



HAL
open science

Interactions de déplétion et équilibre fluide-solide des émulsions

Jérôme Bibette

► **To cite this version:**

Jérôme Bibette. Interactions de déplétion et équilibre fluide-solide des émulsions. Chimie théorique et/ou physique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT: . pastel-00650854

HAL Id: pastel-00650854

<https://pastel.hal.science/pastel-00650854>

Submitted on 12 Dec 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 429

THÈSE

présentée à
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE-PHYSIQUE

par

Jérôme BIBETTE

INTERACTIONS DE DEPLETION ET EQUILIBRE FLUIDE-SOLIDE DES EMULSIONS

Soutenue le 16 février 1990 devant la Commission d'Examen :

M. P. BOTHOREL *Président*
M. B. CABANE *Examineur*
M. J.-F. JOANNY *Examineur*
M. P. LALANNE *Examineur*
M. D. ROUX *Examineur*
M. G. SCHORSCH *Examineur*

1990

A Sylvie, Jeanne et Thomas

A mes parents et amis

Peut-être serait-ce plus juste de raconter les histoires naturelles qui vont suivre en reconstruisant les dialogues ; ceux qui ont abouti à classer méthodiquement les faits et les idées. Tous les acteurs apparaîtraient alors à leur juste place, et l'on pourrait rajouter au passage quelques histoires non scientifiques pour éviter de lasser le lecteur.

Elaborée au Centre de Recherche Paul Pascal et financée par Rhône-Poulenc, cette thèse est le résultat de nombreuses collaborations.

Je tiens à remercier Monsieur P. BOTHOREL, professeur à l'Université de Bordeaux I, pour m'avoir accueilli dans ce Centre. La confiance qu'il m'a témoignée fut un encouragement permanent.

Je remercie particulièrement Monsieur G. SCHORSCH, responsable des recherches à Rhône-Poulenc ; le soutien constant et l'enthousiasme qu'il a manifestés pour mes travaux ont été déterminants.

Je remercie B. CABANE, directeur de recherche au CNRS, et J.-F. JOANNY, professeur à l'Université de Strasbourg, de bien vouloir juger ce travail.

Je remercie D. ROUX, chargé de recherche au CNRS ; sans ménagement, il a tenté de m'inculquer la notion de travail scientifique. Je lui en suis reconnaissant.

Je remercie P. LALANNE, maître de conférences à l'Université de Bordeaux I, de bien vouloir s'associer au jury de cette thèse.

Je remercie F. NALLET, chargé de recherche au CNRS ; je lui dois d'innombrables et fructueuses conversations dont il n'aura pas de peine à retrouver trace dans ces pages.

Je remercie B. POULIGNY et C. COULON qui ont su me faire profiter de leurs compétences respectives : l'optique et la mécanique statistique.

Je remercie L. BELLONI et P. ATTARD qui m'ont initié aux équations intégrales et à leur résolution numérique.

Je remercie J.-R. LALANNE, G. GABRIEL, P. MELEARD pour l'aide amicale qu'ils m'ont offerte en optique, en informatique et en analyse d'images.

Je remercie J. VERGES qui a réalisé avec beaucoup de soin la partie mécanique des expériences de diffusion de la lumière, ainsi que J.-J. PIAUD et P. LATOUR qui ont réalisé l'électronique de ces mêmes expériences.

Enfin, je remercie G. MAURAT pour la saisie du texte, J. MOINEAU pour la réalisation des nombreuses figures et M. MAUGEY qui s'est délectée à dénicher les fautes d'orthographe du manuscrit.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
Chapitre I : INTRODUCTION AUX SYSTEMES DISPERSÉS	7
I.1 Colloïdes et thermodynamique des fluides simples	9
I.1.1 Description statistique d'un fluide	9
I.1.1.1 Théorie générale	9
I.1.1.2 Equations intégrales et développement du viriel	12
I.1.1.3 Facteurs de structure. Discussion des approximations selon le vecteur d'onde	16
I.1.2 Applicabilité aux systèmes dispersés	21
I.1.2.1 Concept d'équilibre pour les systèmes dispersés métastables	21
I.1.2.2 Transitions de phase à l'échelle colloïdale	22
I.2 Interactions à l'échelle colloïdale	25
I.2.1 Interactions électrostatiques et de Van der Waals : théorie DLVO	26
I.2.1.1 Répulsions électrostatiques	26
I.2.1.2 Attraction de Van der Waals et théorie DLVO	28
I.2.2 Répulsion stérique et entropique	32
I.2.2.1 Répulsion stérique	32
I.2.2.2 Répulsion entropique	33
I.2.3 Quelques interactions attractives	34
I.2.3.1 Interaction de pontage	34
I.2.3.2 Miscibilité des chaînes aux interfaces	35
I.2.3.3 Potentiel de déplétion	36
I.3 Techniques expérimentales pour l'étude structurale et thermodynamique	38
I.3.1 Microscopie optique	39
I.3.2 Diffusion de rayonnement	40
I.3.2.1 Equations générales de l'électromagnétisme	41
I.3.2.2 Application aux milieux colloïdaux	43

**Chapitre II : EMULSION HUILE DANS L'EAU : DESCRIPTION
PROBLEMATIQUE ET DIAGRAMMES DE PHASES 45**

II.1 Description d'une émulsion modèle : PDMS, EAU, SDS 47

II.1.1 Propriétés générales 47

**II.1.2 Observations qualitatives en microscopie optique variables
dominantes 50**

II.2 Diagrammes de phases et émulsions monodisperses . 54

II.2.1 Diagramme de phase $c/\Phi/\sigma$ 55

II.2.2 Diagramme de phases $c/c_s/\Phi/\sigma$ 60

**Chapitre III : ETUDE PAR DIFFUSION DE LA LUMIERE DE LA
PHASE FLUIDE 63**

**III.1 Diffusion de la lumière par des dispersions et
approximation de Rayleigh-Gans 65**

III.2 Diffusion de la lumière par la phase fluide 68

III.2.1 Montage de diffusion pour les milieux turbides 68

III.2.2 Expériences de diffusion sur les phases fluides 70

III.3 Interprétations théoriques des intensités diffusées . . 77

III.3.1 Méthode d'analyse et justification 77

III.3.2 Caractérisation des interactions 80

Chapitre IV : ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASES	
FLUIDE-SOLIDE	89
IV.1 Démonstration expérimentale de la nature cristalline	
de la phase solide	91
IV.1.1 Arguments qualitatifs	91
IV.1.2 Description du dispositif expérimental	93
IV.1.3 Diffraction de Bragg par une "poudre" colloïdale	
en lumière visible	95
IV.2 Modèle de transition de phases : transition gaz-solide	98
IV.2.1 Introduction et fondements	98
IV.2.2 Expression de la densité d'énergie libre de la phase	
fluide et solide	101
IV.2.3 Description analytique de la transition de phases	105
IV.2.4 Confrontation avec l'expérience	107
IV.2.5 Conclusions	112
IV.3 Conséquence d'un équilibre gaz-solide : "cristallisation fractionnée" dans les systèmes polydisperses	115
CONCLUSION GENERALE	121
BIBLIOGRAPHIE	127

Introduction

La définition des colloïdes repose uniquement sur un critère d'échelle de longueur : tout système caractérisé par au moins une longueur caractéristique, comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques microns, est un colloïde (IUPAC, 1972). Cette échelle de longueur est intermédiaire entre l'échelle moléculaire et l'échelle macroscopique.

Une particule colloïdale est un édifice constitué de 10^6 à 10^{12} atomes, ce qui permet de pouvoir définir des paramètres de type macroscopique : forme, taille, mais ce qui assure encore à la particule de se comporter, d'un point de vue thermodynamique, comme le ferait une molécule. Les particules colloïdales sont ainsi capables de mimer le comportement des molécules au facteur de dilatation près, d'où l'intérêt considérable manifesté par les physiciens à l'égard de ces systèmes.

La définition des colloïdes n'impose cependant aucune restriction sur toute autre propriété telle que la symétrie du système ou sa stabilité. Ainsi, de l'eau savonneuse, une opale ou du lait sont des exemples de systèmes colloïdaux en vertu de la définition précédente. Si par ailleurs on s'intéresse à l'aspect macroscopique ou au processus qui a conduit à ces systèmes, il est clair que les similitudes sont rares. En effet, le savon se dissout spontanément dans l'eau pour former des agrégats fluctuants appelés micelles, mesurant quelques nanomètres. L'opale est une pierre précieuse constituée de petites sphères de silice de quelques nanomètres, ordonnées et assemblées au fil du temps dans les profondeurs sous-marines. Le lait est une dispersion naturelle, mais non spontanée, de gouttelettes d'huile dans l'eau, issue de l'ingéniosité des organismes vivants. On pourrait étendre cette liste sans fin en évoquant, par exemple, l'existence des brouillards, des fumées, des mousses, du sang ou des vins qui sont tous, selon un argument d'échelle, des colloïdes.

D'un point de vue théorique, la thermodynamique permet d'apporter un argument qui conduit à classer ces systèmes colloïdaux en deux catégories distinctes : les systèmes thermodynamiquement stables et instables. La création d'un système colloïdal, à partir d'au moins deux constituants, nécessite la dispersion de matière, quel que soit son état, dans un milieu continu de nature différente. Lors de ce processus qui peut

être mécanique ou chimique, on réalise deux opérations couplées qui sont d'une part la création d'interface entre le milieu dispersé et le milieu continu et, d'autre part, un découpage spatial de la phase dispersée et réciproquement de la phase continue. L'énergie libre ΔF_{fi} mise en jeu lors du processus de dispersion est la somme de deux termes :

$$\Delta F_{fi} = F_f - F_i = E_{fi} - T\Delta S_{fi}$$

ΔS_{fi} représente la variation d'entropie entre l'état final et l'état initial :

$$\Delta S_{fi} = S_f - S_i$$

Cette quantité est toujours positive, car on crée de l'entropie en dispersant une phase dans une autre, donc $-T\Delta S_{fi}$ est toujours négatif.

Le terme E_{fi} qui représente simplement la variation d'énergie interne lors du processus peut s'exprimer par la somme de différentes contributions (RUCKENSTEIN, 1975). L'une d'entre elles contient le travail nécessaire à la formation d'interfaces entre deux milieux intrinsèquement non miscibles. Cette contribution est positive :

$$E_{fi} = \int \int_S \sigma dS + \dots$$

où S est la surface de séparation entre les deux milieux et σ une énergie de surface, fonction de la nature de l'interface. Les systèmes dispersés thermodynamiquement stables ($\Delta F_{fi} < 0$) se forment en général spontanément ; c'est le cas des microémulsions qui sont obtenues en mélangeant de l'huile, de l'eau, en présence d'un tensioactif et d'un cotensioactif, afin de diminuer fortement la valeur de σ . Selon la proportion des quatre constituants, il s'établit spontanément des milieux colloïdaux dont la structure et la dynamique peuvent être très variées : phases micellaires, lamellaires, cubiques, hexagonales, éponges, etc.

Les systèmes dispersés instables ($\Delta F_{fi} > 0$) ne se forment pas spontanément et sont toujours issus d'un processus de fabrication cédant l'énergie nécessaire à leur élaboration. Le retour à l'état initial, qui est d'énergie plus basse, nécessite dans certains cas un temps très grand. Le système dispersé est alors qualifié de métastable et peut-être "considéré" comme un système stable à l'échelle de temps des expériences menés sur ces systèmes. Cette stabilité "cinétique" est liée à l'existence d'une barrière d'énergie qui rend la cinétique du retour vers l'état initial très lente.

Si on admet une propriété de métastabilité suggérée par l'expérience, alors on peut être convaincu que toute transition de phase accessible au système ne peut mettre en jeu que des énergies compatibles avec la persistance d'un état métastable. En d'autres termes, le concept de métastabilité d'un système colloïdal traduit simplement l'idée suivante : il est possible de découpler, quand l'expérience le suggère, deux échelles d'énergie ; l'une conduit à des transitions de phases réversibles, l'autre à des transitions de phases irréversibles.

Ces précisions nous permettent de définir clairement les termes qui sont souvent utilisés avec un certain flou en matière de physique des colloïdes.

Le terme *floculation* traduit une transition entre un système dispersé et un état non dispersé où apparaissent des agrégats appelés floccs. La transition est réversible.

Le terme *coagulation* ou *agrégation colloïdale* traduit une transition entre deux états semblables au cas précédent. Cette fois la transition est irréversible. Un phénomène tel que celui-ci est simplement un retour à l'état initial non dispersé qui est l'état le plus stable.

Notre attention va désormais se fixer sur les comportements métastables des dispersions, et particulièrement sur l'aspect thermodynamique des transitions de phases.

Du point de vue fondamental, l'essentiel des connaissances acquises en ce domaine est toujours supporté par les deux systèmes modèles constitués par les dispersions de latex ou de silice (VAN HELDEN, 1980)(STÖRBER, 1968). Ceci tient au fait que ces deux systèmes peuvent être réalisés parfaitement monodisperses et sphériques, ce qui est naturellement une simplification indispensable pour une étude quantitative. La majorité des autres systèmes dispersés est obtenue par des voies moins spécifiques, mais sous une forme largement polydisperse. De fait, ils ont été exclus des études quantitatives qui portent en général sur les interactions et leurs conséquences thermodynamiques, car leur modélisation reste quasi insurmontable malgré quelques tentatives (FRENKEL, 1986). Pourtant les dispersions ayant des propriétés de métastabilité peuvent être très diverses. Une classe particulière est obtenue aisément en dispersant une huile dans de l'eau, en présence d'un tensioactif. On obtient ainsi une émulsion huile dans l'eau. La métastabilité est conditionnée par le choix conjoint de l'huile et du tensioactif ; l'expérience montre cependant qu'une telle propriété est souvent atteinte. Les procédés d'émulsification ont toujours pour conséquence d'engendrer une distribution de taille des gouttelettes relativement large comparée aux procédés spécifiques conduisant aux dispersions de latex ou de silice amorphe.

Dans ce mémoire sont abordés certains aspects du comportement des émulsions huile dans l'eau. Il s'agit d'une première approche quantitative des émulsions qui aboutit à rationaliser les phénomènes de floculation et met en évidence l'interaction dominante qui gouverne le devenir de ces dispersions.

Le premier chapitre sera consacré aux rappels théoriques nécessaires aux interprétations qui suivront ; seront aussi discutées certaines approximations de la physique des liquides qui seront utilisées dans le troisième chapitre.

Le deuxième chapitre décrit les diagrammes de phases qu'il est possible de construire avec de tels systèmes. Nous prendrons soin de faire remarquer que la démarche expérimentale est résolument différente de celle des microémulsions, bien que le système soit un mélange liquide ternaire. Nous montrerons que ces diagrammes figurent l'existence d'un équilibre thermodynamique entre une phase diluée en gouttelettes dite "gaz" et une phase concentrée dite "solide".

Le troisième chapitre consiste en une étude par diffusion de la lumière de la phase gaz. Préalablement est abordé le problème de l'interprétation théorique de la lumière diffusée par des systèmes turbides. Il sera établi que l'approximation de Rayleigh-Gans est applicable dans un domaine de vecteurs d'onde où réside l'essentiel des informations thermodynamiques. A partir de ces expériences, les interactions responsables de la transition seront discutées et caractérisées.

Le quatrième chapitre traite dans son ensemble la transition fluide-solide. Tout d'abord est décrite l'expérience qui a conduit à démontrer la nature cristalline de la phase dite solide. Ensuite est abordée la description théorique de la transition de phases, en évoquant principalement un équilibre entre un solide harmonique et un gaz parfait. Cette étude théorique permet de comprendre très simplement la condition d'existence d'un point triple dans de tels diagrammes de phases et offre une justification aux phénomènes de floculation rencontrés dans les systèmes colloïdaux dont la taille des particules est proche du micron.

Enfin est présentée la méthode de "cristallisation fractionnée" qui a permis d'aboutir à des systèmes monodisperses et qui ouvre la voie à l'étude de systèmes très variés.

Introduction aux systèmes dispersés

Le premier chapitre regroupe l'essentiel des connaissances théoriques nécessaires à l'élaboration des chapitres suivants, tant du point de vue de la démarche expérimentale que des interprétations.

Les calculs sont généralement restreints lorsqu'ils sont accessibles aisément dans la littérature, et sont alors plutôt développées les hypothèses de base ou les approximations fondamentales.

I.1 Colloïdes et thermodynamique des liquides simples

Il sera fait usage de la mécanique statistique des fluides en tant qu'outil d'interprétation ; de fait, les bases théoriques sont rappelées et l'applicabilité aux systèmes colloïdaux est discutée.

Les notions présentées dans ce chapitre sont essentiellement extraites des ouvrages de R.O. Watts et I.J. Mc Gee "*Liquid state chemical physics*" et de J.P. Hansen et Mc Donald "*Theory of simple liquids*".

I.1.1 Description statistique d'un fluide

I.1.1.1 Théorie générale

Un ensemble de N particules indiscernables en interaction dans un volume V et à la température T est entièrement décrit par sa fonction de partition canonique Z qui s'exprime dans la limite classique par :

$$Z = \frac{h^{-3N}}{N!} \int \cdots \int \exp - \frac{H}{kT} \overrightarrow{dr}_1 \cdots \overrightarrow{dr}_N \overrightarrow{dp}_1 \cdots \overrightarrow{dp}_N \quad (I.1.1)$$

où H est l'énergie totale d'un point de l'espace des configurations

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\overrightarrow{p_i}|^2}{2m} + U(\overrightarrow{r}_1, \cdots, \overrightarrow{r}_N)$$

avec :

k : constante de Boltzmann

h : constante de Planck.

On définit la quantité β telle que $\beta = \frac{1}{kT}$.

\vec{p}_i : impulsion de la particule i de masse m .

$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$: énergie potentielle totale d'interaction.

Les variables d'espace $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$ et d'impulsion $\{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$ étant indépendantes, la fonction Z peut s'écrire en intégrant sur les impulsions :

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \int \dots \int \exp -\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \vec{dr}_1, \dots, \vec{dr}_N$$

ou

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} Q \quad (I.1.2)$$

Pour un gaz parfait, la fonction de partition Z_{GP} est obtenue à partir de l'équation (I.1.2) en introduisant une fonction U nulle dans l'intégrale des configurations Q définie par :

$$Q = \int \dots \int \exp -\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \vec{dr}_1, \dots, \vec{dr}_N$$

Ainsi, Z peut aussi s'exprimer par :

$$Z = Z_{GP} \cdot \frac{Q}{V^N} \quad (I.1.3)$$

avec

$$Z_{GP} = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} V^N \quad (I.1.4)$$

λ représente la longueur d'onde de De Broglie définie par :

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k T} \right)^{1/2} \quad \text{avec } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (I.1.5)$$

si n est la concentration en particules définie par $n = \frac{N}{V}$, la comparaison de λ à $n^{-1/3}$ (distance moyenne entre particules) permet de conclure à une limite classique si $\lambda n^{1/3} \ll 1$.

