange.

$$N = \sum_i N_i \quad X_i = \frac{N_i}{N} = \frac{n_i}{n}$$

Si on prend par exemple 1 presque pur et une molécule de i :

$$F = F_1^*(T, V, N_1) + f_i \quad (31)$$

$$F = -kT \ln Z \quad Z = Z_1^*(T, V, N_1) z_i \quad (32)$$

$$F_1^* = -kT \ln Z_1^* \quad z_i = e^{-\frac{f_i}{kT}} \quad (33)$$

$$(34)$$

Mélange : N_i molécules de i avec $i = 2 \dots k$:

$$Z = Z_1^* \prod_{i=2}^k \frac{z_i^{N_i}}{N_i!} \text{ molécules indiscernables} \quad (35)$$

$$F(T, V, N_i) = -kT \ln Z_1^* - kT \sum_{i=2}^k (N_i \ln z_i - \ln(N_i!)) \quad (36)$$

$$= F_1^* + \sum_i N_i (-kT \ln z_i) + kT \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) \quad (37)$$

$$= F_1^* + \sum_i N_i f_i(T, V) + kT \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) \quad (38)$$

$$\frac{\mu_j}{\mathcal{N}_a} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_{i \neq j}} \quad (39)$$

Pour les solutés :

$$\frac{\mu_j}{\mathcal{N}_a} = 0 + f_j(T, V) + kT(\ln N_j + \frac{N_j}{N_j} - 1) \quad (40)$$

$$\mu_j = \mathcal{N}_a f_j(T, V) + RT \ln N_j \quad (41)$$

$$= \mathcal{N}_a f_j(T, V) + RT \ln N + RT \ln X_j \quad (42)$$

car on a vu que μ_j doit être indépendant de la taille du système.

$$\mu_j(T, P, X_j) = \Psi_j(T, P) + RT \ln X_j$$

On note

$$\mu_j(T, P, X_j) = \mu_j^0(T, P) + RT \ln X_j$$

Mais attention $\mu_j^* \neq \mu_j^0$ en général.

Pour le solvant :

$$\frac{\mu_1}{\mathcal{N}_a} = \left(\frac{\partial F(T, V, N_i)}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_{j \neq 1}} \quad (43)$$

$$= \frac{\partial F_1^*}{\partial N_1} + \sum_j N_j \left(\frac{\partial f_j}{\partial N} \right)_{T, V} \quad N \approx N_1 \quad (44)$$

$$\mathcal{N}_a f_j(T, V, N) + RT \ln N = \Psi_j(P, T) \quad (45)$$

$$\mathcal{N}_a f_j(T, V, N) = \Psi_j(P, T) - RT \ln N \quad (46)$$

$$\mathcal{N}_a \left(\frac{\partial f_j}{\partial N} \right) = \frac{-RT}{N} \quad (47)$$

$$\mu_1(T, P, X_j) = \mu_1^0(T, P) - RT \sum X_j \quad (48)$$

$$\sum_j X_j = X - X_1 \quad (49)$$

$$X_1 = 1 - \sum_j X_j \quad \sum_j X_j \ll 1 \quad (50)$$

$$\ln X_1 \approx - \sum_j X_j \quad (51)$$

$$(52)$$

On peut aussi écrire :

$$\mu_1(T, P, X_j) \approx \mu_1^*(T, P) + RT \ln X_1$$

2.3 Solutions idéales

On définit une solution idéale de k espèces par :

$$\forall j \in \{1, \dots, k\} \quad \mu_j(T, P, X_j) = \mu_j^*(T, P) + RT \ln X_j \quad (53)$$

$$\Delta G_{mix} = G^f - G^i = \sum_j [\mu_j^*(T, P) + RT \ln X_j - \mu_j^*(T, P)] \quad (54)$$

$$\Delta G_{mix} = RT \sum_j n_j \ln X_j = nRT \sum_j X_j \ln X_j \quad (55)$$

$$\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = 0 \quad (56)$$

Pas de variations de volume du mélange.

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_j n_j \ln X_j = -nR \sum_j X_j \ln X_j \quad (57)$$

$$Q = 0 \quad \Delta U_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix} - P \Delta V_{mix} = 0 \quad (58)$$

$$(59)$$

Un mélange idéal est un mélange pour lequel l'effet du mélange est uniquement entropique. Il n'y a pas de variations de l'énergie interne au mélange, ni de variations de volume. Par exemple, un mélange de gaz parfait est un mélange idéal.

2.4 Modèles simples de mélange binaire en phase dense

2.4.1 Modèle sur réseau

On fait l'hypothèse d'un modèle sur réseau. $\Delta V_{mix} = 0$ par hypothèse.