Le lien entre la mécanique statistique et la thermodynamique est établi par la relation suivante liant F à Z , où F est l'énergie libre :

$$F(V, T, N) = -kT \ln Z(V, T, N) \quad (I.1.6)$$

La connaissance de la relation liant une autre grandeur à F permet d'établir son expression statistique. Ainsi posé, le problème revient à calculer Z pour connaître les propriétés thermodynamiques ; cependant, hormis le gaz parfait, aucune solution exacte n'existe.

Avant de s'intéresser aux méthodes de résolution, il est nécessaire d'introduire les fonctions de distribution radiales homogènes à des densités de probabilité. La probabilité d'obtenir la configuration $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, soit un système où les particules sont respectivement en $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ est donnée exactement par :

$$f^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{Z} \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \exp - \beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Cette fonction est dite fonction de distribution à N particules. De même, on peut définir des fonctions de distribution à 1, 2 ou i particules en intégrant $f^{(N)}$ sur les $(N - i)$ particules restantes et en multipliant le résultat par le nombre de combinaisons possibles pour choisir la particule 1, 2 ... ou i .

$$f^{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{1}{Z} \frac{\lambda^{-3N}}{(N-1)!} \int \dots \int \exp - \beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N$$

$$f^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{Z} \frac{\lambda^{-3N}}{(N-2)!} \int \dots \int \exp - \beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_N$$

La fonction $f^{(2)}$ représente la probabilité de trouver simultanément la particule 1 en \vec{r}_1 et 2 en \vec{r}_2 . On définit alors la fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation radiale :

$$g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{f^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{f^{(1)}(\vec{r}_1) f^{(1)}(\vec{r}_2)}$$

$f^{(1)}(\vec{r}_1) = f^{(2)}(\vec{r}_2)$ et se réduit à $\frac{N}{V} = n$.

$f^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f^{(2)}(r)$ où r est la distance de séparation entre 1 et 2 si le système est isotrope.

$$g^{(2)}(r) = \frac{f^{(2)}(r)}{n^2} \quad \text{et} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$$

Moyennant une approximation : $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij})$, alors la fonction $g(r)$ permet d'exprimer directement certaines fonctions thermodynamiques. Notons que l'identification de l'énergie d'interaction totale à la somme des interactions de paires est d'autant plus vraie que les interactions sont à courte portée et que n est petit, mais

que même lors d'une interaction à trois corps, l'énergie totale peut supposer s'exprimer sous la forme d'une somme d'interactions de paires.

Soit U l'énergie interne :

$$U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta} = \frac{-\partial \text{Log } Z}{\partial\beta} = \frac{3}{2} NkT + 2\pi Nn \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr \quad (I.1.7)$$

Soit P la pression :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \text{Ln } Z}{\partial V} \right)_T = nkT - \frac{2\pi}{3} Nn \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} g(r) dr \quad (I.1.8)$$

Soit χ_T la compressibilité isotherme :

$$\chi_T = - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{nkT} \left[1 + 4\pi n \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) dr \right] \quad (I.1.9)$$

Notons que ces équations redonnent les propriétés du gaz parfait si $U(r) = 0$ et si $g(r) = 1$.

L'entropie et l'énergie libre ne peuvent pas s'exprimer directement en fonction de $g(r)$. On verra par la suite que l'énergie libre peut s'exprimer en fonction de $g(r)$ moyennant une approximation pour l'expression de $g(r)$.

I.1.1.2 Équations intégrales et développement du viriel

On peut considérer qu'il existe deux approches ou deux techniques différentes pour atteindre les propriétés thermodynamiques. L'une consiste à développer la fonction Z en série, lorsque la série est supposée converger. Ce développement est communément appelé *développement du viriel*. L'autre consiste à calculer les fonctions de corrélations qui sont solution de l'équation intégrale dite d'Orstein-Zernicke, et de déduire ensuite certaines propriétés. Nous allons détailler chaque approche, car l'une et l'autre seront utilisées par la suite et sont complémentaires.

La fonction de corrélation de paire $g(r)$ est solution d'un système d'équations dont l'une d'entre-elles, dite équation de fermeture, est une approximation à un degré variable, déduite des développements diagrammatiques de $g(r)$.

Soit $h(r)$ la fonction définie par $h(r) = g(r) - 1$, $h(r_{12})$ est la fonction de corrélation totale entre les particules 1 et 2.

En fait, $h(r_{12})$ peut être vue comme la somme de la fonction de corrélation directe entre 1 et 2, $c(r_{12})$, plus une fonction $y(r_{12})$. Soit :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + y(r_{12})$$

$y(r_{12})$ inclut toutes les corrélations médiées par au moins une troisième particule comme l'indique l'équation d'Ornstein-Zernicke (équation exacte) :

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int c(r_{13}) h(r_{32}) \overrightarrow{dr}_{13} \quad (I.1.10)$$

Cette équation intégrale contient un produit de convolution qui se simplifie dans l'espace de Fourier. Si \overrightarrow{q} est un vecteur de l'espace de Fourier de module q , tel que :

$$q = 2\pi/r$$

L'équation se transforme en :

$$\hat{h}(q) = \hat{c}(q) + n \hat{c}(q) \hat{h}(q)$$

La résolution nécessite une deuxième équation puisque \hat{h} et \hat{c} sont inconnues.

C'est à ce stade qu'est introduite l'approximation de fermeture dont trois formes sont présentées car, selon les situations, l'une d'entre-elles est plus performante comparée aux simulations numériques.

$$\text{Mean spherical approximation (MSA)} : \quad c(r) = -\beta u(r) \quad (I.1.11)$$

$$\text{Hyper netted chain approximation (HNC)} : \quad g(r) = \exp(h(r) - c(r) - \beta u(r)) \quad (I.1.12)$$

$$\text{Percus-Yevick (PY)} \quad g(r) = c(r)(1 - \exp\beta u(r))^{-1} \quad (I.1.13)$$

L'introduction d'un potentiel $u(r)$ suffit alors pour résoudre numériquement le système d'équations intégrales par un processus itératif qui, au cours de chaque cycle, opère deux transformées de Fourier, l'une directe, l'autre inverse.

Cependant, dans certains cas, l'association d'une approximation et d'un potentiel rend le problème analytique. C'est le cas de :

PY + sphère dures (LEBOWITZ, 1963)

PY + sphères dures adhésives (BAXTER, 1968)

MSA + potentiel Yukawa (HAYTER, 1980) (HANSEN, 1982)

MSA + potentiel puits carré (SHARMA, 1976).

L'approximation *HNC* est toujours numérique, mais demeure plus réaliste lorsque le système devient plus concentré, en présence de potentiels à longue portée. Seule l'équation de fermeture *HNC* permet d'exprimer analytiquement l'entropie, et donc l'énergie libre, en fonction des fonctions de corrélation h et c dans l'espace de Fourier (HANSEN, 1978). Pour les autres relations de fermeture, il faut utiliser des procédés numériques. Ainsi, l'approche dite de Ornstein-Zernicke (OZ) permet l'accès à toutes les propriétés du fluide.

Une autre démarche, dite *viriel*, consiste à développer directement la fonction de partition par la méthode des développements diagrammatiques. L'idée d'un développement est issue originellement du paramétrage en puissance de la concentration de l'équation d'état sous la forme :

$$\beta \frac{P}{n} = \sum_{i=1}^{\infty} B_i(T) n^{i-1} \quad B_i(T) : \text{coeff. du viriel}$$

Il n'est pas question de décrire la légitimité d'un tel développement du point de vue théorique, mais simplement de dégager les principaux résultats. Nous noterons cependant qu'un tel développement ne converge pas pour des potentiels à longue portée type potentiel coulombien :

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} Q$$

$$Q = \int \cdots \int \exp -\beta \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \vec{dr}_1 \cdots \vec{dr}_N$$

soit en définissant la fonction f par :

$$f(r_{ij}) = \exp(-\beta u(r_{ij})) - 1$$

$$Q = \int \cdots \int \prod_{i < j}^N (f(r_{ij}) + 1) \vec{dr}_1 \cdots \vec{dr}_N$$

L'intégrale des configurations Q peut se développer sous la forme suivante :

$$Q = V^N + \left\{ \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \int f(r_{12}) \vec{dr}_{12} \right\}$$

$$+ \left\{ \frac{N(N-1)(N-2)}{6} V^{N-2} \int \int f(r_{12}) f(r_{13}) \vec{dr}_{12} \vec{dr}_{13} \right\} + \cdots \varepsilon(N^4)$$

Si l'on retient dans le développement le terme en N^2 , alors Q s'exprime par :

$$Q = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(r_{12}) \vec{dr}_{12} + \epsilon(N^3) \right)$$

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} Q = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(r_{12}) \vec{dr}_{12} + \epsilon(N^3) \right)$$

$$F = -kT \text{Ln} Z = F_{GP} - kT \frac{N^2}{2V} \int f(r_{12}) \vec{dr}_{12} + \dots$$

Soit B_2 : 2ème coefficient du viriel définit par :

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int f(r) \vec{dr}$$

$$F = F_{GP} + kT \frac{N^2}{V} B_2 + \dots \quad (I.1.14)$$

La fonction de partition, ou l'énergie libre, est donc connue à un degré variable d'approximation, et il est possible de déduire par cette approche les autres grandeurs thermodynamiques :

$$\beta \frac{P}{n} = -\frac{1}{n} \left(\frac{\partial \beta F}{\partial V} \right)_T \simeq 1 + B_2 n + \dots$$

B_2 peut s'exprimer par :

$$B_2 = -2\pi \int_0^\infty (\exp(-\beta u(r)) - 1) r^2 dr \quad (I.1.15)$$

L'approche OZ conduit à développer $g(r)$, alors que l'approche viriel conduit à développer Z ou P . Quelle est alors la signification ou la conséquence sur $g(r)$ d'un développement à l'ordre deux en n , de l'énergie libre ? On peut montrer aisément que écrire :

$$F = F_{GP} + kT \frac{N^2}{V} B_2 \quad \text{ou} \quad \frac{\beta P}{n} = 1 + B_2 n$$

est équivalent à écrire :

$$g(r) = \exp - \beta u(r)$$

qui correspond au premier terme du développement diagrammatique de $g(r)$:

$$g(r) = (\exp - \beta u(r))(1 + \dots)$$

De manière générale, $g(r) = \exp(-\beta w(r))$ où $w(r)$ est le potentiel de force moyenne entre deux particules. Ainsi ce potentiel de force moyenne se réduit au potentiel de paire dans le cas où un développement d'ordre deux est suffisant.

I.1.1.3 Facteurs de structures. Discussion des approximations selon le vecteur d'onde

La fonction accessible, par des expériences de diffusion de rayonnement, est le facteur de structure $\hat{S}(q)$ défini par :

$$\hat{S}(q) = 1 + n \hat{h}(q) \quad (I.1.16)$$

que nous notons avec $\hat{h}(q)$ pour rappeler que la relation est définie dans l'espace réciproque :

$$\begin{aligned} \hat{S}(q) &= 1 + n \int e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} h(r) \vec{dr} \\ \hat{S}(q) &= 1 + n \int e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}} (g(r)-1) \vec{dr} \end{aligned}$$

$\hat{S}(q)$ est donc directement relié à la transformée de Fourier de $g(r)$.

La limite de $\hat{S}(q)$ pour $q=0$ s'exprime par :

$$S(0) = 1 + n \int (g(r) - 1) \vec{dr}$$

soit :

$$S(0) = 1 + 4\pi n \int (g(r) - 1) r^2 dr \quad (I.1.17)$$

On reconnaît à un facteur près la compressibilité isotherme (eq. I.1.9) définie précédemment :

$$\chi_T = \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial P} \right)_T$$

Soit :

$$S(0) = nkT \chi_T \quad (I.1.18)$$

On peut d'autre part obtenir une expression type viriel pour χ_T en différenciant le développement de P par rapport à n :

$$(nkT \chi_T)^{-1} = \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial P}{\partial n} \right)_T = 1 + 2 B_2 n + \dots$$

Ainsi $S(0)$ s'exprime aussi par :

$$S(0)^{-1} = 1 + 2B_2 n + \dots \quad (I.1.19)$$

Enfin, l'équation d'Ornstein-Zernicke dans la limite où q vaut 0, permet d'écrire à partir de la définition de S :

$$\begin{cases} h(0) = c(0) + nc(0)h(0) \\ S(0) = 1 + nh(0) \end{cases} \longrightarrow (S(0))^{-1} = 1 - nc(0)$$

On peut ainsi déduire une relation entre le second coefficient du viriel et la fonction de corrélation directe à $q=0$:

$$1 - nc(0) \simeq 1 + 2B_2 n + \dots$$

soit :

$$c(0) \simeq -2B_2 \quad (I.1.20)$$

Ces dernières relations supposent un développement à l'ordre 2, en n , de l'énergie libre.

L'approche OZ, moyennant l'une des approximations citées précédemment, permet donc le calcul de $\hat{S}(q)$ comme de $g(r)$. La question que l'on peut se poser est alors la suivante : comment la nature de l'approximation se manifeste-t-elle selon le vecteur d'onde ? En d'autres termes, à partir d'un potentiel de paire $u(r)$, quelle sera la sensibilité de l'approximation introduite selon le vecteur d'onde et la fraction volumique, sur la forme de $\hat{S}(q)$.

Considérons un fluide qui interagit par des potentiels de type puits carré : profondeur ε et portée $\lambda\sigma$ où σ est le diamètre des particules. Calculons alors $\hat{S}(q)$ avec trois approximations différentes :

1. HNC (numérique)
2. MSA (analytique) : l'approximation MSA pour un système de sphères dures, perturbé par un potentiel type puits carré, conduit à une solution analytique (SHARMA, 1976)
3. Approximation que nous dénommons ID (analytique) qui consiste à écrire $g(r) = \exp -\beta u(r)$, soit se placer dans une situation où le développement à l'ordre 2 de F est supposé valable.

Dans la suite de ce travail nous ferons usage de la solution analytique proposée par SHARMA et al afin d'interpréter certaines expériences de diffusion de la lumière. Nous allons considérer dès maintenant une subtilité introduite par HUANG et al (1984) rendant cette forme analytique très performante.

Pour un potentiel puits carré attractif, le deuxième coefficient du viriel s'écrit :

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int f(r_{12}) \overrightarrow{dr} = -\frac{1}{2} \int_0^\sigma -4\pi r^2 dr - \frac{1}{2} \int_\sigma^{\lambda\sigma} (e^{-\beta\epsilon} - 1) 4\pi r^2 dr$$

La contribution due au potentiel attractif de forme carrée est contenue dans la deuxième intégrale. La première intégrale contient la contribution sphère dure. Soit v le volume de la particule, alors :

$$\begin{aligned} B_2 \text{ att} &= -4v (e^{-\beta\epsilon} - 1) (\lambda^3 - 1) \\ B_2 \text{ SD} &= 4v \end{aligned} \tag{I.1.21}$$

La partie attractive de B_2 est notée B_2^* , de même, la contribution liée au potentiel attractif dans l'expression de $c(0)$ est notée $c^*(0)$. Ainsi l'équation viriel (I.1.20) permet d'écrire :

$$c_{\text{viriel}}^*(0) = -2B_2^*$$

soit :

$$c_{\text{viriel}}^*(0) = \frac{4}{3} \pi \sigma^3 n (e^{-\beta\epsilon} - 1) (\lambda^3 - 1)$$

Indépendamment de cette équation $c^*(0)$ peut être calculée, à partir des équations analytiques proposées par SHARMA et al notée $c^*(0)_{SH}$:

$$c^*(0)_{SH} = \frac{4}{3} \beta \pi \sigma^3 n \epsilon (\lambda^3 - 1)$$

La démarche proposée par HUANG et al est donc d'imposer a posteriori l'égalité de $c(0)$ dans les deux approches, ce qui impose une renormalisation de ϵ d'autant plus importante que ϵ est grand. Cette attitude permet de sauver avec succès la démarche de SHARMA et al issue de la théorie des perturbations et de rendre l'équation analytique performante vis-à-vis des simulations de Monte Carlo.

La relation de renormalisation s'écrit :

$$\epsilon/kT = e^{\epsilon'/kT} - 1 \tag{I.1.22}$$

De fait, un calcul conduit avec ε et l'équation de SHARMA et al reproduit une simulation *MC* ou un calcul numérique type *HNC* avec ε' .

L'approximation que nous dénommons *ID* permet d'obtenir une forme analytique pour $\hat{S}(q)$ de manière très simple. En effet, si l'on suppose $g(r) = \exp(-\beta u(r))$ et si $u(r)$ est décrit par un puits carré, alors la transformée de Fourier devient analytique :

$$\hat{h}(q) = \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} (g(r) - 1) \overrightarrow{dr} = \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty r \sin(qr) (g(r) - 1) dr$$

Soit :

$$\hat{S}(q) = 1 + n \hat{h}(q) = 1 + \frac{4\pi}{q} n \{ e^{-\beta\varepsilon} [f(q, \lambda, \sigma)] - g(q, \lambda, \sigma) \} \quad (I.1.23)$$

$$\text{avec } \begin{cases} f(q, \lambda, \sigma) = \frac{\sin q\lambda\sigma}{q^2} - \lambda\sigma \frac{\cos q\lambda\sigma}{q} - \frac{\sin q\sigma}{q^2} + \sigma \frac{\cos q\sigma}{q} \\ g(q, \lambda, \sigma) = \frac{\sin q\lambda\sigma}{q^2} - \lambda\sigma \frac{\cos q\lambda\sigma}{q} \end{cases}$$

A partir des trois approximations citées et d'une interaction puits carré, on peut alors calculer les facteurs de structures $\hat{S}(q)$ pour un système en interaction caractérisé par $-\varepsilon = 3kT$ et $\lambda\sigma = 100 \text{ \AA}$ avec $\sigma = 3000 \text{ \AA}$ et $\Phi = 1, 5, 10 \%$. Ces résultats sont reportés sur la figure I.1.