2.4.2 Entropie de mélange

$$\Delta S_{mix} = S_{config}^f = k \ln \Omega \quad (60)$$

$$\Omega = C_{N_1+N_2}^{N_1} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (61)$$

$$\ln \Omega = N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 \quad (62)$$

$$= -N_1 \ln X_1 - N_2 \ln X_2 \quad (63)$$

$$\Delta S_{mix} = -R[n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2] \quad (64)$$

$$(65)$$

2.4.3 Énergie de mélange

$$\Delta U_{mix} = \Delta U^{\text{interactions}}$$

modèle simple : on se limite aux interactions entre plus prochs voisins.

$$\Delta U_{mix} = U^f - U^i = [N_{12}w_{12} + N_{11}w_{11} + N_{22}w_{22}] - [\frac{N_1 z}{2}w_{11} + \frac{N_2 z}{2}w_{22}] \quad (66)$$

$$zN_1 = N_{12} + N_{11} \quad (67)$$

$$zN_2 = N_{12} + N_{22} \quad (68)$$

$$\Delta U_{mix} = N_{12}w_{12} + [N_{11} - N_1 \frac{z}{2}]w_{11} + [N_{22} - N_2 \frac{z}{2}]w_{22} \quad (69)$$

$$= N_{12}[w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})] \quad (70)$$

$$N_{12} = N_1 z p_{12} \quad (71)$$

où p_{12} est la probabilité qu'un proche voisin d'une molécule 1 soit une molécule 2.

On fait une approximation de champ moyen :

$$p_{12} = X_2 \quad \Delta U_{mix} = N_1 \frac{N_2}{N} a \Delta w$$

$$\Delta U_{mix} = \frac{n_1 n_2}{n} W \quad W = \mathcal{N}_a z [w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22})]$$

2.4.4 Énergie libre de mélange, enthalpie libre de mélange et potentiel chimique

$$\Delta F_{mix} = \Delta U_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (72)$$

$$= \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} W + RT [n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2}] \quad (73)$$

$$\mu_1 = \mu_1^* + \left(\frac{\partial \Delta F_{mix}}{\partial n_1} \right)_{T, V, n_2} \quad (74)$$

$$= \mu_1^* + w \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} - \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right) + RT [\ln n_1 + 1 - \ln(n_1 + n_2) - 1] \quad (75)$$

$$\mu_1 = \mu_1^* + W X_2^2 + RT \ln X_1 \quad (76)$$

$$\mu_1 = \mu_1^* + X(1 - X_1)^2 + RT \ln X_1 \quad (77)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + W(1 - X_2)^2 + RT \ln X_2 \quad (78)$$

$$(79)$$

Cas particulier : solutions diluée :

$$\mu_1 \approx \mu_1^* + W X_2^2 + RT \ln(1 - X_2) \quad (80)$$

$$= \mu_1^* - RT X_2 \text{ au premier ordre} \quad (81)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + W + RT \ln X_2 \quad (82)$$

Figure 1:

2.4.5 Limite de solubilité

$$\frac{\Delta G_{mix}}{nRt} = \frac{W}{RT} X(1-X) + X \ln X + (1-X) \ln(1-X)$$

La première quantité est défavorable au mélange si $W > 0$, le deuxième terme est négatif donc favorable au mélange.

Si $W < 2RT$, en particulier dans le cas $W < 0$ La courbe forme un creux. Il existe un X minimal entre 0 et 1 : les deux liquides sont miscibles en toutes proportions.

Si $W > 2RT$, on a deux creux séparés par un maximum négatif. Il existe deux minima symétriques par rapport à $1/2$: X_0 et $1 - X_0$. Le mélange est stable dans le cas $X \in [0, X_0]$ et dans le cas $X \in [1 - X_0, 1]$, et métastable dans le cas $X \in [X_0, 1 - X_0]$. Dans ce cas, le mélange peut démixer pour créer deux mélanges, de concentrations X_0 et $1 - X_0$. La limite de solubilité de 2 dans 1 est X_0 , premier minimum de ΔG

Si $W \gg RT$

$$X_0 = X_{lim} \approx e^{-\frac{W}{RT}}$$

cf TD

Conséquence pratique : la mesure de X_{lim} donne W . Démonstration rapide : X_{lim} est donné par équilibre entre deux purs et la solution saturée de 2 dans 1 :

$$\mu_2^* = \mu_2^{solution\ saturated} = \mu_2^* + W + RT \ln X_{lim}$$

donc

$$X_{lim} = e^{-\frac{W}{RT}}$$

2.5 Solutions aqueuses

2.5.1 L'eau, un liquide organisé

2 DNL, $p = 1,85D \approx 6,1710^{-30}$ C.m

Dans l'eau, il se forme des liaisons hydrogène. L'eau est un liquide très cohésif, par exemple par rapport aux composés formés avec le reste de la colonne de l'oxygène (H₂S, H₂Se, H₂Te)

ϵ_r est grande pour l'eau, c'est un liquide polaire.