La conclusion immédiate de ces calculs est donc que $S(0)$ est très sensible à l'approximation choisie lorsque Φ augmente, mais dès lors qu'on ne s'intéresse pas à $S(0)$ si Φ augmente, alors les différences deviennent très faibles. Même l'approximation *ID* demeure très valable pour $qR > 1$. On retrouve naturellement le résultat suivant :

$$\text{si } \Phi \longrightarrow 0 \quad \begin{matrix} S(0) \\ HNC \end{matrix} = \begin{matrix} S(0) \\ MSA \end{matrix} = \begin{matrix} S(0) \\ ID \end{matrix} = (1 + 2 B_2 n)^{-1}$$

qui est à la base de la méthode de dilution pour déterminer le second coefficient du viriel.

L'ensemble de ces résultats et des développements théoriques précédents constituera, pour les chapitres III et IV, un point de départ évitant de rendre trop obscures les considérations qui vont suivre.

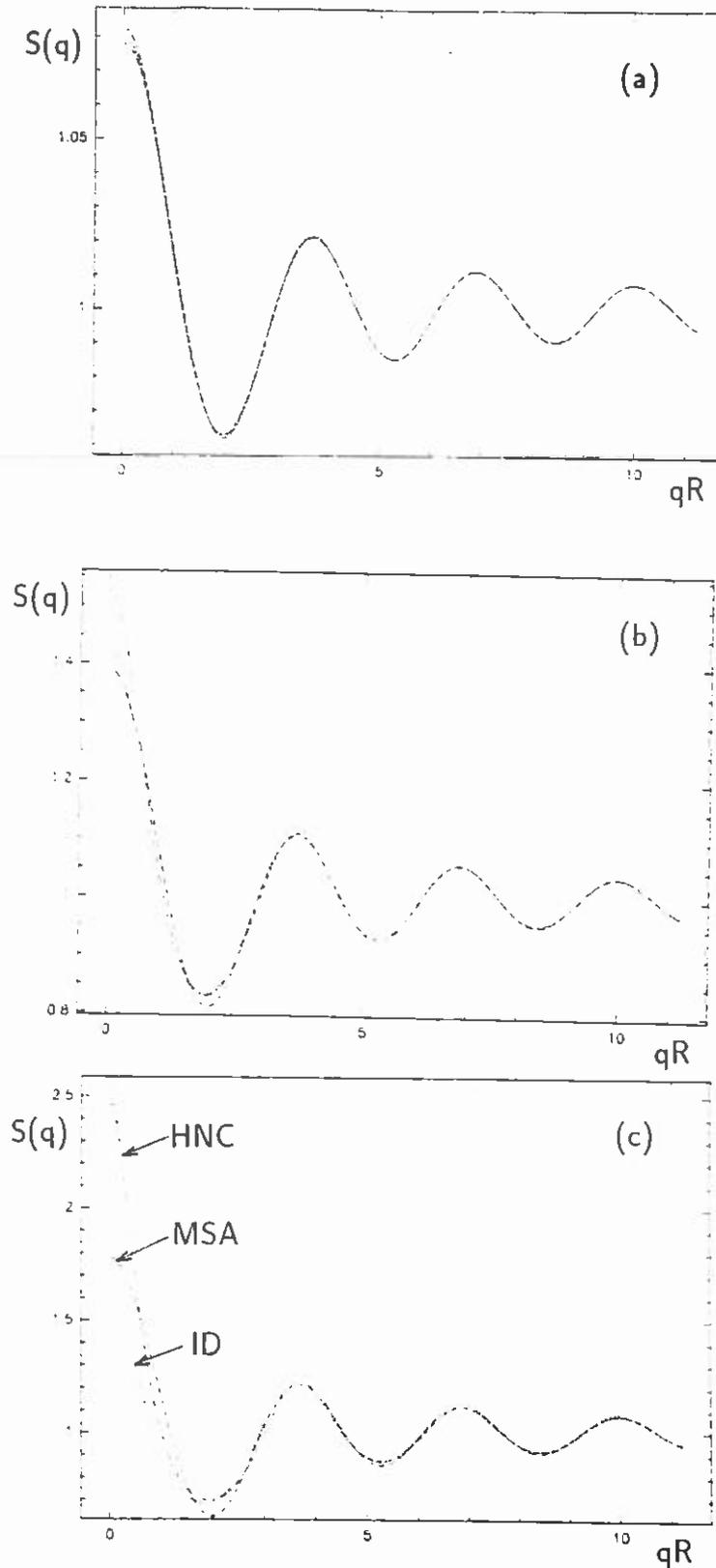


Figure I.1 : Le facteur de structure $S(q)$ est calculé à partir des trois approximations : *HNC*, *MSA*, *ID*. Le potentiel d'interaction introduit est un puits carré dont les paramètres sont : $\beta\epsilon = -3$, $\lambda\sigma = 100\text{\AA}$. Le diamètre σ est fixé à $0,3\ \mu\text{m}$. La fraction volumique Φ vaut 1% (a), 5% (b), 10% (c). Il apparaît clairement deux résultats essentiels : pour $qR > 1$ et quelle que soit la valeur de Φ , les différences entre les trois approximations sont très faibles. Par contre, pour $qR < 1$, si Φ est supérieur à 5%, les différences deviennent notables. On note une différence de l'ordre de 50% pour $S(0)$ si $\Phi = 10\%$ (cf. courbe (c)). Ces calculs permettent de conclure qu'une expérience qui n'explore pas le domaine $qR < 1$ peut être interprétée par l'une de ces approximations de manière indifférente. L'analyticité peut être un critère de choix.

I.1.2 Applicabilité aux systèmes dispersés

I.1.2.1 Concept d'équilibre pour les systèmes dispersés métastables

La mécanique statistique nécessite essentiellement la connaissance des paramètres suivants : σ , n , T , $u(r)$, et la résolution des équations intégrales prévoit alors une solution d'équilibre si elle existe. Notons aussi que cette théorie peut s'étendre aux mélanges (BELLONI, 1986), alors est introduit l'ensemble des paramètres σ_i , n_i , $u_i(r)$ pour chaque constituant :

- définir le diamètre σ ou introduire $u(\sigma) = \infty$ impose que physiquement les particules soient assimilables à des sphères dures lorsque $r = \sigma$
- définir la concentration n impose que le système soit spatialement et temporellement homogène dans chaque phase à l'équilibre ;
- définir $u(r)$ impose qu'il existe une forme d'interaction réaliste connue depuis $r \gg \sigma$ jusqu'au coeur dur ;
- utiliser enfin la théorie précédente, suppose l'état d'équilibre thermodynamique.

Les liquides tels que les gaz rares ou les molécules sphériques sont bien décrits par cette théorie, car chacune des quatre conditions précédentes sont remplies avec une très bonne approximation. Dans le cas des colloïdes et particulièrement des dispersions métastables, certains commentaires s'imposent :

- les dispersions métastables sont caractérisées par la présence d'un coeur dur qui définit le diamètre des particules ; de fait, la première condition est remplie ;
- la présence d'un coeur dur suppose tout phénomène de coalescence ou d'agrégation irréversible absent, donc n peut être défini ;
- le champ de gravitation doit avoir une influence faible ou au moins secondaire ; ainsi, la concentration est admise spatialement homogène ;
- l'état d'équilibre thermodynamique, à l'échelle du fluide colloïdal, doit être atteint, ce qui suppose des propriétés constantes dans le temps et la présence de fluctua-

tions thermiques rendant l'équilibre possible. Ceci peut se traduire par $\frac{u(r)}{kT}$ de l'ordre de 1 quelle que soit la valeur de r au-delà de $r = \sigma$.

Si $\frac{u(r)}{kT}$ très grand devant 1 lorsque r tend vers σ , alors l'équilibre est impossible ; on a en général un phénomène de croissance hors d'équilibre conduisant à des agrégats dont la structure dépend du régime de croissance. Il s'agit toujours d'un processus d'agrégation irréversible qui peut être contrôlé soit par la diffusion (DLA) ou par la probabilité d'un collage irréversible (RLCA) (LIN, 1989).

Ces conditions étant remplies, on aboutit à la simplification considérable qui consiste à bâtir par la pensée un fluide de particules de diamètre σ interagissant par des potentiels $u(r)$ (modèle à un composant) dits potentiels de paire effectifs. Tous les autres constituants structurés à une échelle plus petite interviennent dans l'expression de $u(r)$. $u(r)$ découle alors de considérations telles que celles qui seront exprimées dans le deuxième paragraphe de ce chapitre. De fait, le système est à l'équilibre au sens de la théorie qui le décrit, mais sachant bien que l'aspect hors équilibre ou métastable est caché derrière la notion de coeur dur.

I.1.2.2 Transitions de phases à l'échelle colloïdale

Trouver des ressemblances entre les transitions de phases observées dans les fluides simples et dans les colloïdes est un bon argument pour démontrer l'existence d'un équilibre thermodynamique dans ces systèmes.

Sur la figure (I.2) est reporté le diagramme de phases d'un fluide simple classique de particules sphériques : on note les transitions liquide-gaz, liquide-solide et gaz-solide selon la température. Plus la température est grande, moins les interactions se manifestent ; à l'extrême, les interactions sont négligeables dans la limite dite haute température où seule l'entropie domine. Cette remarque appliquée aux systèmes colloïdaux conduit à imaginer qu'à la fois la température et $u(r)$ seront à l'origine de transitions de phases, contrairement aux fluides simples où $u(r)$ reste une interaction quasi fondamentale non modifiable. Aussi on ne sera pas surpris de voir porter $u(r)$, ou un des paramètres décrivant cette fonction, sur les diagrammes de phases. Notons que $u(r)$ peut être vu comme l'homologue de $\frac{1}{T}$ dans les fluides simples, dans la mesure où un système à T grand s'identifie à un système sans interaction.

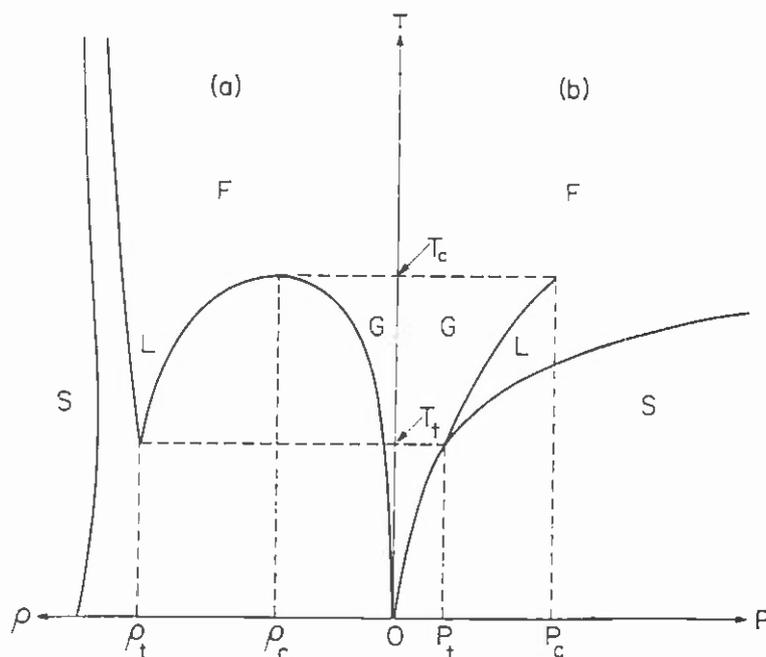


Figure I.2 : Diagramme de phases d'une substance monoatomique typique telle que l'argon. On note la présence de lignes séparant les zones solide (S), liquide (L) et gaz (G). La partie (a) est une projection dans le plan $\rho - T$ et la partie (b) est une projection dans le plan $P - T$ où ρ , T , P signifient densité, température et pression. Les indices c et t expriment les propriétés particulières du point critique et du point triple. On note la présence des trois équilibres G-S, L-G, L-S ; l'équilibre L-G intervient si $T > T_t$.

La présence d'équilibre liquide-gaz a été démontrée dans de nombreuses situations expérimentales pour des particules d'une dimension toujours inférieure au dixième de micron. L'équilibre liquide-gaz nécessite une interaction attractive. C'est le cas des micelles inverses dans les microémulsions où l'interaction est induite par la miscibilité des chaînes. Le système démixte en deux phases dont seule la concentration en micelles varie d'une phase à l'autre (ROUX, 1983).

Les dispersions de silice, dont la taille est voisine de 50 nm, donnent des équilibres liquide-gaz dans deux situations différentes : interactions liées à la miscibilité des chaînes greffées (JANSEN, 1986) et interaction de depletion en présence de polymères non adsorbants (DE HEK, 1981)(SPERRY, 1984).

Les dispersions de latex chargées donnent aussi des équilibres liquide-gaz sous l'action de forces de déplétion induites par des polymères (SPERRY, 1984).

Notons aussi que, dans chacun de ces cas, la théorie prédit aisément ces transitions en introduisant un modèle plus ou moins réaliste de l'interaction.

La présence d'équilibre fluide-solide a aussi été remarquée dans certaines situations expérimentales. Auparavant, nous devons faire remarquer que la transition fluide-solide peut intervenir dans deux situations que nous allons distinguer.

La première situation intervient avec seulement des interactions répulsives : sphères dures ou sphères dures répulsives.

- *Sphères dures*

Les simulations numériques prévoient une transition fluide-solide pour une population de sphères dures (système athermique), pour une fraction volumique voisine de 50 %, alors le système démixe en deux phases : une phase fluide telle que $\Phi = 0,497$, et une phase dense telle que $\Phi = 0,551$ possédant un ordre à longue portée caractéristique d'une phase solide (ALDER, 1968). D'autres simulations numériques confirment ce résultat ainsi que les travaux sur des particules de silice plongées dans un solvant tel que toutes les interactions soient éteintes (SMITS, 1989). Dans ce cas ne subsiste que l'interaction sphère dure, et expérimentalement le système transite comme le prévoit la théorie d'Adler. Malheureusement la transition sphère dure ne se manifeste jamais pour les fluides simples, car les forces de London assurent toujours une interaction attractive, au-delà du coeur dur et seule la théorie permet une comparaison.

- *Sphères dures répulsives à longue portée*

Ce type d'interaction intervient essentiellement lorsque les répulsions électriques à longue portée dominant. Les fluides simples ne comportent jamais un seul type de charges, et donc ne répondent pas à ce type d'interaction. Cependant un plasma de charges identiques dans un volume V peut aboutir à un équilibre *liquide*-solide dont la phase cristal est désignée par cristal de Wigner (WIGNER, 1938).

Ce comportement est strictement reproduit à l'échelle colloïdale, et le système de référence qui conduit aisément à des cristaux colloïdaux répulsifs est constitué de particules de latex ($0,1 \mu m$) chargées et plongées dans un solvant aqueux déionisé afin d'accroître la portée des répulsions (WILLIAMS, 1974)(PIERANSKI, 1983).

Cette transition peut être déduite de la transition sphère dure, au moins qualitativement, en exprimant qu'un système répulsif transite vers le cristal lorsque la fraction volumique effective exclue au fluide approche 50 %. Par fraction volumique effective

exclue, on entend la fraction volumique réelle des particules plus la fraction de volume exclue par les interactions répulsives. Dans cette description, le diamètre réel de la particule σ est remplacé par σ^* . σ^* définit un nouveau coeur dur conséquent aux interactions répulsives qui sont telles, que remplacer $u(\sigma^*)$ par un coeur dur amène à une description équivalente. Cette démarche contient l'idée fondamentale que des interactions répulsives ne conduisent qu'à une contribution entropique dans l'écriture de l'énergie libre du système.

La deuxième situation intervient avec des interactions attractives au-delà du coeur dur. La présence d'un coeur dur est naturellement strictement nécessaire pour assurer une cristallisation, car c'est le diamètre coeur dur ou coeur dur effectif qui fixe le pas du réseau.

Cette situation décrit typiquement le cas des fluides simples tels que gaz rares ou toutes autres molécules sphériques. Dans ce cas, la transition ne répond plus aux critères précédents et peut se produire même pour des fractions volumiques très faibles, comme en témoigne la figure I.2 où intervient un équilibre gaz-solide pour une pression faible ou n faible, contrairement aux interactions répulsives qui ne peuvent conduire qu'à l'équilibre liquide-solide, puisque le liquide-gaz est impossible.

Du point de vue expérimental, aucun système n'a à ce jour pu décrire un diagramme de phases complet exhibant les trois types d'équilibres. Cependant, un grand nombre de travaux relatent l'existence ou l'apparition de floccs en équilibre avec une phase très diluée, sans pour autant conclure de la nature cristalline du flocc (SPERRY, 1982, 1981)(GAST, 1986). Notons que ces observations sont souvent issues des dispersions de latex où l'interaction est induite par des polymères (déplétion). L'acquis théorique et expérimental sur ce point sera largement développé par la suite, car l'un des aspects de ce travail consistera à formuler en terme d'équilibre gaz-solide un phénomène de floculation réversible.

I.2 Interactions à l'échelle colloïdale

Du point de vue fondamental comme du point de vue des applications, la connaissance des interactions de paires entre particules colloïdales est un aspect essentiel. Outre

la transition de phase fluide-solide des sphères dures, on peut considérer que la diversité des comportements rencontrés dans les systèmes colloïdaux est liée aux interactions. Comme on l'a montré dans le paragraphe précédent, ces interactions peuvent conduire à des équilibres thermodynamiques pour les systèmes métastables, ou à des phénomènes d'agrégation irréversible, sous forme de croissance d'agrégats, pour les systèmes instables. Plus généralement, à des transitions de phases que l'on qualifiera d'équilibrées ou de non équilibrées selon les conditions cinétiques, c'est-à-dire selon la nature des interactions. Contrôler ces interactions permet donc d'éviter toute forme de transition et d'obtenir, du point de vue des applications, des systèmes homogènes.

I.2.1 Interactions électrostatiques et de Van der Waals : théorie DLVO

I.2.1.1 Répulsions électrostatiques

Une particule colloïdale sphérique stabilisée par des tensio-actifs ioniques, en solution aqueuse, est globalement chargée comme en témoigne sa migration dans un champ électrique. La charge résiduelle est liée à l'ionisation partielle des têtes polaires du tensio-actif sous l'effet de la température et de la présence du solvant de constante diélectrique ϵ . Deux particules ainsi chargées subissent essentiellement une répulsion de type électrostatique.

La modélisation de cette interaction a conduit à un nombre considérable de publications depuis une cinquantaine d'années, et reste encore un problème largement ouvert. C'est en effet formellement un problème d'une extrême complexité, car cela revient typiquement à décrire une interaction à N corps : les deux particules colloïdales et l'ensemble des ions de charges opposées distribués dans le solvant (cf. fig. 1.3).

L'équation de Poisson-Boltzman permet une description type champ moyen de cette interaction. De plus, l'utilisation d'une telle équation suppose que la densité de charge dans la phase aqueuse est une fonction continue, donc néglige la discrétisation des ions (VERWEY & OVERBEEK, 1948).

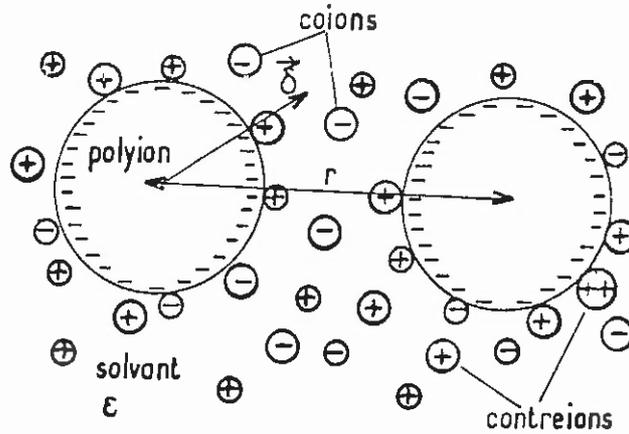


Figure I.3 : Représentation schématique de deux polyions sphériques en interaction.

Soit $V(\vec{\delta})$ le potentiel électrostatique moyen en M tel que $\overrightarrow{OM} = \vec{\delta}$

Soit $\rho(\vec{\delta})$ la densité de charge en ce même point, alors l'équation de Poisson-Boltzmann s'écrit :

$$\Delta V(\vec{\delta}) = -\frac{\rho}{\epsilon}(\vec{\delta})$$

et

$$\rho(\vec{\delta}) = \sum_i \rho_{i0} e^{-\frac{z_i e V(\vec{\delta})}{kT}}$$

où ρ_{i0} est la densité de charge au point de l'espace pris comme référence des potentiels.

La résolution d'une telle équation avec les conditions aux limites imposées par la figure I.3 : surfaces courbes, supposées à charge constante ou à potentiel constant quelle que soit la valeur de r , est analytiquement impossible. Elle devient possible en linéarisant l'exponentielle ; on obtient ainsi l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée ou équation de Debye-Hückel. La résolution d'une telle équation conduit, dans l'hypothèse des charges constantes, lors de l'approche de deux sphères, à une énergie d'interaction dont

le premier terme s'exprime par :

$$u(r) = kT Z_p^2 L_B (1 + \chi\sigma/2)^{-1} \frac{e^{-\chi(r-\sigma)}}{r} \quad \text{si } r \geq \sigma \quad (I.2.1)$$

avec Z_p : nombre de charges élémentaires portées par la particule

$$L_B : \text{longueur de Bjerrum } L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT}$$

χ : longueur de Debye

$$\chi^2 = 4\pi L_B \mathcal{N} 10^3 \Sigma C_i Z_i \quad (I.2.2)$$

C_i, Z_i : concentration en mol.l^{-1} et valence de chaque ion en solution

e, \mathcal{N} : charge élémentaire et nombre d'Avogadro.

Les effets d'écran déjà connus dans la théorie de Debye et Hückel vont conditionner la portée de la répulsion. Si la force ionique est faible, alors l'énergie d'interaction persiste à grande distance ; si la force ionique est grande, alors les sphères s'ignorent à longue distance. La longueur caractéristique décrivant la portée de la répulsion est χ^{-1} : longueur de Debye. Typiquement, cette longueur varie du dixième de micron à quelques nanomètres en jouant sur la valeur de la force ionique. On conçoit que les interactions électrostatiques puissent être d'un recours considérable pour stabiliser des dispersions, car on peut aisément les modifier s'il est possible d'agir sur la force ionique. Dans le cas contraire, la répulsion devra être d'une autre nature (polymères adsorbés).

La mécanique statistique et les résolutions numériques ont apporté de nouvelles prévisions dont certaines ont pu être vérifiées expérimentalement. A faible force ionique, une attraction à moyenne portée, entre les particules de même signe a été mise en évidence théoriquement (SOGAMI, 1984) ; elle s'interprète par certaines corrélations négligées dans l'approche Poisson-Boltzmann. Cette attraction a pu aussi être mise en évidence dans une solution de latex chargée sous la forme d'un équilibre liquide-gaz (AKHILESH, 1988).

I.2.1.2 Attraction de Van der Waals et théorie DLVO

Les interactions de Van der Waals sont dues aux propriétés volumiques de la particule, contrairement aux interactions électrostatiques dont l'origine est toujours surfacique.

On englobe généralement sous le nom d'interaction de Van der Waals, toutes les interactions d'origine dipolaire, excepté les interactions électrostatiques liées à la présence d'éventuels dipôles permanents. Ces interactions furent évoquées pour la première fois sans les décrire en 1873 par Van der Waals pour expliquer l'écart de certains gaz au comportement du gaz parfait.

Pour la plupart des molécules, la contribution la plus importante est connue sous le terme d'interaction de London (1930) décrivant des interactions dipôle induit - dipôle induit, par une loi en r^{-6} . L'extension à des objets plus gros, type particule colloïdale, a été conduite par HAMAKER (1937) en réalisant une sommation des interactions élémentaires de London sur les volumes interagissant. Cette approche suppose les interactions simplement additives, comme dans le cas des interactions gravitationnelles, et oublie les corrélations d'ordre supérieur entre les dipôles induits au travers du milieu continu. Les éléments résumés dans ces quelques pages sont issus en grande partie de l'ouvrage de J.N. ISRAELACHVILI (1985).

Dans le cas de deux sphères de diamètre σ séparées d'une distance D entre les surfaces, l'énergie d'interaction s'exprime simplement si $\sigma \gg D$:

$$u = - \frac{1}{12} \frac{A\sigma}{D} \quad (I.2.3)$$

avec A constante de Hamaker

ϵ_1 constante diélectrique de la particule

ϵ_2 constante diélectrique du solvant.

$$A = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \quad (I.2.4)$$

Cette forme très simple, en géométrie sphérique contient la proportionnalité de l'interaction avec le diamètre, ainsi qu'une loi de variation en $\frac{1}{D}$ dont la divergence n'a pas de sens physique, puisqu'il existe toujours une interface d'épaisseur non nulle sur la particule.

L'hypothèse de l'additivité des interactions de paire de London est une approximation qui est corrigée dans la théorie macroscopique de Lifshitz (LIFSHITZ, 1956). Cette théorie conduit à une loi identique pour l'interaction de deux sphères, mais où la constante de Hamaker A s'exprime différemment ; la constante A tient compte cette

fois de tout le spectre de fréquence pour les constantes diélectriques contrairement à l'équation (I.2.3) où seulement la valeur de ε à fréquence nulle est introduite.

Lorsque la distance de séparation D croit, le temps fini de propagation du champ électromagnétique conduit à corriger la valeur de la constante de Hamaker, typiquement pour $D = 10 \text{ nm}$, A peut être divisé par 2 comparé à sa valeur pour $D = 0$. Cependant, la décroissance en $1/D$, assure une simple correction qui apparaît essentiellement pour des mesures très précises, comme celles qui sont menées avec la machine à mesurer les forces.

Notons enfin que l'interaction de Van der Waals peut devenir répulsive si la constante de Hamaker fait intervenir un troisième milieu matériel, par exemple deux sphères de nature différente de constante diélectrique ε_1 , ε_2 interagissant au travers d'un continuum de constante diélectrique ε_3 .

A s'exprime alors par :

$$A = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) \quad (I.2.5)$$

Si on considère le potentiel attractif de Van der Waals et la répulsion électrique agissant ensemble, alors on aboutit à la théorie DLVO (DERJAGUIN, LANDAU, 1941 et VERWEY, OVERBEEK, 1948). Cette théorie propose une première rationalisation des phénomènes de stabilisation et déstabilisation des milieux dispersés où seules ces deux formes d'interaction dominant. Les conclusions de cette théorie sont illustrées sur la figure I.4. A partir des deux potentiels $u(r)$ électrostatique et $u(r)$ Van der Waals, on construit le potentiel total d'interaction $u_{total}(r)$ en supposant l'additivité des deux interactions. L'interaction de Van der Waals reste identique quelle que soit la valeur de la force ionique ; ainsi l'interaction totale est modulée selon la portée de la répulsion électrostatique ou selon la valeur de la charge portée par la particule. On comprend alors comment une telle théorie peut expliquer la déstabilisation progressive d'une dispersion lorsque la force ionique augmente : lorsque la barrière d'énergie devient de l'ordre de kT , alors le minimum primaire est accessible et la dispersion transite vers un état que la théorie qualifie de coagulé.

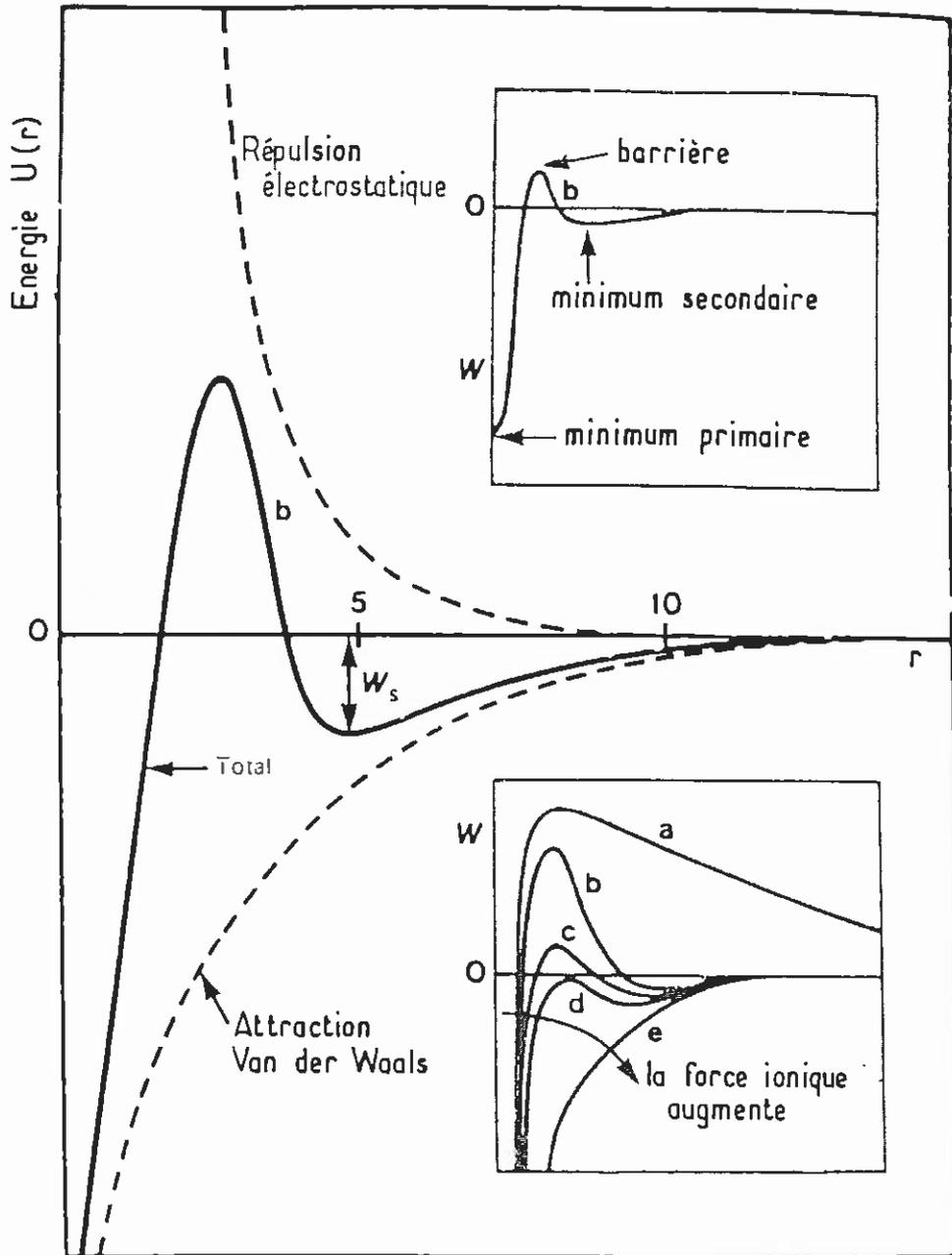


Figure I.4 : Représentation schématique des différents potentiels DLVO en fonction de la distance de séparation des surfaces. Selon la valeur de la force ionique qui affecte la répulsion électrostatique, le potentiel total peut prendre les différentes formes notées a, b, c, d, e.

- a) les surfaces se repoussent : dispersion métastable
- b) faible attraction due au minimum secondaire ; la dispersion demeure néanmoins métastable tant que la barrière d'énergie est grande devant kT .
- c) début de la déstabilisation
- d,e) dispersion instable.

I.2.2 Répulsion stérique et entropique

I.2.2.1 Répulsion stérique

On désigne par répulsion stérique le refus de s'interpénétrer des orbitales moléculaires. Le mécanisme de cette répulsion est intimement lié à la nature chimique de l'interface et ne peut donc pas faire l'objet de considérations générales. Néanmoins, il est établi que ce type d'interaction est induit par les phénomènes de solvation des interfaces (ISRAELACHVILI, 1985). La structuration du solvant sur une distance de quelques longueurs moléculaires met souvent en jeu des énergies telles que la particule peut alors être considérée comme une sphère dure en deçà d'un rayon R_2 (fig. I.5). En fait, dès lors que deux particules résistent, quelles que soient les conditions, à l'attraction de Van der Waals en $1/D$, on évoque toujours une répulsion coeur dur ou stérique dont l'origine n'est pas toujours très claire. Cette simplification amène alors à considérer un potentiel tel que $u(r) = \infty$ si $r \leq \sigma$ et $u(r) = 0$ si $r > \sigma$, qui n'engendre pas de forces, mais qui fixe σ , donc le volume et la masse. Ainsi, l'ensemble des phénomènes conduisant à fixer le coeur dur apparaissent pour une part entropique dans l'énergie libre de la dispersion.

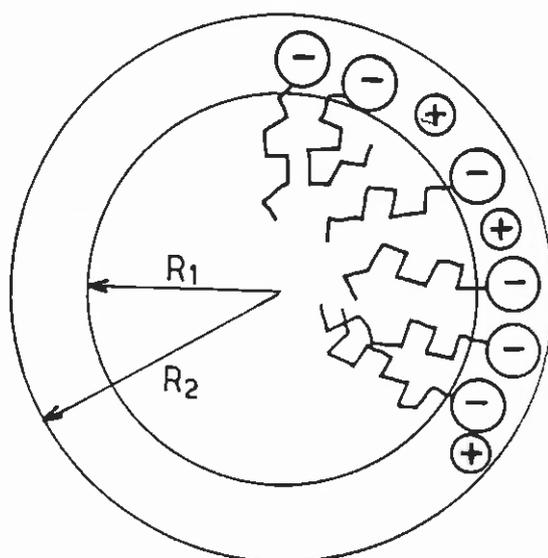


Figure I.5 : Le rayon effectif de la particule R_2 définit le coeur dur de la particule tel que $\sigma = 2R_2$; ce rayon effectif prend en compte les contre-ions adsorbés ainsi que les couches de solvation. La description des interactions à l'échelle colloïdale ne nécessite pas de connaître le détail de cette répulsion qui intervient à une échelle moléculaire.

I.2.2.2 Répulsion entropique

Dans certaines conditions, les polymères ajoutés à une dispersion peuvent conduire à une répulsion à courte portée. Si le polymère est assez concentré et adsorbant, alors il recouvre complètement et irréversiblement la particule. L'approche de deux particules conduit à restreindre les configurations accessibles au polymère, car le volume qui lui est offert diminue. Ainsi apparaît une répulsion qui est de type stérique pour les segments, mais qui se manifeste à une échelle plus grande par une réduction d'entropie pour le polymère, et donc par une répulsion pour les particules (cf. fig. I.6)(ISRAELACHVILI, 1985)(KLEIN, 1986). Un résultat semblable est obtenu lorsque sont greffées sur la particule des chaînes aliphatiques. En utilisant un solvant qui a les bonnes propriétés de miscibilité pour les chaînes, les particules deviennent répulsives car l'approche conduit à restreindre l'entropie de configuration des chaînes (SMITS, 1989).

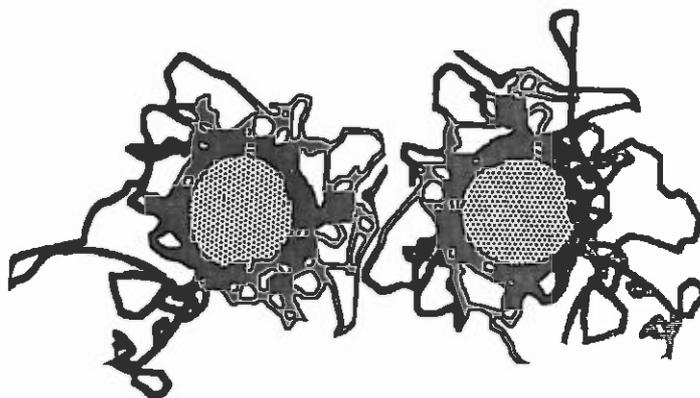


Figure I.6 : Représentation schématique de la répulsion entropique entre deux particules colloïdales saturées en polymères. L'approche des deux particules entraîne une restriction d'entropie configurationnelle des polymères qui est responsable de la répulsion entre les deux particules.

Dans ces deux derniers cas, on désignera l'interaction de type sphère molle pour mentionner que la répulsion est moins abrupte. Ce terme contient l'idée d'une répulsion progressive avant d'atteindre le coeur dur. Les interactions répulsives peuvent être

rassemblées en trois classes qui viennent d'être soulignées, si l'on s'intéresse à la nature fondamentale de l'interaction : électrostatique, entropique, stérique ou coeur dur.

I.2.3 Quelques interactions attractives

I.2.3.1 Interaction de pontage

Des polymères en bon solvant, mais en concentration faible et surtout adsorbants par rapport aux particules, conduisent à associer en chapelet les particules colloïdales. Ceci est illustré sur la figure I.7. La concentration en polymères doit être faible, car la particule ne doit pas être saturée, c'est-à-dire avoir un taux de couverture inférieur à 1, sinon on est rendu à une interaction répulsive de type entropique. Ainsi, un même polymère peut ponter deux ou plusieurs particules. Du point de vue des particules colloïdales, le résultat est une attraction induite par une adsorption partagée entre le polymère et la particule. Ce type d'interaction peut engendrer des structures variées (CABANE, 1988) : des chapelets aux agrégats tridimensionnels exhibant un ordre liquide ou fractal.