Grande capacité calorifique (ce qui fait des océans de bons thermostats).

Les liaisons hydrogène sont formées entre un hydrogène lié à un atome électronégatif, et un DNL appartenant à une autre molécule. Cette liaison est directionnelle, comme les liaisons covalentes, son énergie est plus grande que celle de la liaison électrostatique, et inférieure à celle de la liaison covalente.

Chaque molécule d'eau peut faire 4 liaisons hydrogène, en tétraèdre. On peut mesurer par diffraction que la liaison fait 0,28 nm, ce qui est plus faible que la distance si on colle simplement les molécules l'une contre l'autres : elles s'interpénètrent.

Les liaisons hydrogènes font de l'eau solide ordinaire un solide peu dense.

2.5.2 Enthalpie libre de mélange pour des solutions aqueuses

L'eau est un liquide organisé localement par les liaisons hydrogène. Ajouter un soluté perturbe cet ordre local. On va donc ajouter au modèle de solution régulière :

$$\Delta S_{local} \propto N_{eau} \chi = \mathcal{N}_a n(1-X)X$$

avec X la fraction molaire du soluté.

$$\Delta G_{mix} = \Delta F_{mix} = nWX(1-X) + nRT(X \ln X + (1-X) \ln(1-X)) - T\Delta S_{local} \quad (83)$$

$$= n(W - T\Delta S_{transfert})X(1-X) + nRT(X \ln X + (1-X) \ln(1-X)) \quad (84)$$

$$n(W - T\Delta S_{transfert}) = \Delta F_{transfert} \quad (85)$$

Par rapport à une solution régulière, on a remplacé W par $\Delta F_{transfert}$.

$\Delta H_{transfert}$ se mesure par calorimétrie, $\Delta F_{transfert} = \Delta G_{transfert}$ se mesure par X_{lim} .

2.5.3 Solutions de molécules hydrophiles

Composé hydrophile : composé miscible à l'eau en toutes proportions, ou avec une limite de solubilité grande.

Exemples : les solides ioniques, les molécules polaires, les espèces chargées, les alcools à courtes chaînes ...

2.6 Solutions de molécules hydrophobes

Ce sont les molécules peu solubles dans l'eau, par exemple les molécules apolaires.

$$X_{lim} = e^{\frac{-\Delta F_t}{RT}} \quad W > 0 \quad (86)$$

$$= e^{-\frac{W}{RT}} e^{\frac{\Delta S_t}{T}} \quad (87)$$

$$\text{Pour } N_2 \quad X_{lim} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \Delta F_t \gg RT \quad (88)$$

$$(89)$$

Donc X_{lim} diminue quand la température augmente, donc $W < 0$, effet énergétique favorable. Donc c'est que $\Delta S - t$ est négatif.

3 Solutions de molécules amphiphiles

Les molécules amphiphiles sont composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (en général une ou plusieurs chaînes carbonées).

3.1 Introduction : des molécules localisées aux interfaces

Les molécules amphiphiles ont tendance à se positionner aux interfaces entre les milieux apolaires et les milieux aqueux. Ces molécules ont des propriétés détergentes, et sont aussi appelées tensioactifs (surfactant, en anglais).

Si on suit les lois qui prédisent la solubilité des chaînes carbonées en fonction du nombre de carbones de la chaîne, on sous-évalue complètement la solubilité des tensioactifs, pourquoi ? C'est grâce aux micelles.

3.2 Micellisation

3.2.1 Auto-association en solution

Les tensioactifs s'auto-associent en solution. Elles ont tendance à se positionner à l'interface, faisant diminuer la tension de surface du mélange (car comme elles préfèrent être à la surface, elles diminuent le coût de création d'une surface). À partir d'une concentration (appelée concentration micellaire critique), la tension de surface ne diminue plus : l'interface est saturée en tensioactifs. Les molécules sont donc obligées de rester dans le volume de la solution, elles forment alors des micelles en regroupant leurs parties hydrophobes les unes contre les autres, formant des sphères à l'échelle moléculaire (aux alentours de la CMC, on a toujours des micelles sphériques. On peut avoir des structures plus grosses comme des vésicules lorsqu'on augmente beaucoup la concentration).

On a pu constater l'existence des micelles sphériques et mesurer leur taille par diffusion de neutrons. On ne trouve que des objets de même taille.