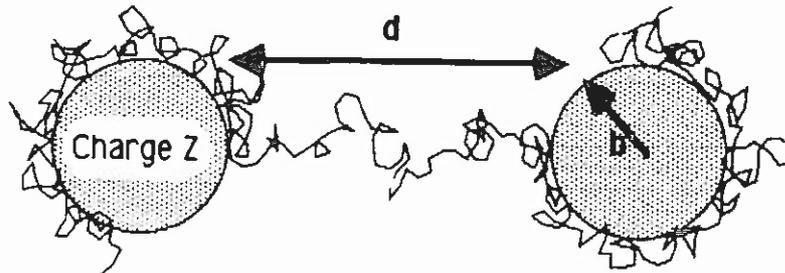


Figure I.7 : Schématisation du pontage de deux particules par des polymères adsorbants. La distance d'équilibre d entre les deux particules est le résultat d'un compromis entre les répulsions électriques, la concentration en particule et en polymères.

Les polymères adsorbants en bon solvant peuvent donc, selon leur concentration, entraîner deux régimes différents d'interactions. A concentration faible, l'extension des chaînes permet un pontage des particules, soit une attraction. A concentration plus grande, la pression osmotique plus grande entraîne une couverture complète des particules et la conséquence est une répulsion (ROSSI, 1988)(KLEIN, 1986). Il convient de noter que l'adsorption du polymère sur une ou plusieurs particules est souvent irréversible, car elle met en jeu une énergie $N kT$ si N est le nombre de segments adsorbés. Cependant, si on augmente progressivement la concentration en polymère, on peut passer graduellement du pontage à la répulsion car les segments de deux polymères différents peuvent échanger leur position, une énergie kT seulement étant en jeu.

I.2.3.2 Miscibilité des chaînes aux interfaces

Ce type de situation intervient essentiellement pour les microémulsions inverses (LEMAIRE, 1983) ou des dispersions avec des chaînes greffées en surface (JANSEN, 1986), en milieu non aqueux. Lorsque le solvant est choisi de sorte qu'ils soit moins miscible aux chaînes aliphatiques greffées à l'interface, les chaînes sont alors amenées à se mélanger, donc à provoquer une attraction entre particules (cf. figure I.8). Cette attraction a une portée de l'ordre de la longueur de la chaîne, et peut être variée en intensité selon la valeur des paramètres d'interaction chaîne-solvant dans un modèle type solution régulière. Ce type de potentiel est souvent évoqué en terme de sphères adhésives pour rappeler une attraction à très courte portée.

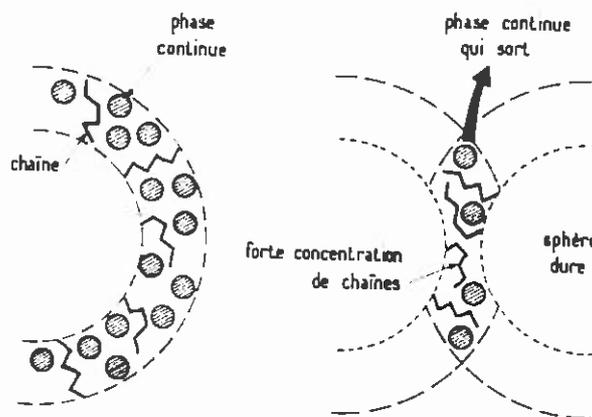


Figure I.8 : La miscibilité préférentielle des chaînes aliphatiques entre elles entraîne une expulsion du solvant dans la région de recouvrement. Ce processus conduit à une attraction entre particules colloïdales.

1.2.3.3 Potentiel de déplétion

En 1954, ASAKURA et OOSAWA avancèrent théoriquement l'idée que deux particules colloïdales, plongées dans une solution de polymères non adsorbants, subissent une attraction sous l'effet de la pression osmotique des polymères. La pression osmotique étant l'excès de pression par rapport au solvant, dû aux polymères, il est naturel d'imaginer que lorsque les deux particules colloïdales seront proches, cette pression osmotique les conduira au contact.

En 1976, VRIJ reprend les travaux précédents et donne une description semblable du phénomène avec des arguments issus de la théorie cinétique du gaz parfait. En effet, supposons le polymère assimilable à une sphère de rayon égal au rayon de giration, soit un diamètre σ_3 . Lorsque les deux particules colloïdales de diamètre σ sont séparées d'une distance centre à centre, inférieure à $\sigma + \sigma_3$, il apparaît alors un volume exclu pour les particules 3, donc une pression non compensée dans cet espace. Le déséquilibre de pression entraîne alors une attraction comme le suggère la figure I.9. Si le polymère est supposé avoir une concentration identique partout autour des deux particules (ligne pointillée de la figure I.9) et de plus un comportement gaz parfait, alors on peut établir une expression simple pour ce potentiel d'interaction.

Calculons la résultante f selon $X'X$ de la force résiduelle liée à la non compensation de la pression dans le cône d'ouverture θ_c (fig. I.10). Si n_3 est la concentration en particules 3, alors :

$$\vec{df} = n_3 kT \vec{ds}$$

Si $\bar{\sigma} = \frac{\sigma + \sigma_3}{2}$

$$\vec{ds} = \bar{\sigma}^2 \sin \theta d\theta d\varphi \vec{n}$$

où \vec{n} est un vecteur unitaire normal à la surface dirigé vers le centre. La projection s'exprime alors par :

$$df_{X'X} = n_3 kT \bar{\sigma}^2 \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi$$

et la résultante totale vaut :

$$f = n_3 kT \bar{\sigma}^2 \int_{\theta_c}^{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta \cos \theta d\theta$$

Soit :

$$f = n_3 kT \pi \bar{\sigma}^2 (1 - \cos^2 \theta_c)$$

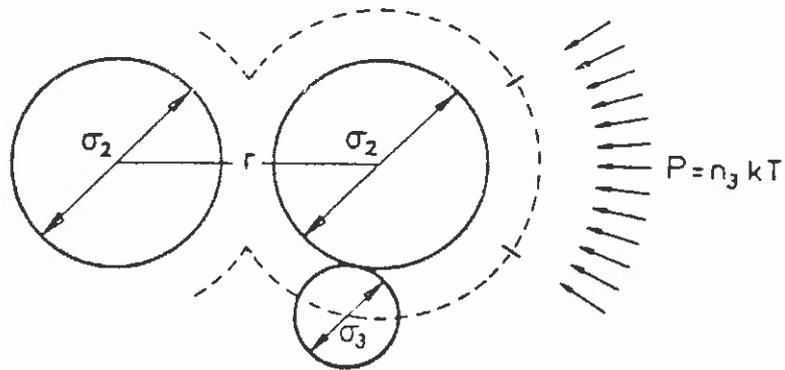


Figure I.9 : Schématisation de l'approche "cinétique" du mécanisme de déplétion. Si les petites sphères notées 3 sont diluées, alors leur concentration est supposée uniforme autour des deux particules notées 2. On peut se convaincre que pour une valeur de r inférieure à $\sigma + \sigma_3$, il apparaît un volume exclu aux particules 3 entre les deux particules 2.

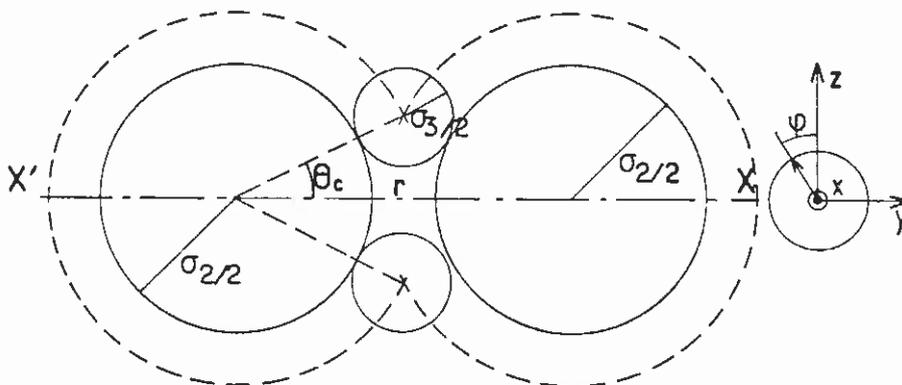


Figure I.10 : Visualisation du volume exclu, défini par l'angle θ_c . Définition du trièdre xyz et des angles φ et θ .

En remarquant que $\cos \theta_c = \frac{r}{2\bar{\sigma}}$ si $\sigma \leq r \leq 2\bar{\sigma}$, f peut s'exprimer en fonction de r par :

$$f(r) = n_3 kT \pi \bar{\sigma}^2 \left(1 - \frac{r^2}{4\bar{\sigma}^2} \right)$$

défini pour $\sigma \leq r \leq 2\bar{\sigma}$ et $f(r) = 0$ si $r > 2\bar{\sigma}$.

L'intégrale de la force donne une expression analytique pour le potentiel $u(r)$:

$$u(r) = - \int_r^{2\bar{\sigma}} f(r).dr$$

soit :

$$u(r) = - \frac{4}{3} \pi n_3 kT \bar{\sigma}^3 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{\bar{\sigma}} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{\bar{\sigma}} \right)^3 \right) \quad (I.2.6)$$

Ce potentiel a essentiellement les propriétés suivantes : une portée égale à σ_3 et une énergie de contact ($r = \sigma$) proportionnelle à n_3 et corrigée d'un facteur géométrique lié au rapport $\frac{\sigma}{\bar{\sigma}}$. On conçoit que si $\frac{\sigma}{\bar{\sigma}}$ vaut 1, alors on est rendu à un problème à un composant.

Une autre approche de ce phénomène, basée sur les lois d'échelle introduites par DE GENNES, conduit à un résultat semblable (JOANNY, 1979). De plus, il est intéressant de signaler que cette interaction est de type entropique car le volume exclu entraîne une restriction d'entropie pour les petites sphères 3.

I.3 Techniques expérimentales pour l'étude structurale et thermodynamique

La microscopie optique (espace réel) et la diffusion de rayonnement (espace réciproque) sont deux techniques qui vont permettre d'étudier la dispersion depuis la forme des objets colloïdaux jusqu'aux propriétés collectives. Si le système dispersé autorise des observations en microscopie optique ($\sigma > 0.3 \mu m$), alors le couplage de ces deux techniques permet d'accéder avec efficacité à un grand nombre de propriétés.

D'autres techniques visent plutôt à déterminer les propriétés d'une particule : soit la charge, les propriétés d'adsorption de la surface, l'état de la surface. Ces paramètres sont souvent mal contrôlés, car ils sont le plus souvent dépendants du modèle qui les définit. L'exemple le plus typique est la charge ou le potentiel électrostatique de surface.

Notons que l'ensemble de ces techniques requiert un système dont la polydispersité est très faible. Cette condition est indispensable pour que toute mesure soit interprétable, car aucun modèle ne prend en compte le problème des larges distributions de tailles. De plus, la reproductibilité des systèmes étudiés impose la définition d'une taille unique ; or une distribution de taille obtenue artificiellement n'est jamais reproductible et difficilement caractérisable. Pour ces raisons, les techniques dites granulométriques ne sont pas abordées.

I.3.1 Microscopie optique

La microscopie permet une observation directe de l'espace réel et fournit un grand nombre d'informations essentiellement qualitatives, mais très importantes pour la compréhension générale du système.

D'un point de vue qualitatif, il est possible par simple observation de se faire une idée du degré de polydispersité, de vérifier s'il existe ou non des phénomènes de coalescence ou des processus de collage irréversible, et surtout d'avoir une information sur le devenir collectif des particules : s'agit-il d'un état fluide au sens où les particules sont libres dans le solvant, ou s'agit-il d'un état dit communément *floculé*, lorsque les particules sont associées ? Les différences sont toujours très nettes entre ces deux situations car l'état fluide est toujours caractérisé par un mouvement brownien visible, si les particules sont de taille inférieure à $2 \mu\text{m}$.

D'un point de vue quantitatif, l'intérêt de la microscopie optique est très limité sauf exception.

L'observation de l'espace réel laisserait supposer que les fonctions de corrélation de paire $g(r)$ soient directement mesurables. En fait, pour la plupart des dispersions, cette approche est vouée à l'échec car deux problèmes se posent : à grande dilution (1 à 10 %), $g(r)$ est très voisin de $\exp(-\beta u(r))$; de fait, mesurer $g(r)$ revient à mesurer directement $u(r)$. Malheureusement, la résolution en microscopie optique ne dépasse pas $0.3 \mu\text{m}$, donc $g(r)$ ne peut être connu qu'au travers de sa moyenne sur une telle distance ; ainsi, il en sera de même pour $u(r)$. La seule conclusion possible est donc une réponse très vague et qui restera essentiellement qualitative suite à une deuxième difficulté.

La deuxième difficulté est plutôt d'ordre technique. Elle est liée à l'analyse de l'image et à la détermination spatiale des positions. Une vue microscopique est une coupe dans un espace à trois dimensions ; cette coupe donne naissance en général à des mises au point différentes selon la position de l'objet dans cette épaisseur et rend l'analyse délicate (RIGAUT, 1985).

Cependant, certains systèmes se prêtent bien à l'utilisation quantitative de la microscopie. Les systèmes bidimensionnels permettent une analyse simple et fiable des positions pour des dispersions de taille élevée (\sim micron) et bien contrastées (ex. Latex). Ce type de système permet d'étudier les arrangements cristallins bidimensionnels en présence de forces répulsives en général. On conçoit alors que la résolution optique soit suffisante (OKUBO, 1989).

I.3.2 Diffusion de rayonnement

Nous introduisons spécifiquement la diffusion de la lumière dont nous ferons usage au cours des IIIème et IVème chapitres. Les éléments résumés dans ces quelques pages sont issus des ouvrages de H.C. VAN DE HULST "Light scattering by small particles" et de M. KERKER "The scattering of light".

La diffusion de la lumière permet d'accéder à des informations quantitatives tant du point de vue statique que dynamique. Cependant, il s'agit d'une technique indirecte qui nécessite toujours une idée de la structure du système qui diffuse pour interpréter l'interaction avec le rayonnement. Cette remarque illustre l'importance d'observations en microscopie quand celles-ci sont possibles. En effet, la structure du système qui diffuse est alors connue et, de fait, on peut accéder avec certitude aux propriétés thermodynamiques sans hypothèse sur la structure.

Un système éclairé par une onde incidente plane diffuse la lumière lorsque l'onde plane n'est plus solution des équations de Maxwell dans le système. Cette situation intervient dès que le système n'est plus assimilable à un milieu tel que $\vec{\epsilon}(\vec{r}, t) = \bar{\epsilon}_0 = \epsilon \vec{I}$, $\forall r$ et $\forall t$ où $\bar{\epsilon}$ est le tenseur des constantes diélectriques et \vec{I} le tenseur unité, et ϵ la constante diélectrique. Lorsque cette propriété n'est plus vérifiée, alors $\bar{\epsilon}$ peut s'exprimer par $\vec{\epsilon}(\vec{r}, t) = \bar{\epsilon}_0 + \delta\vec{\epsilon}(\vec{r}, t)$ où $\delta\vec{\epsilon}(\vec{r}, t)$ est le tenseur des fluctuations spatio-temporelles de constante diélectrique responsable de la diffusion du rayonnement

dans d'autres directions que la direction de l'onde incidente plane. La dépendance temporelle de $\delta\bar{\varepsilon}$, qui reflète les propriétés dynamiques des fluctuations, est obtenue par l'intermédiaire des fonctions de corrélation du champ ou de l'intensité en fonction de l'angle de diffusion ou du vecteur d'onde. La dépendance spatiale de $\delta\bar{\varepsilon}$, qui reflète la structure du système, est obtenue par l'intermédiaire de l'intensité moyenne diffusée en fonction du vecteur d'onde.

I.3.2.1 Equations générales de l'électromagnétisme

En notation complexe, le champ électrique d'une onde plane s'exprime par :

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{n}_i E_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)}$$

où \vec{k}_i et ω_i sont respectivement le vecteur de propagation et la pulsation de l'onde tels que $|\vec{k}| = \frac{\omega}{c}$ avec c : célérité de l'onde.

Dans l'hypothèse de la diffusion simple qui consiste à écrire que la source de rayonnement diffusée est uniquement contenue dans le terme $\delta\varepsilon E_i$, soit un terme au premier ordre en $\delta\varepsilon$ et E_i , alors le champ électrique diffusé s'exprime par :

$$E_d(R, t, \vec{q}) = -\frac{k_f^2 E_0}{4\pi R \varepsilon_0} e^{i(k_f R - \omega_f t)} \delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, t) \quad (I.3.1)$$

où R est la distance entre le détecteur et le volume diffusant et k_f le vecteur de propagation de la lumière diffusée, comme le précise la figure I.11. \vec{q} est le vecteur de diffusion défini par $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$.

$$\delta\varepsilon_{if}(\vec{q}, t) = \vec{n}_f \cdot \delta\bar{\varepsilon}(\vec{q}, t) \cdot \vec{n}_i$$

et

$$\delta\bar{\varepsilon}(\vec{q}, t) = \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \delta\bar{\varepsilon}(\vec{r}, t) d^3 \vec{r}$$

$\delta\bar{\varepsilon}(\vec{q}, t)$ est la transformée de Fourier spatiale du tenseur des fluctuations diélectriques.

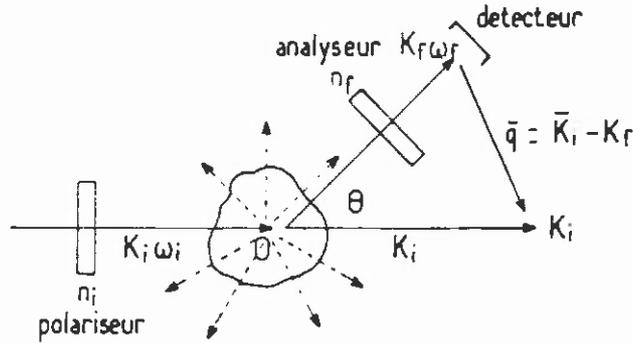


Figure I.11 : Schéma d'une expérience de diffusion. Une onde plane de polarisation n_i , de vecteur d'onde \vec{K}_i et de pulsation ω_i , éclaire l'échantillon. Dans une direction θ le détecteur recueille une onde sphérique de polarisation n_f , de vecteur d'onde \vec{K}_f et de pulsation ω_f . Le vecteur de diffusion est défini par $\vec{q} = \vec{K}_i - \vec{K}_f$.