3.2.2 Structure des micelles

Le rayon des micelles est égal à la longueur de la chaîne carbonée étirée. Cependant, les queues aliphatiques sont à l'état liquide. Il s'agit d'une goutte d'hydrocarbure avec les têtes hydrophiles qui sortent à la surface. Mais pourquoi le rayon des micelles est-il la longueur de la chaîne étirée ?

On veut minimiser l'aire de contact par molécule entre les chaînes et l'eau $a = 4\pi \frac{R^2}{N}$. Dans la micelle on a N chaînes qui remplissent le volume $\frac{4}{3}\pi \frac{R^3}{v}$ avec v le volume d'une chaîne. On a donc

$$a = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3v}\pi R^3} = \frac{3v}{R}$$

Pour minimiser cette aire, il faut donc maximiser R , or le R maximal est bien la longueur d'une chaîne.

3.2.3 Équilibre monomère-micelle

Regrouper les molécules en micelles est défavorable au niveau entropique.

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 \quad \text{solution diluée} \quad (90)$$

$$\mu_{mic} = \mu_{mic}^0 + RT \ln X_{mic} \quad (91)$$

$$= \mu_{mic}^0 + RT \ln \frac{X_N}{N} \quad (92)$$

$$\mu_{mic} = N\mu_1 \quad \text{équilibre} \quad (93)$$

$$\mu_{mic}^0 + RT \ln X_{mic} = N(\mu_1^0 + RT \ln X_1) \quad (94)$$

$$= N\mu_1^0 + RT \ln X_1^N \quad (95)$$

$$X_{mic} = X_1^N e^{\frac{N\mu_1^0 - \mu_{mic}^0}{RT}} \quad (96)$$

$$= K X_1^N \quad K = e^{-\frac{N\Delta G_{mic}}{RT}} \quad (97)$$

$$\Delta G_{mic} = \frac{\mu_{mic}^0}{N} - \mu_1^0 \quad (98)$$

$$X_N = NKX_1^N$$

comme $X_1 \ll 1$ donc pour avoir $X_N \approx X_1$, il faut K grand, et donc qu'il soit très favorable de faire des micelles pour qu'il s'en forme (l'effort pour faire des micelles est très grand !). C'est pour ça que les valeurs de N sont en général très piquées : le nombre de configurations pour lesquelles les micelles sont favorables est très réduit.

3.2.4 Concentration micellaire critique

$$X = X_1 + X_N \quad (99)$$

$$X_N = NKX_1^N \quad (100)$$

qui peut facilement être résolue graphiquement.

La CMC n'est pas une valeur très précise, c'est une zone de transition. On trouve donc plusieurs définitions possibles de la CMC. Par exemple, la concentration pour laquelle quand on ajoute une molécule en solution, elle a autant de chance de rester seule que d'aller dans une micelle

$$\frac{\partial X_1}{\partial X} = \frac{\partial X_N}{\partial N} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{\partial X}{\partial X_1} = 2 \quad (101)$$

$$X = X_1 + NKX_1^N \quad (102)$$

$$\frac{\partial X}{\partial X_1} = 1 + N^2 K X_1^{N-1} \quad (103)$$

$$\text{CMC} \quad \frac{\partial X}{\partial X_1} = 2 \quad N^2 K X_1^{N-1} = 1 \quad (104)$$

$$\text{or à la CMC} \quad X \approx X_1 \quad (105)$$

$$\text{donc} \quad N^2 K X_{CMC}^{N-1} = 1 \quad (106)$$

$$(N-1) \ln X_{CMC} = -\ln K - 2 \ln N \quad (107)$$

$$K = e^{\frac{-N \Delta G_{mic}}{RT}} \quad (108)$$

$$N \approx N - 1 \quad (109)$$

$$\text{Hypothèse} \quad -N \frac{\Delta G_{mic}}{RT} \gg 2 \ln N \quad (110)$$

$$X_{CMC} = e^{\frac{\Delta G_{mic}}{RT}} \quad (111)$$

donc la mesure de X_{CMC} permet de mesure ΔG_{mic} (pourvu que l'hypothèse soit vérifiée). cf TD.

$$X \gg X_{CMC} \quad X \approx X_N \quad (112)$$

$$X_N = NKX_1^N \quad (113)$$

$$X_1 = \left(\frac{X_N}{NK} \right)^{1/N} \approx \frac{X^{1/N}}{NK} \quad (114)$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 = \dots + \frac{RT}{N} \ln X \quad \text{si } X \gg X_{CMC} \quad (115)$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X \quad \text{si } X \ll X_{CMC} \quad (116)$$

3.3 Tensio-actif ioniques

3.4 Autres géométries de micelles

On appelle a_0 l'aire optimale par tête et l la longueur de la chaîne aliphatique étirée.

3.4.1 Facteur géométrique

$$p = \frac{v}{a_0 l} \quad (117)$$

$$v \text{ volume de la queue} \quad (118)$$

$$l \text{ longueur de la queue} \quad (119)$$

$$(120)$$

Micelle sphérique de rayon R (partie aliphatique)

$$V = Nv = \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (121)$$

$$S = Na_0 = 4\pi R^2 \quad (122)$$

$$\frac{v}{a_0} = \frac{R}{3} \quad (123)$$

$$R < l \quad \frac{3v}{a_0} < l \quad \frac{v}{a_0 l} < \frac{1}{3} \quad (124)$$

$$(125)$$

lorsque $p < \frac{1}{3}$, les micelles sont sphériques. Pour $p > \frac{1}{3}$, on forme des micelles cylindriques. Pour une micelle cylindrique

$$V = h\pi R^2 \quad (126)$$

$$S = h2\pi R \quad (127)$$

$$\frac{v}{a_0} = \frac{R}{2} \quad (128)$$

On doit avoir $p < \frac{1}{2}$.

Pour $p > \frac{1}{2}$, on forme des bicouches. Pour $p > 1$, on forme des micelles inverses.

3.4.2 Micelles cylindriques

Elles sont refermées au bout, et dans les bouts, les molécules ne sont pas dans une configuration optimale. Pour diminuer le coût relatif des bouts, il faut allonger le cylindre au maximum, mais cela a un coût entropique. C'est un compromis qui dépend de X , $\langle N \rangle \propto \sqrt{X}$ et distribution en taille large $\Delta N \propto \sqrt{X}$.

Les longues micelles donnent des solutions viqueuses (par exemple SDS + sel dans les shampoings).

3.4.3 Diagramme de phase des solutions de TA

cf diagramme sur le poly distribué en cours.

4 Émulsions

4.1 Généralités

4.1.1 Définition

C'est un mélange intime de liquides très peu miscibles. C'est une dispersion de petites gouttes de l'un dans l'autre. Pour $2R \gg 1\mu m$: macroémulsion (lait frais entier). pour $2R \approx 100nm - 1\mu m$: miniémulsion (lait écrémé homogénéisé). Pour $2R < 100nm$ on parle de nanoémulsion.

Le terme de microémulsion est réservé pour des systèmes thermodynamiquement stables.

4.2 Propriétés physiques des émulsions

Rhéologie : mélange de 2 liquides qui coulent ou pas selon les conditions. Par exemple, la vinaigrette est une macroémulsion diluée d'eau dans l'huile (émulsion inverse), est liquide. La mayonnaise, émulsion d'huile dans l'eau (dite directe) concentrée : on obtient un fluide à seuil.

Ces liquides sont "laiteux" à cause de la diffusion de la lumière par les gouttes. Les miniémulsions ou nanémulsions sont transparentes, car la taille des gouttes est inférieure aux longueurs d'onde visibles.

4.3 Instabilité des émulsions

4.3.1 Coût des interfaces

Gouttes d'huiles de rayon $R = 10\mu m$

$$v = \frac{4\pi}{3}R^3 \quad (129)$$

$$n = \frac{V}{v} = \frac{10^{-6}}{4.10^{-15}} \approx 25.10^8 \quad (130)$$

$$s = 4\pi R^2 \quad (131)$$

$$S_{tot} = n4\pi R^2 = \frac{3V}{R} \approx 0,3m^2 \quad (132)$$

$$W_{min} = \gamma \Delta S \approx \gamma S_{tot} = 50mN/m * 0,3m^2 \quad (133)$$

$$W_{min} = 15mJ \quad (134)$$

Si $R = 1\mu m$, 10 fois moins de travail à fournir. En dispersant, on réalise un

fain entropique d'environ kT par goutte. Si $\Delta F < 0$, on a une émulsion stable.

$$\Delta F < 0 \Leftrightarrow n(4\pi R^2\gamma - kT) < 0 \quad (135)$$

$$R < \sqrt{\frac{kT}{4\pi\gamma}} \quad (136)$$

$$\gamma = 50mN/m \quad (137)$$

$$kT = 4.10^{-2} \quad (138)$$

$$R < 10^{-10}m \quad (139)$$

$$(140)$$

c'est à dire une solution d'huile dans l'eau !

Pour avoir $R \approx 10nm$, il faut $\gamma < 3.10^6 N/m$, ce qui est très très faible.

Pour diminuer γ , on utilise des tensioactifs, en général $\gamma_{min} \approx 5mN/m$.

Conclusion : Avec des tensio-actifs ou des mélanges de tensio-actifs très particuliers, on peut obtenir γ très faible et donc des microémulsions.

En général, les émulsions ne sont pas des états thermodynamiquement stables, mais on peut les rendre métastables.