A partir de l'équation définissant le champ diffusé, on peut alors définir la fonction de corrélation temporelle du champ diffusé :

$$\langle E_d^*(R, \vec{q}, 0) E_d(R, \vec{q}, t) \rangle = \frac{k_f^4 E_0^2}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \langle \delta\epsilon_{if}(\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{if}(\vec{q}, t) \rangle e^{-i\omega_i t} \quad (I.3.2)$$

et l'intensité diffusée ou densité spectrale :

$$I_{if}(R, \vec{q}, \omega_f) = \frac{A}{2\pi} \int \langle \delta\epsilon_{if}(\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{if}(\vec{q}, t) \rangle e^{-i(\omega_f - \omega_i)t} dt \quad (I.3.3)$$

avec :

$$A = \frac{k_f^4 E_0^2}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2}$$

On remarque que I_{if} est proportionnel à k_f^4 soit à λ^{-4} et à R^{-2} . L'intensité I_{if} est directement exprimée par la transformée de Fourier temporelle de la fonction de corrélation des fluctuations de la constante diélectrique pour un vecteur d'onde \vec{q} .

La diffusion de la lumière conduit à des déplacements en fréquence ($\omega_f - \omega_i$) très faibles devant la fréquence optique ω_i , de sorte que $\frac{\omega_f - \omega_i}{\omega_i} \sim 10^{-9}$. Ainsi on peut

supposer pour le calcul de \vec{q} , l'égalité de ω_f et ω_i (diffusion élastique) :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$$

soit :

$$\begin{aligned} |\vec{q}| &= \frac{1}{c} (\omega_f^2 + \omega_i^2 - 2\omega_i\omega_f \cos\theta)^{1/2} \\ q &= \frac{2\omega_i}{c} \sin\theta/2 = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin\theta/2 \end{aligned} \quad (I.3.4)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu diffusant.

L'intégration de $I_{if}(R, \vec{q}, \omega_f)$ sur toutes les fréquences autour de ω_i pour un vecteur d'onde \vec{q} conduit à l'intensité statique :

$$\begin{aligned} I_{if}(\vec{q}) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega I_{if}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{pour } R \text{ fixé}) \\ I_{if}(\vec{q}) &= \langle |\delta\varepsilon_{if}(\vec{q})|^2 \rangle \end{aligned} \quad (I.3.5)$$

D'un point de vue expérimental, $I_{if}(q)$ est obtenue en moyennisant $I(\vec{q}, t)$, à \vec{q} donné, sur un temps grand devant le temps caractéristique des fluctuations : typiquement de l'ordre de la microseconde pour les vecteurs d'onde accessibles par le rayonnement visible.

I.3.2.2 Application aux milieux colloïdaux

On se limite à la diffusion de la lumière par des milieux dispersés dont les objets dispersés sont sphériques. Nous allons montrer comment l'intensité statique dépend des propriétés structurales du milieu. Par propriétés structurales, on entend la forme des objets et les fonctions de corrélation $g(r)$. En effet, pour des systèmes isotropes, ces deux propriétés définissent complètement la structure.

Selon les valeurs des paramètres σ , Φ , ε_2 , ε_1 où ε_2 et ε_1 sont les constantes diélectriques des particules dispersées et du solvant, on peut envisager différentes approches pour le calcul de $I(q)$.

Si Φ tend vers zéro, alors le problème revient à traiter la diffusion d'une sphère isolée. Ce problème a été résolu exactement par MIE ; il conduit à des solutions analytiques pour le champ diffusé sous forme d'un développement en série.

Si Φ quelconque, soit un problème à N corps, il est possible d'accéder aux propriétés thermodynamiques à partir de l'équation (I.3.1). Celle-ci suppose que l'approche perturbative est encore valable et alors amène à considérer que seule la composante en $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) E_i$ est source de diffusion. De fait, cette approximation contient toujours la restriction à la diffusion simple et contient aussi l'hypothèse que le champ incident E_i n'est pas trop modifié à l'intérieur de la particule. Cette approximation est connue sous le nom de Raleigh-Gans et conduit à l'expression suivante pour l'intensité statique diffusée en fonction de q :

$$I(q) = \alpha \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (I.3.6)$$

$P(q)$ est le facteur de forme ; pour une sphère de rayon R , $P(q)$ s'exprime par :

$$P(q) = \left[\frac{3}{(qR)^3} (\sin qR - qR \cos qR) \right]^2 \quad (I.3.7)$$

$S(q)$ est le facteur de structure déjà défini dans les paragraphes précédents :

$$S(q) = 1 + n \int_V e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} (g(r) - 1) d\vec{r}$$

soit :

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi n}{q} \int_0^\infty r \sin qr (g(r) - 1) dr$$

ou :

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\Phi}{qv} \int_0^\infty r \sin qr (g(r) - 1) dr \quad (I.3.8)$$

où v est le volume d'une particule et Φ la fraction volumique.

α est une constante de proportionnalité dépendant de I_0 , intensité incidente, v , Φ , R et du contraste d'indice de réfraction.

Soit n_r l'indice de réfraction du milieu colloïdal, alors :

$$\alpha = \frac{I_0}{R^2} \frac{2\pi^2 n_r^2}{\lambda^4} \left(\frac{dn_r}{d\Phi} \right)^2 \cdot v \cdot \Phi \quad (I.3.9)$$

Ainsi, dans le cadre de ces approximations est établi le lien avec la thermodynamique, mais pour croire aux déductions thermodynamiques il faut admettre la validité de l'approximation Raleigh-Gans. Celle-ci est évidemment d'autant moins valable que σ et $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ augmentent. Notons enfin que dans la limite où $\frac{\sigma}{\lambda}$ tend vers zéro, soit qR tend vers zéro, alors $P(q)$ tend vers 1 et $I(q)$ est directement proportionnel à $S(q)$ (diffusion Rayleigh).

**Emulsion huile dans l'eau :
Description, problématique et diagrammes de phases**

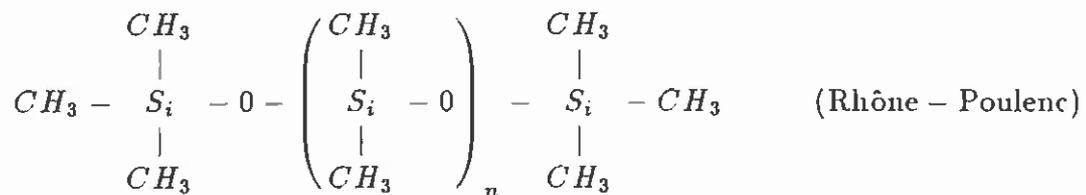
Les émulsions sont à l'origine d'innombrables applications industrielles, car la caractéristique essentielle des émulsions est de rendre une formulation homogène à partir de constituants non miscibles (LISSANT, 1974). La formulation générale doit nécessairement conduire à une dispersion métastable pour préserver l'homogénéité de l'émulsion en vue de son utilisation. L'huile de silicone dispersée dans l'eau, en présence d'un tensio-actif adapté, conduit à une émulsion métastable dont l'intérêt industriel réside dans les propriétés originales de l'huile de silicone (SCHORSCH, 1988). La métastabilité d'une telle dispersion persiste quelles que soient les conditions expérimentales, tant que la composition globale n'est pas modifiée, soit par une évaporation forcée du solvant, soit par une extraction du tensio-actif. Ce système à trois composants constitue un système modèle d'émulsion propice à une étude fondamentale.

II.1 Description d'une émulsion modèle : PDMS-eau-SDS

II.1.1 Propriétés générales

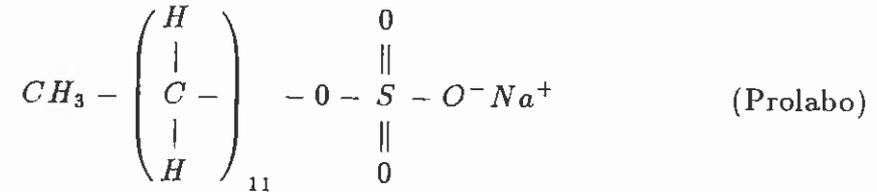
A partir des trois constituants huile, eau, tensio-actif, il est possible de réaliser la dispersion artificielle de l'huile dans l'eau (M. Peignier, Rhône-Poulenc, St-Fons) : émulsification

L'huile polydiméthylsiloxane est un polymère liquide transparent, de viscosité comparable à celle de l'eau, de masse volumique $0,94 \text{ g cm}^{-3}$, et dont la structure est :



Le tensio-actif utilisé est le dodécylsulfate de sodium de masse volumique

1,16 g/cm³ qui est un tensio-actif ionique de structure :



L'émulsion de base ainsi obtenue contient typiquement en masse 40 % d'huile, 5 % de tensioactif, 55 % d'eau. L'huile se trouve sous forme de gouttelettes sphériques de diamètre variable compris entre 0,1 μm et quelques microns. La distribution des tailles dépend de la préparation, typiquement pour ce type de préparation, le diamètre moyen est de l'ordre du denu-micron.

A partir de l'émulsion de base, il est possible de faire varier la fraction volumique Φ de l'huile ; ainsi on peut obtenir en diluant avec de l'eau pure une émulsion moins concentrée. La figure II.1 présente une photographie (microscopie optique CIDN) d'une émulsion telle que Φ = 10 % ; on distingue les gouttelettes sphériques délimitées par un croissant noir et un croissant blanc (contraste interférentiel différentiel de Nomarsky) sur fond gris. Bien entendu, seules les gouttelettes qui sont dans le plan focal ont des contours précis ; les autres apparaissent avec des contours plus diffus. Ceci est la conséquence de la bidimensionnalité de l'image.

Le contraste d'indice de réfraction entre la phase dispersée (n = 1,403) et la phase continue (n = 1,33) est suffisant, comme en témoigne l'image précédente pour rendre nettement visible les gouttelettes. Cependant, ce contraste d'indice, couplé au diamètre des particules, est responsable de l'aspect laiteux à l'échelle macroscopique. Même à dilution importante Φ = 1 %, un échantillon d'un cm d'épaisseur est complètement opaque. Cette caractéristique est liée à une diffusion importante de la lumière par les gouttelettes. En effet, comme il est établi dans la première partie, I(q) varie comme σ³ (cf. eq. I.3.9). Ainsi à fraction volumique et contraste d'indice identique, une émulsion de ce type diffuse environ 10⁵ fois plus la lumière qu'une microémulsion. Dans le temps, l'émulsion reste parfaitement homogène ; il y a une absence totale de coalescence. La décantation sous l'effet du champ de gravitation n'intervient sensiblement que pour les plus grosses gouttelettes > 1 μm. L'émulsion ne manifeste aucune biréfringence entre analyseur et polariseur croisés, même si la fraction volumique en huile avoisine 40 % . Cette remarque va conduire à se faire une idée de la répartition du tensio-actif entre l'interface et la phase aqueuse.

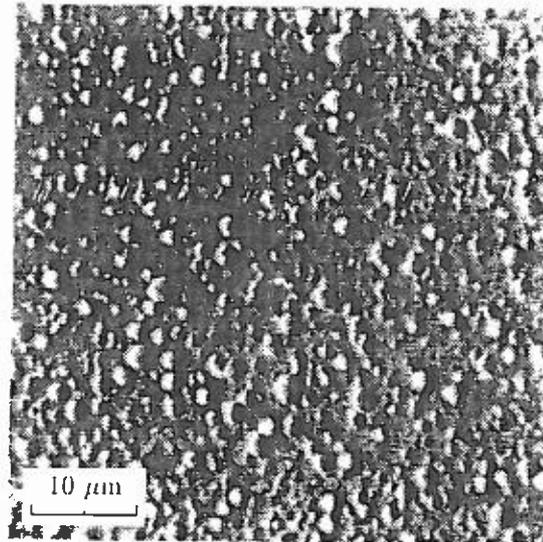


Figure II.1 : Cliché en microscopie optique (IDN) d'une émulsion huile dans l'eau, telle que $\Phi = 10\%$. On distingue les gouttelettes sphériques d'un diamètre variable, délimitées par un croissant noir et un croissant blanc sur un fond gris. La profondeur de champ de quelques dixièmes de micron conduit à ne voir que les gouttelettes présentes dans cette épaisseur, avec une netteté variable des contours.

Soit une émulsion de composition Φ_H et Φ_{ta} (fraction volumique totale du tensio-actif). On peut considérer en première approximation que le tensio-actif forme une monocouche uniforme à l'interface, les têtes polaires du SDS étant dirigées vers l'eau. Notons a l'aire par tête polaire de ce tensio-actif et v le volume moléculaire. Appelons alors C_i la concentration en tensio-actif à l'interface et C_{tot} la concentration totale en tensio-actif. Si σ est le diamètre moyen des gouttelettes, alors C_i s'exprime par :

$$C_i = \frac{6\Phi}{\sigma a}$$

et C_{tot} par :

$$\frac{C_i}{C_{tot}} = 6 \frac{v}{\sigma a} \frac{\Phi_H}{\Phi_{ta}}$$

La description de l'interface n'est peut être pas aussi simple qu'une monocouche, mais on peut exclure la formation d'une mésophase lamellaire à l'interface, puisque le système n'est jamais biréfringent. C_i peut être alors considéré comme représentant approximativement la concentration à l'interface et on pourra définir la variable C telle que : $C = C_{tot} - C_{H}$. C représente la concentration du tensio-actif en phase aqueuse, mais,

dans le volume total, et Φ sa fraction volumique. Le SDS possède une concentration micellaire critique de $8.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ à 25°C ; ainsi si $C > C_{mc}$, inégalité toujours vérifiée, alors la phase aqueuse continue contient des micelles de tensioactif dont la taille est de l'ordre de 40 \AA en équilibre avec les monomères. Ces quelques données sont rassemblées sur la figure II.2.

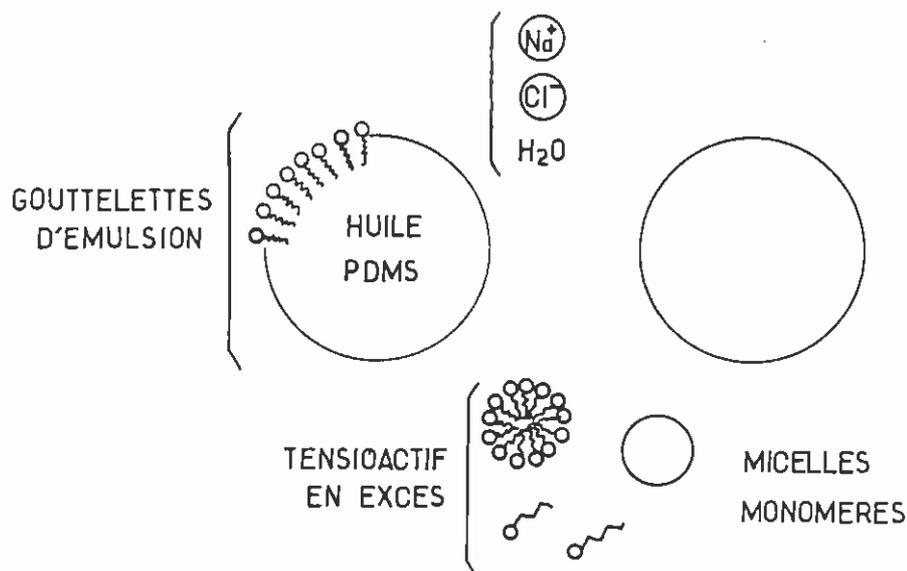


Figure II.2 : Représentation schématique d'une émulsion ionique : une mono-couche de tensioactif recouvre la surface des gouttelettes d'huile. L'excès de tensioactif est en solution aqueuse et se trouve sous forme de micelles et de monomères à la concentration micellaire critique. Si un sel est ajouté, tel le chlorure de sodium, il se répartit dans la phase aqueuse.

II.1.2 Observations qualitatives en microscopie optique : variables dominantes

L'observation en microscopie optique révèle que le système est très sensible à la variable C , définie précédemment comme la concentration en tensio-actif en phase aqueuse, et peut adopter deux états différents selon la valeur de cette concentration :

- un état dit *fluide* (fig. II.3a) où les gouttelettes demeurent libres les unes par rapport aux autres. Cet état intervient pour des valeurs de C faibles, de l'ordre de $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$;

• un état dit *floculé*, où une partie des gouttelettes est associée en agrégats de tailles variables, et où l'autre partie reste libre. Cet état est représenté sur la figure II.3b ; il intervient pour une valeur de C plus élevée, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

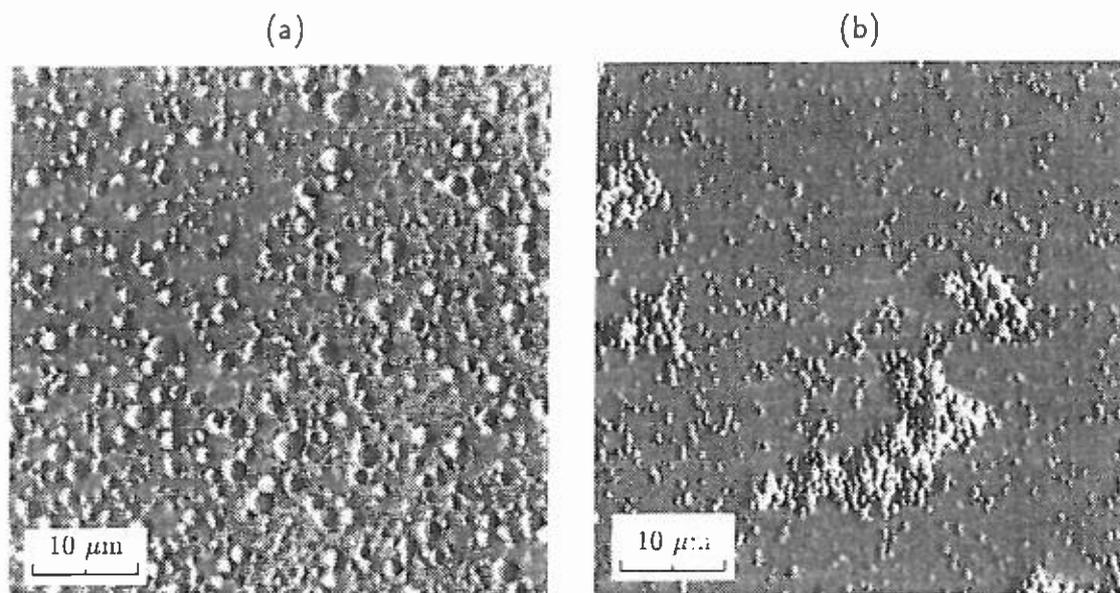


Figure II.3 : Ces deux clichés microscopiques montrent l'influence du tensioactif ajouté à une émulsion telle que $\Phi = 10\%$. On distingue sur le cliché (b) la coexistence des agrégats avec des particules libres, ou encore la coexistence d'une phase dense et d'une phase diluée. Typiquement, la concentration en tensioactif est proche de la C_{mc} pour le cliché (a), et de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pour le cliché (b).

Lorsque l'état floculé est atteint, alors les floccs décantent rapidement vers la partie supérieure de l'échantillon. En effet, le mouvement brownien devient très lent dès que la dimension de l'édifice dépasse 2 à 3 μm , ainsi la gravitation se manifeste. L'échantillon a alors un aspect inhomogène au niveau macroscopique : la partie supérieure ressemble plutôt à une crème (fig. II.4) et la partie inférieure est plus diluée voire quasi-transparente.

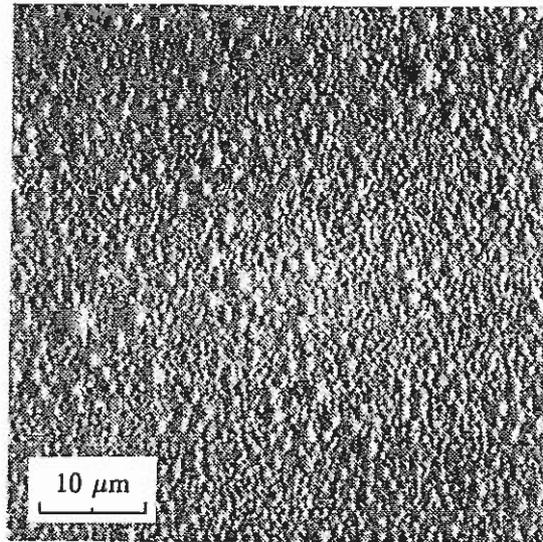


Figure II.4 : Cliché en microscopie optique de la phase supérieure obtenue après décantation des floes, lorsque la concentration en tensioactif est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. On distingue la juxtaposition de gouttelettes de taille différente.

Ces deux états sont parfaitement réversibles. Un état floculé redonne un état fluide si l'on diminue C . Pour s'en convaincre il suffit de plonger dans de l'eau pure la partie supérieure décantée ; celle-ci redonne instantanément un état fluide homogène. De nouveau le fluide homogène peut conduire à un état floculé par simple addition de tensio-actif.

Enfin, il est important de souligner que la coexistence de la phase dense et de la phase diluée s'accompagne toujours d'un échange permanent de particules entre les deux phases en équilibre. Ces échanges sont localisés à la surface des agrégats et indiquent sans équivoque que les interactions mises en jeu sont de l'ordre de kT et que l'équilibre thermodynamique est possible entre la phase diluée et la phase dense. Ainsi naît alors l'idée que la phase dense serait issue d'une transition de phase à l'équilibre qu'il reste à caractériser du point de vue de sa nature. Un tel comportement suggère de construire un diagramme de phases dans un plan C/Φ , où une ligne de transition délimite les zones fluides et floculées. Cette démarche revient en fait simplement à chercher un comportement thermodynamique à l'échelle des particules colloïdales, conformément

aux idées exprimées dans le premier chapitre.

La figure II.5 présente le diagramme de phases qu'il est possible de construire à partir d'un système polydisperse identique à celui présenté sur la figure II.1. Φ représente la fraction volumique en huile, ajustée en utilisant toujours la même émulsion de base. La ligne de transition est déterminée aisément de la manière suivante : pour différentes valeurs de Φ , sont préparés des échantillons dont la concentration C est croissante. Le point de transition pour une valeur de Φ est déterminé en observant par microscopie la présence de premiers agrégats dont la taille est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. De plus, la présence des premiers agrégats conduit toujours, après une dizaine d'heures, à l'apparition au niveau macroscopique d'une crème sur la partie supérieure. Ces deux types d'observations permettent simultanément de localiser la ligne de transition. Cependant, la microscopie reste le seul moyen lorsque les floccs ne décantent pas. Une telle situation apparaît lorsque la différence de densité entre l'huile et l'eau est trop faible, ou lorsque σ est voisin de $0,3 \mu\text{m}$. Malheureusement, le diagramme précédent demeure qualitatif, même s'il soulève un comportement essentiel de ces systèmes. En effet, le diagramme de phases est relatif à une émulsion issue d'une préparation ; celle-ci est, de plus, difficile à caractériser au niveau des tailles.

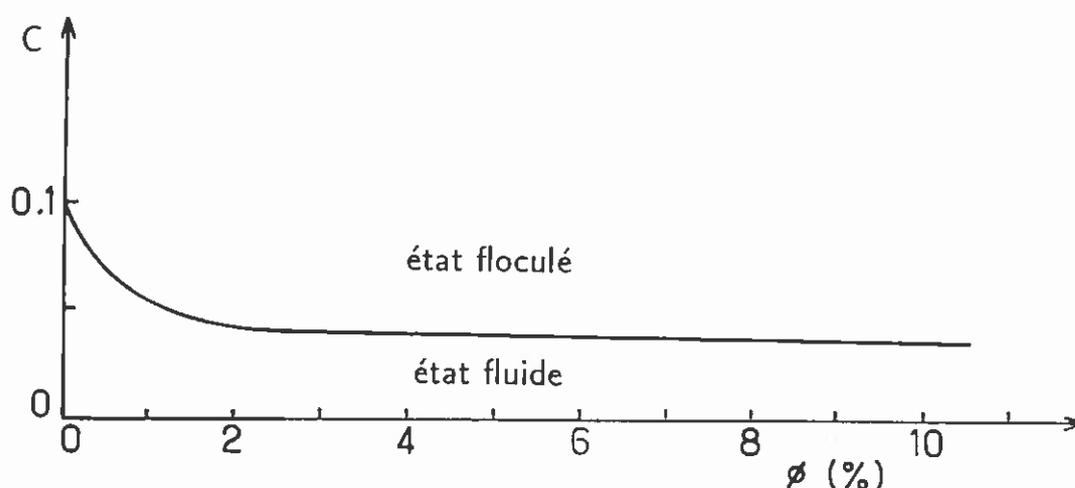


Figure II.5 : Diagramme de phases C/Φ typique d'une émulsion polydisperse. La ligne de transition sépare deux zones correspondant à un état fluide et à un état floculé. Notons que l'état dit floculé se traduit par une coexistence, au moins près de la ligne de transition, des floccs avec le fluide.

La logique impose de reconsidérer ces mêmes idées à partir de systèmes monodisperses de taille variable. Ainsi deviendront possibles des études quantitatives car, d'une part, le système sera caractérisable et, d'autre part, il sera modélisable en terme de physique des liquides. Le comportement de l'émulsion polydisperse apparaîtra alors comme une conséquence, voire une sophistication des comportements monodisperses.

II.2 Diagrammes de phases et émulsions mono disperses

L'hypothèse d'un comportement thermodynamique et l'observation microscopique de la phase dense, ou flocc, suggèrent l'existence d'un équilibre thermodynamique fluide-solide. L'ordre à longue distance caractéristique d'un solide ou cristal serait simplement masqué par la polydispersité, car aucun arrangement cristallin n'est possible.

Si l'on admet, d'autre part, que chaque population, d'une taille donnée, constitue un des composants d'un mélange à n composants, alors chaque population est soumise à cet équilibre fluide-solide selon la variable C , mais pour des valeurs différentes. Ceci est comparable à un mélange de n composants qui cristallisent séparément pour des températures différentes.

Cette analogie poussée plus loin permet d'envisager de séparer les tailles par un procédé analogue à la cristallisation fractionnée. T grand (état liquide) est analogue à C petit (état fluide). Cependant, si on se reporte à la figure II.3b, on constate qu'une telle hypothèse apparaît comme une déduction. En effet, on remarque que, près de la transition, les grosses gouttelettes sont largement déplacées vers la phase dense, contrairement aux plus petites qui restent dans la phase diluée. Cette réalité expérimentale associée aux hypothèses précédentes permet effectivement de séparer les tailles. La méthode de purification apparaîtra lors du chapitre IV comme une conséquence de la description d'un équilibre thermodynamique. Pour cette raison, délaissions volontairement les détails et décrivons le résultat essentiel : une série d'échantillons de taille variable sont obtenus sous forme solide et peuvent alors donner lieu séparément à une émulsion de base pour de nouvelles études.

A partir de l'émulsion initiale (fig. II.6a) on obtient une série d'échantillons. L'un

d'entre-eux est présenté sur la figure II.6b après dilution à 10 % et confiné à deux dimensions pour améliorer la qualité de l'image ($\sigma \sim 0,7 \mu m$).

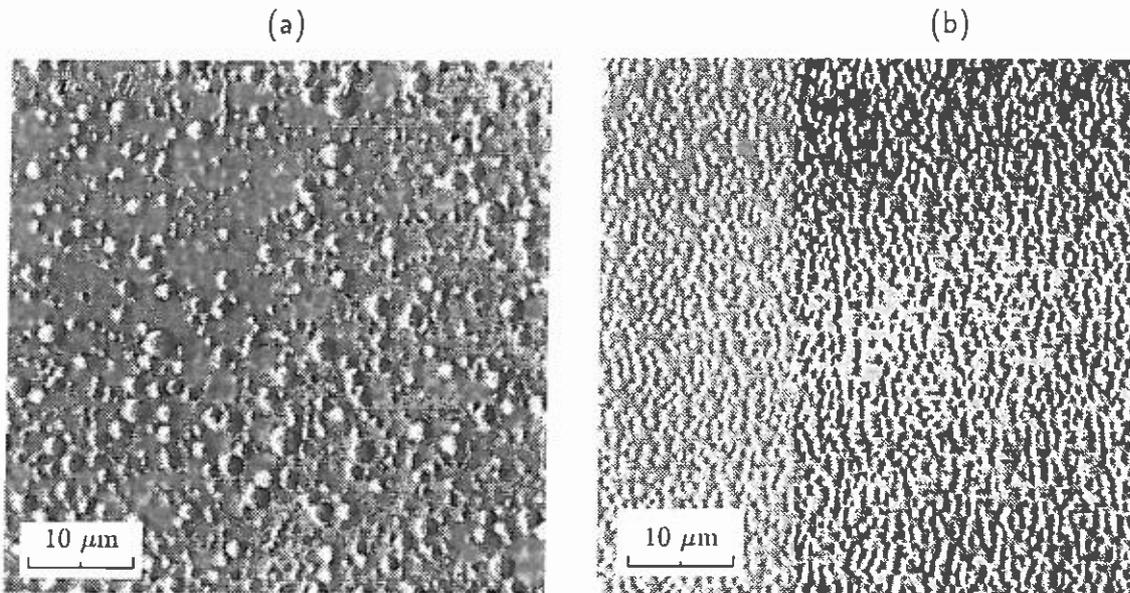


Figure II.6 : Cliché (a) : émulsion polydisperse, $\Phi = 10\%$.
Cliché (b) : émulsion purifiée extraite de l'émulsion polydisperse visualisée en (a), $\Phi = 10\%$, σ est voisin de 0.7 microns.
Le cliché (b) est obtenu en confinant l'échantillon dans une épaisseur de 1 à 3 microns afin d'améliorer la qualité de l'image pour mieux faire apparaître l'homogénéité des tailles.

II.2.1 Diagramme de phases $C/\Phi/\sigma$

La variable σ peut désormais être considérée au même titre que C et Φ au sein de la description expérimentale. Trois échantillons vont servir à établir la dépendance en σ , leur taille respective étant $\sigma_1 = 0,93 \mu m$, $\sigma_2 = 0,6 \mu m$ et $\sigma_3 = 0,46 \mu m$. La détermination des tailles sera décrite aussi dans le chapitre IV car elle intervient comme une déduction de la caractérisation du solide.

Le protocole expérimental nécessite de contrôler Φ_0 et C_0 , fraction volumique en huile et concentration en tensioactif de chaque échantillon purifié. Φ_0 est obtenue par gravimétrie sur une émulsion diluée approximativement à 20 % . C'est dans cette zone de fraction volumique que la méthode gravimétrique est la plus sensible (1 %) ; elle consiste à mesurer la masse de solvant évaporé par 50 μl d'émulsion telle que $\Phi \sim 20\%$. Celle-ci étant diluée avec de l'eau pure, la masse de tensio-actif résiduelle est négligeable

comparée à la masse résiduelle d'huile, et ceci d'autant plus que le prélèvement a lieu sur une phase solide, donc pauvre en solvant <40 % .

La concentration C_0 n'a pas besoin d'être connue avec précision, car premièrement elle est faible : c'est une fraction solide ($\Phi > 60\%$) qui est dispersée dans l'eau pure pour atteindre une dilution de 20 % (limite du diagramme de phases) ; C_0 est typiquement de l'ordre de la Cmc. Deuxièmement, le diagramme de phases, pour sa construction, nécessitera une nouvelle dilution (de 1 à 20 %) et l'addition de tensio-actif dans des proportions considérablement plus grandes. De fait, C_0 peut être négligé devant C exigé par le diagramme de phases.

Ce résultat peut s'exprimer quantitativement par :

soit v le volume prélevé de la phase solide avec $\Phi = \Phi_S$, alors le nombre de moles de surfactant prélevé est :

$$n = (1 - \Phi_c) v \cdot C_i$$

si C_i est la concentration en tensio-actif de la phase aqueuse prélevée. Si V est le volume final obtenu après dilution, alors C_0 s'exprime par :

$$C_0 = \frac{(1 - \Phi_c) v C_i}{V}$$

Or : $(1 - \Phi_c) \leq 0,3$

$$\frac{v}{V} \sim \frac{1}{5}$$

soit $C_0 = 0,05 C_i$ et C_i voisin de C .

Le diagramme de phases est déterminé entre 0 et 15 % , de sorte que l'erreur sur C puisse être estimée au plus à 5 % . Comme en témoignent les diagrammes qui vont suivre, cette précision est largement suffisante pour dégager l'essentiel des résultats.

La figure II.7 présente le diagramme de phases obtenu pour chaque échantillon. La détermination de la ligne de transition est obtenue par microscopie en se fixant comme critère l'apparition des premiers agrégats d'environ une dizaine de particules, considérées alors comme les germes de nucléation.

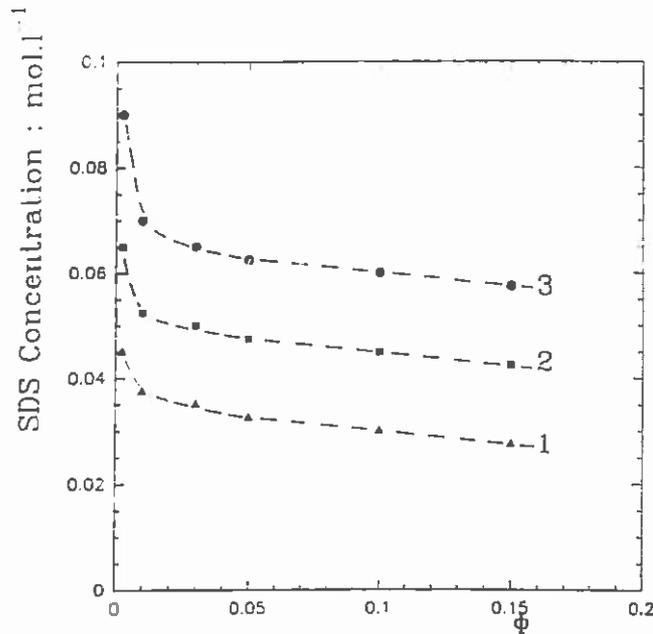


Figure II.7 : Diagramme de phases $C/\Phi/\sigma$ pour trois échantillons purifiés, numérotés 1, 2 et 3, avec $\sigma_1 = 0,93 \mu m$, $\sigma_2 = 0,6 \mu m$, $\sigma_3 = 0,46 \mu m$. Chaque courbe délimite une zone correspondant à un état fluide (zone inférieure) et une zone correspondant à un état fluide-solide. On note que la transition nécessite une valeur de C croissante lorsque le diamètre diminue.

L'observation microscopique montre que très près de la formation des premiers agrégats, le fluide manifeste une grande compressibilité, soit une tendance des particules à s'associer par petits groupes (trois ou quatre), mais de manière très brève et sans donner lieu encore à des agrégats ordonnés.

L'examen du diagramme précédent montre clairement que la valeur de σ conditionne la valeur de C susceptible d'engendrer la transition de phase. Ce résultat permettra par la suite de donner une orientation certaine à l'interprétation de cette transition. On peut noter, au passage, que la ligne de transition, obtenue pour le système polydisperse dont ont été extraits les échantillons 1, 2 et 3, se situe dans l'enveloppe des courbes 1 et 3. Ceci se comprend aisément dans la mesure où lorsque Φ devient faible, le système polydisperse se comporte comme formé de la population la plus abondante initialement et celle-ci se situe pour une taille voisine de $0,5 \mu m$.

Les figures II.8 et II.9 illustrent l'hypothèse de l'équilibre fluide-solide. Le système monodisperse ($\sigma \sim 0,7 \mu m$) présente la coexistence des deux phases et laisse entrevoir la nature ordonnée de la phase dite solide. Pour rendre visible l'arrangement des particules, la microscopie impose de réduire l'épaisseur à une valeur de l'ordre de 3 à $4 \mu m$ (fig. II.8). Le même échantillon est photographié pour une épaisseur de $20 \mu m$ (fig. II.9).