4.4 Stabilisation des émulsions

4.4.1 Tension interfaciale eau-huile en présence de tensio-actifs

Film de tensio-actifs : aire optimale a_0 + courbure optimale $\frac{1}{R_0}$

$$F = F_{min} + \iint dS \left[\frac{1}{2}K(a - a_0)^2 + \frac{1}{2}\kappa_c \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{R_0} \right)^2 + \kappa_g \frac{1}{R_1} \frac{1}{R_2} \right]$$

a est l'aire par molécule. K est le module élatique de dilatation du film, κ_c le module élastique de courbure du film, et κ_g le module élastique de courbure gaussienne du film.

$$R_1, R_2 \gg R_0 \quad R_1 = R_2 = R$$

$$F = F_{min} + \iint dS \left[K \frac{(a - a_0)^2}{2} + \frac{4\kappa_c}{R_0^2} + \frac{\kappa_g}{R^2} \right] \quad (141)$$

$$= F_{min} + S \left[K \frac{(a - a_0)^2}{2} + \frac{4\kappa_c}{R_0^2} \right] \quad (142)$$

$$\gamma = \frac{\partial F}{\partial S} = \frac{1}{2}K(a - a_0)^2 + \frac{4\kappa_c}{R_0^2} \quad (143)$$

$$(144)$$

Interface saturée $a = a_0$, mais γ ne s'annule pas pour autant, à cause du défaut de courbure.

Pour avoir γ résiduelle ultra-basse, il faut que $\frac{1}{R_0} \approx 0$ conditions très particulières.

Afin de rendre une émulsion métastable, il faut y rajouter des émulsifiants, dont le rôle n'est pas seulement celui de tensio-actif, mais aussi celui de pare-choc : empêcher les gouttes de coalescer.

4.5 Dégradation des émulsions

4.5.1 Sédimentation/Crémage

$$\vec{v}_{lim} = \frac{2}{9} \frac{\Delta p R^2}{\eta} \vec{g}$$

4.5.2 Mûrissement d'Ostwald

cf TD

5 Dispersions

5.1 Généralités

Les dispersions solide-liquide sont es particules solides dispersées dans un liquide. Lorsque la taille des particules est supérieure à 1 μ m, la dispersion est très sensible à la sédimentation, lorsque qu'elle est plus petite, on parle de suspension colloïdale, et l'agitation thermique est suffisamment efficace pour contrer la sédimentation.

Exemples : le sang, l'eau des rivières (suspension très diluée), les argiles (suspension très concentrée), les peintures, les dentifrices ...

5.2 Métastabilité des dispersions

Attraction de VdW, entre deux particules de rayon a , séparées de r . si $r \gg a$, on a

$$W(r) = -A_{12} \left(\frac{4}{3}\right)^2 \left(\frac{a}{r}\right)^6$$

$$A_{12} = C_{12} \Pi^2 \rho_1^2$$

si $r \ll a$:

$$W(r) = -A_{12} \frac{a}{12r}$$

Les particules ont tendanc eà s'agréger, on dit que la suspension flocule. En général, il n'y a pas de fusion des particules, sauf si les surfaces sont réactives, mais les agrégats sédimentent.

On emploie le même type de stratégie que pour les émulsions pour maintenir une métastabilité, en créant des pare-chocs stériques et/ou ioniques.

5.3 Dispersions aqueuses de particules chargées

Exemple : SiO₂, charge de surface négative (c'est souvent le cas).

Particule en milieu aqueux : macro-ion de charge Ze $Z < 0$.

Effet à très courte portée : les ions surfaciques sont hydratés, la déshydratation coûte cher. Effet à moyenne portée : répulsion ionique entre surfaces de même charge.

5.3.1 Répartition des petits ions autour d'un macro-ion

Un macro-ion avec une charge Ze , et autour de lui des contre-ions (et éventuellement des sels). On appelle c_i le nombre d'ions i par m^3 , qui dépend de la position \vec{r} car le potentiel $\Psi(\vec{r})$ aussi. μ_i le potentiel chimique est uniforme dans la solution diluée :

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln X_i(\vec{r}) + z_i e \Psi(\vec{r}) = cste$$

Pour $\Psi = 0$ $c_i = c_i^\infty$.

$$\mu_i^0 + z_i z \Psi + kT \ln \frac{c_i}{c_i^{eau}} = \mu_i^0 + kT \ln \frac{c_i^\infty}{c_i^{eau}}$$

$$c_i = c_i^\infty e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}}$$

loi de Boltzmann.

Ψ est créé par les macro-ions et les petits ions. Ψ vérifie l'équation de Poisson :

$$\Delta \Psi + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \rho(\vec{r}) = 0$$

Pour $r > a$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i z c_i(\vec{r}) \quad (145)$$

$$= \sum_i z_i e c_i^\infty e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}} \quad (146)$$

$$\Delta \Psi + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i e c_i^\infty e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}} = 0 \quad (147)$$

$$(148)$$

équation de Poisson-Boltzmann. Cette équation n'a en général pas de solutions analytiques.

5.3.2 Linéarisation, longueur de Debye

$$\left| \frac{e \Psi}{kT} \right| \ll 1$$

partout

$$e^{-\frac{z_i e \Psi}{kT}} \approx 1 - \frac{z_i e \Psi}{kT} \quad (149)$$

$$\phi = \frac{e \Psi}{kT} \quad (150)$$

$$\frac{kT}{e} \Delta \phi + \frac{-e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i z_i c_i^\infty (1 - z_i \phi) = 0 \quad (151)$$

$$\sum_i z_i c_i^\infty = 0 \quad (152)$$

en général (neutralité électrique, assurée par les sels).

$$\Delta \phi = \kappa^2 \phi \quad (153)$$

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_i z_i^2 c_i^\infty \quad (154)$$

$$= 4\pi l_B \sum_i z_i^2 c_i^\infty \quad (155)$$

$$(156)$$

κ^{-1} est la longueur de Debye.

$$\Delta \Psi = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial^2 r} (r \Psi) \quad (157)$$

$$= \frac{1}{r} \kappa^2 (r \Psi) \quad (158)$$

$$r \Psi = A e^{-\kappa r} + B e^{\kappa r} \quad (159)$$

$$(160)$$

Quand $r \rightarrow \infty$, Ψ doit être borné, donc $B = 0$. Quand $r = a$:

$$4\pi a^2 E = \frac{Ze}{\epsilon_0 \epsilon_r} \text{ th. de Gauss} \quad (161)$$

$$-\frac{d\Psi}{dr} = \frac{Ze}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r a^2} \quad (162)$$

$$\Psi = \frac{A}{r} e^{-\kappa r} \quad (163)$$

$$\frac{d\Psi}{dr} = -A \frac{e^{-\kappa r}}{r^2} (1 + \kappa r) \quad (164)$$

$$A e^{-\kappa a} (1 + \kappa a) = \frac{Ze a^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r a^2} \quad (165)$$

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{Ze}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{1 + \kappa a} \quad (166)$$

$$(167)$$

$\frac{Ze}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$ potentiel électrique créé par le macro-ion seul. Le potentiel est écranté par le nuage de contre-ions. La longueur de Debye est une longueur d'écrantage.

$$\kappa^2 = 4\pi l_B \sum z_i^2 c_i^\infty$$

NaCl en excès par rapport aux CI :

$$\kappa^2 = 4\pi l_B [(-1)^2 c_-^\infty + (1)^2 c_+^\infty] \quad (168)$$

$$c_-^\infty = c_+^\infty \quad \text{électroneutralité} \quad (169)$$

$$\kappa^2 = 8\pi l_B c^\infty \quad (170)$$

$$(171)$$

Par exemple pour une solution NaCl à 10^{-2} mol/L, $\kappa^{-1} = 3nm$! Il suffit de peu de sel pour écranter beaucoup. Pour le sérum physiologique, $\kappa^{-1} \approx 0,8nm$.

5.3.3 Interaction entre les macro-ions

Macro-ions éloignés, faible recouvrement entre Ψ_1 et Ψ_2 .

$$W_{12} \approx Ze \Psi(\vec{r}) = \frac{(Ze)^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{1 + \kappa a}$$

répulsion à courte portée.

Si on tient compte de la taille de 2 :

$$W_{12} \approx \frac{(Ze)^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \frac{e^{-\kappa(r-2a)}}{(1 + \kappa a)^2}$$

5.4 Interactions entre particules plaquettaires

5.4.1 Modèle

On prend des plaquettes parallèles, de taille latérale L et normales à l'axe x . Elles sont séparées de la distance ℓ , avec $\ell \ll L$. La charge de surface est $-\sigma e$. On n'ajoute pas de sel. Concentration des contre-ions autour des plaquettes : c .

$$c(x) = c(0)e^{-\frac{e\Psi}{kT}}$$

on choisit l'origine des potentiels en $x = 0$.

Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\Psi + \frac{ec(0)}{\epsilon_0\epsilon_r}e^{-\frac{e\Psi}{kT}} = 0 \quad (172)$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial^2x} + \frac{ec(0)}{\epsilon_0\epsilon_r}e^{-\frac{e\Psi}{kT}} = 0 \quad (173)$$

$$(174)$$

Les conditions aux limites :

$$E\left(\frac{\ell}{2}\right) = -\frac{\sigma e}{2\epsilon_0\epsilon_r} \quad (175)$$

$$E\left(\frac{\ell}{2}\right)^+ - E\left(\frac{\ell}{2}\right)^- = \frac{-2\sigma e}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (176)$$

$$(177)$$

La solution est de la forme :

$$\Psi(x) = \frac{2kT}{e} \ln \cos \frac{\kappa x}{\sqrt{2}} \quad (178)$$

$$\kappa^2 = 4\pi k_B c(0) \quad (179)$$

$$(180)$$

La valeur de $c(0)$ est donnée par :

$$-\frac{\partial\Psi}{\partial x}\left(x = \frac{\ell}{2}\right) = \frac{\sigma e}{\epsilon_0\epsilon_r}$$

On obtient donc :

$$\tan \frac{\kappa\ell}{2\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{\kappa\lambda}$$

où λ est la longueur de Gouy-Chapman :

$$\lambda = \frac{2kT\epsilon_0\epsilon_r}{\sigma e^2}$$

La comparaison de la longueur λ et de la distance entre les plaques ℓ nous permet de savoir si l'on est dans un régime de plaques proches $\ell \ll \lambda$ où la

concentration est homogène entre les plaques, ou dans un régime de plaques éloignées $\ell \gg \lambda$, où les contre-ions sont condensés sur les plaquettes.

Énergie d'interaction électrostatiques entre deux surfaces en regard, par unité de surface :

$$W_{12} = W_{12\text{direct}} + W_{1\text{contre-ion}} \quad (181)$$

$$P = (-\sigma e)E_1 + (-\sigma e)E_{C-I} \quad (182)$$

$$= (-\sigma e)\left(-\frac{\sigma e}{2\epsilon_0\epsilon_r}\right) - \int_{-\frac{\ell}{2}}^{+\frac{\ell}{2}} ec(x)\frac{\sigma e}{2\epsilon_0\epsilon_r}dx \quad (183)$$

$$= \frac{(\sigma e)^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} - \frac{(\sigma e)^2}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (184)$$

$$= -\frac{(\sigma e)^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} < 0 \quad (185)$$

Les interactions électrostatiques sont globalement attractives. Il faut en fait prendre en compte la pression osmotique :

$$P_{tot} = P_{ES} + \Pi \quad (186)$$

$$= -\frac{(\sigma e)^2}{2\epsilon_0\epsilon_r} + kTc\left(\frac{\ell}{2}\right) \quad (187)$$

$$(188)$$

Or

$$c(x) = c(0)e^{-\frac{e\Psi}{kT}} \quad (189)$$

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{e}{kT}c(0)e^{-\frac{e\Psi}{kT}}\frac{d\Psi}{dx} \quad (190)$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial^2x} = -\frac{ec(0)}{\epsilon_0\epsilon_r}e^{-\frac{e\Psi}{kT}} \quad (191)$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{kT}\frac{\partial^2\Psi}{\partial^2x}\frac{d\Psi}{dx} \quad (192)$$

$$= \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{2kT}\frac{d}{dx}\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 \quad (193)$$

$$= \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{2kt}\frac{dE^2}{dx} \quad (194)$$

$$c(x) = c(0) + \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{2kT}E^2 \quad (195)$$

$$c_s = c\left(\frac{\ell}{2}\right) = c(0) + \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{2kT}E_s^2 \quad (196)$$

$$E_s = \frac{\sigma_e}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (197)$$

$$c_s = c(0) + \frac{(\sigma_e)^2}{2\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (198)$$

$$P_{tot} = kTc(0) \quad (199)$$

$$(200)$$

Pour faire passer ℓ à $\ell + d\ell$

$$dU = \delta W + TdS \quad (201)$$

$$\delta W^{min} = dU = (\mu_{eau} + \mu_{eau}^*)dn_{eau} \quad (202)$$

$$dn_{eau} = \frac{Ad\ell}{v} \quad (203)$$

$$\Pi = \frac{\mu_{eau} - \mu_{eau}^*}{v} \quad (204)$$

$$\delta W = -\Pi Ad\ell \quad (205)$$

$$P_{eff} = \Pi \quad (206)$$

$$(207)$$

S'il y a des réservoirs dans la solution,

$$P_{eff} = \Delta\Pi = \Pi - \Pi_{\text{réservoirs}}$$

Solution diluée :

$$\mu_{eau} = \mu_{eau}^* - kTvc(x) = \mu_{eau}^* + \frac{\epsilon_0\epsilon_r E^2}{2}c - vkTc(x) \quad (208)$$

$$\text{diélectrique } e^{vol} \frac{\epsilon_0\epsilon_r E^2}{2} \quad (209)$$

$$\Pi = kT \left[c(x) - \frac{\epsilon_0\epsilon_r E^2}{2kT} \right] \quad (210)$$