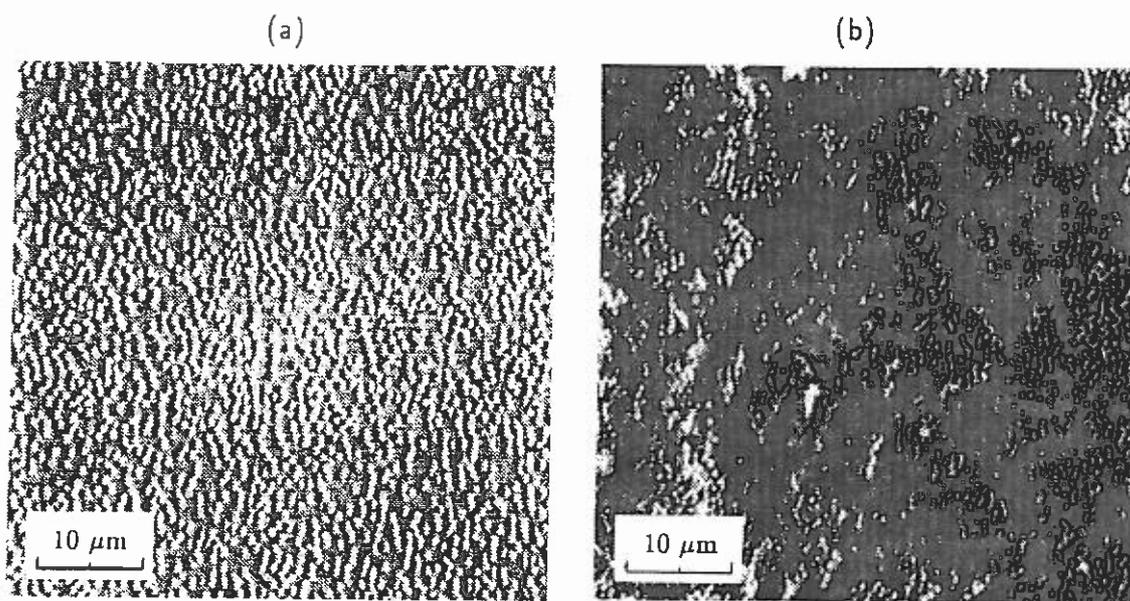


Figure II.8 : Ces deux clichés, obtenus en confinant l'échantillon dans une épaisseur de 1 à 3 microns, montrent les deux états accessibles au système. Le cliché (a) correspond à l'état fluide ($C=C_{mc}$), le cliché (b) correspond à l'équilibre fluide-solide ($C = 0,04 \text{ mol.l}^{-1}$). On distingue localement un arrangement hexagonal des particules dans les agrégats. Pour ces deux clichés, $\Phi = 10\%$, $\sigma \simeq 0,7$ microns.

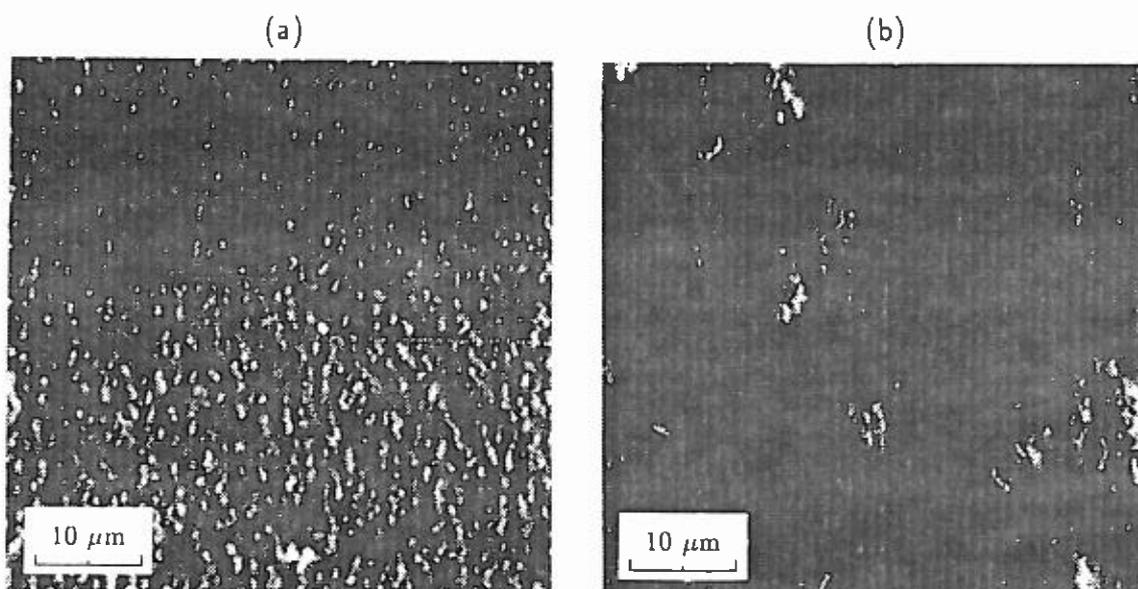


Figure II.9 : Etats fluide (a) et fluide-solide (b) photographiés dans une cellule de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur. On distingue sur le cliché (b) la coexistence des deux phases en équilibre ; la qualité de l'image ne permet pas de déceler l'ordre solide de la phase dense. Pour ces deux clichés, $\Phi = 10\%$, $\sigma \simeq 0,7$ microns.

On distingue encore la coexistence des deux phases en équilibre, mais l'arrangement des particules dans l'agrégat devient indescriptible.

La figure II.10 illustre le comportement du fluide avant la transition ($\Phi = 10\%$, $\sigma = 0,7 \mu\text{m}$). On peut déceler à l'oeil la tendance des particules à se regrouper en paquets de quelques particules sous l'influence de l'interaction responsable de la transition. Ces structures, qui n'ont pas d'existence durable, correspondent à des fluctuations de concentration à petit vecteur d'onde caractéristique d'un système très attractif. Cette tendance est aussi visible en observant la phase fluide de la figure II.9b.

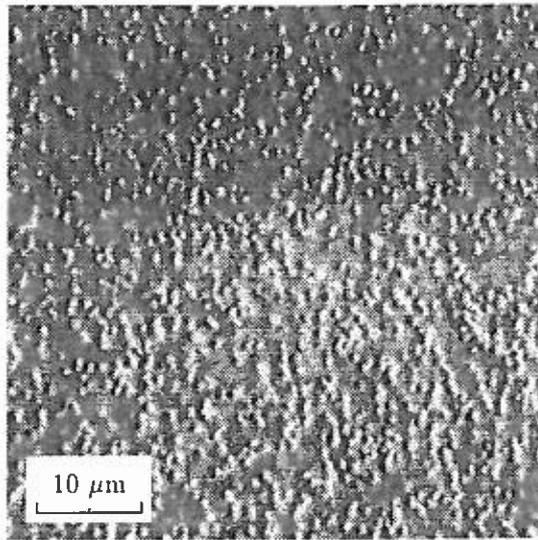


Figure II.10 : Cliché de la phase fluide avant la transition. On reconnaît une tendance des particules à se regrouper temporairement en paquets. Ceci correspond à des fluctuations de concentration à petit vecteur d'onde, caractéristiques d'une forte compressibilité du système : $\Phi = 10\%$, $\sigma = 0,7 \mu\text{m}$.

Lorsque la décantation des agrégats est achevée, après une dizaine d'heures, il est possible alors d'observer directement la texture de la phase dense moyennant un confinement de l'échantillon dans une

épaisseur de 2 à 3 microns (fig. II.11). L'observation d'un plan réticulaire dense (parallèle aux plaques de verre) confirme un arrangement cristallin. En effet, on observe un ordre hexagonal en plus de la présence de nombreux défauts. Le système apparaît comme la juxtaposition de cristallites, ou encore comme une poudre cristalline qui

ordonne le premier plan réticulaire parallèle à la lame de verre. Des textures identiques sont obtenues pour l'ensemble des échantillons purifiés, la qualité de la photo étant évidemment la meilleure pour les particules les plus grosses soit $\sigma = 0,93 \mu\text{m}$.

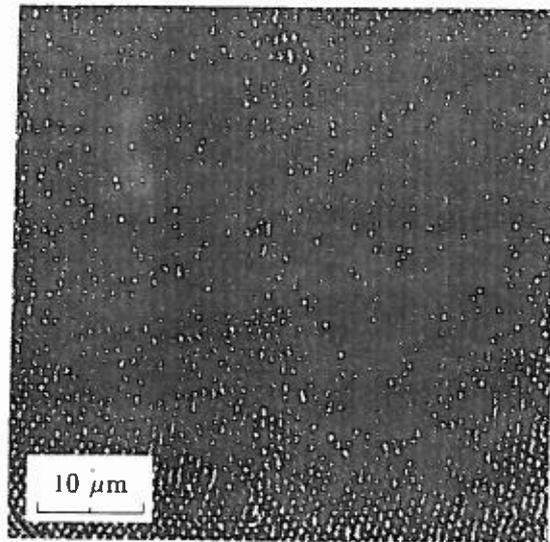


Figure II.11 : Cliché de la phase solide décantée obtenue à partir d'une émulsion telle que $\sigma = 0,93 \mu\text{m}$. On distingue des zones monocristallines d'arrangement hexagonal dans le plan d'observation. L'ensemble peut être considéré comme une poudre de cristallites.

De telles observations directes, en microscopie, souffrent tout de même d'un défaut : la nécessité du confinement pour accéder à une qualité d'image suffisante afin d'observer la structure. De fait, la démonstration expérimentale de la nature cristalline des gouttelettes nécessitera une autre approche. Cependant, il est indéniable que de telles images (fig. II.11) sont déjà des arguments très forts en faveur des hypothèses avancées.

II.2.2 Diagramme de phases $C/C_s/\Phi/\sigma$

Dès les premières investigations sur les systèmes polydisperses, l'addition de chlorure de sodium sur l'émulsion conduit à de curieux résultats. En effet, il fut remarqué que l'addition de NaCl , dans certaines proportions, entraînait la fusion complète des agrégats. Ce résultat demeure aussi vrai pour les échantillons monodisperses, de sorte que cette quatrième variable va être introduite dans la description

expérimentale. Ce résultat semble effectivement curieux, car dans une description type théorie DLVO, l'addition de sel devrait conduire au mieux à une attraction supplémentaire induite par les forces de Van der Waals, soit à un effet strictement contraire de celui qui est observé, à savoir la fusion de l'agrégat.

Le diagramme de phases obtenu est présenté sur la figure II.12. On note la présence de 3 couples de courbes, chaque couple de courbes étant relatif à un échantillon (σ), alors que les points (●) correspondent à $\Phi = 1\%$ et les carrés (■) correspondent à $\Phi = 10\%$. Ainsi, le diagramme de phases peut être contenu dans un plan décrit par les deux variables C (concentration en tensio-actif) et C_s (concentration en sel). Dans chaque cas, la zone inférieure de la courbe correspond à un état fluide et la zone supérieure correspond à un état fluide-solide.

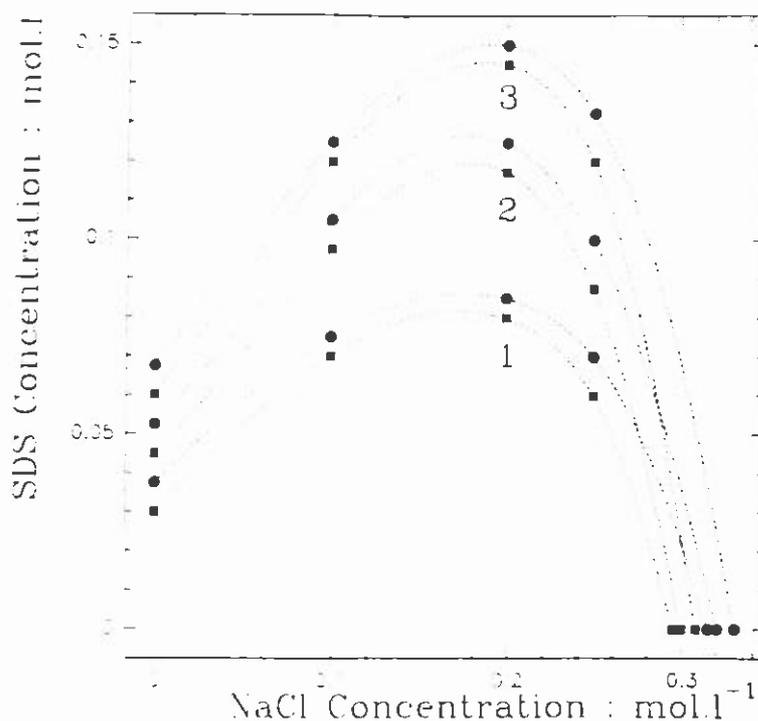


Figure II.12 : Diagramme de phases $C/C_s/\Phi/\sigma$. C et C_s sont portés dans le plan xy . σ intervient par trois valeurs distinctes $\sigma_1 = 0,93 \mu m$, $\sigma_2 = 0,6 \mu m$, $\sigma_3 = 0,46 \mu m$. Φ intervient pour deux valeurs distinctes : les points ● correspondent à $\Phi = 1\%$, les carrés ■ correspondent à $\Phi = 10\%$. Chaque courbe délimite une zone inférieure correspondant à un état fluide, et une zone supérieure correspondant à un état fluide-solide.

On peut noter plusieurs points importants :

- l'action du sel est d'autant plus efficace que la particule est petite ; par efficace, on entend possibilité de redonner une phase fluide, c'est-à-dire homogène. En effet, pour

l'échantillon 3 ($\sigma = 0,46 \mu m$) par exemple, il est quasiment possible de multiplier par trois la concentration en tensio-actif si on fixe C_s à $0,2 mol.l^{-1}$. De plus, la première partie du diagramme de phases (C_s petit) possède deux propriétés remarquables : $\left. \frac{dC}{dC_s} \right)_{C_s \rightarrow 0}$ est fortement dépendant de σ , et la partie rectiligne s'étend entre 0 et $10^{-1} mol.l^{-1}$ de sel.

- L'observation expérimentale des processus qui interviennent au-delà de $C_s = 0,2 mol.l^{-1}$ amène à conclure à un comportement totalement différent. En effet, au delà de $0,2 mol.l^{-1}$, soit $\sim 0,25 mol.l^{-1}$, un processus de floculation hors équilibre intervient et se traduit par deux conséquences : on n'observe plus la coexistence de deux phases au voisinage de la transition, et la phase dense se présente sous une forme très ramifiée où n'apparaît plus l'ordre solide. Ainsi on peut considérer que la variable C_s se manifeste sous deux régimes différents : soit un premier régime où la cinétique de la transition est suffisamment lente (interaction $\sim kT$) pour que chaque phase puisse minimiser son énergie libre, soit un équilibre fluide-solide, un deuxième régime pour $C_s > 0,2 mol.l^{-1}$ où la cinétique est trop rapide, de sorte que la phase dense engendrée n'est plus ordonnée mais ramifiée. Une telle transition est aussi renversable, au sens où les agrégats ramifiés se redispersent en changeant la composition du milieu aqueux.

Avant de clôturer ce chapitre, nous allons soulever les questions essentielles qui ressortent de l'étude des diagrammes de phases :

- Quelles sont les interactions induites par les deux variables C et C_s et comment sont-elles dépendantes de σ ?
- La phase dense est-elle réellement l'équivalent d'une poudre cristalline ?
- Quelle description alors pour la transition de phases ?
- Quels mécanismes peuvent justifier les deux types d'action du sel ?

**Etude par diffusion de la lumière
de la phase fluide**

Nous allons montrer comment la diffusion de la lumière permet d'apporter quelques réponses aux questions posées précédemment. L'interprétation de la lumière diffusée par des systèmes très diffusants ou turbides soulève cependant un certain nombre de problèmes, tant du point de vue expérimental que théorique. De fait, il sera présenté une approche expérimentale, spécifique à ces systèmes, qui conduit à dégager les informations thermodynamiques recherchées.

III.1 Diffusion de la lumière par des dispersions et approximation de Rayleigh-Gans

Comme il a été établi précédemment, l'approximation de Rayleigh-Gans permet d'établir une relation entre l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde $I(q)$, et le produit des fonctions $P(q)$ et $S(q)$ où $P(q)$ est le facteur de forme et $S(q)$ le facteur de structure. Lorsqu'une telle approximation est applicable, alors la lumière diffusée est interprétable au sens où on peut extraire simplement les propriétés thermodynamiques via le facteur de structure.

L'approximation de Rayleigh-Gans suppose que l'onde plane incidente n'est pas perturbée au coeur de la particule diffusante. Cette hypothèse se traduit par le critère suivant :

$$k\sigma \left(\frac{n_2}{n_1} - 1 \right) \ll 1 \quad (III.1.1)$$

où k est le vecteur de propagation dans la phase continue $k = \frac{2\pi n_1}{\lambda}$, soit :

$$2\pi\sigma(n_2 - n_1) \ll \lambda$$

n_2 : indice de réfraction des particules

n_1 : indice de réfraction du milieu continu.

Les émulsions monodisperses retenues ont une taille comprise entre 0,46 et 0,93 microns, soit typiquement de l'ordre de la longueur d'onde visible. Ainsi, une telle inégalité n'est pas vérifiée, puisque le terme $k\sigma \left(\frac{n_2}{n_1} - 1 \right)$ est voisin de 1.

Cependant, ce critère ne dit pas quantitativement quelle est la part d'erreur introduite par l'approximation Rayleigh-Gans (*RG*) lorsque $2\pi\sigma(n_2 - n_1)$ devient voisin de λ . Une démarche possible pour appréhender ce problème consiste à comparer, pour Φ tendant vers zéro, la solution exacte de *Mie* et la solution approchée de Rayleigh-Gans exprimée par le facteur de forme $P(q)$. La comparaison avec la solution exacte de *Mie* ne peut avoir de sens que dans la limite de dilution infinie, soit une diffusion par une seule sphère. La figure III.1 porte l'intensité diffusée, en échelle logarithmique, en fonction de l'angle de diffusion θ , calculée à partir de l'approximation *RG* et de la solution exacte de *Mie*. Les conditions de diamètre et de contraste d'indice sont choisies telles que :

$$x = \frac{\pi\sigma n_1}{\lambda} = 4$$

soit un rapport $\sigma/\lambda = 0,95$ et :

$$m = \frac{n_2}{n_1} = 1,05$$

soit $n_2 = 1,403$ (indice de l'huile PDMS).

Il apparaît clairement sur la figure III.1 que Mie_{vv} et RG_{vv} sont quasiment confondus entre 0 et 60°, et que des différences notables apparaissent au-delà de 60° mais pour des intensités diffusées extrêmement faibles, visibles uniquement en échelle logarithmique. La figure III.2 rapporte les mêmes fonctions en échelle absolue. On constate que les écarts entre les deux fonctions RG_{vv} et Mie_{vv} ne sont plus visibles, car se manifestant pour des intensités voisines de zéro.

La conclusion de ces calculs semble être très rassurante : on peut considérer que pour de telles valeurs de x et de m , la diffusion de *Mie* se manifeste par ses différences à des angles où elle n'est pas mesurable, car trop faible. On peut donc admettre raisonnablement que, dans la zone angulaire où l'intensité est mesurable, le facteur de forme issu de l'approximation *RG* suffit à décrire l'intensité diffusée.

On peut alors supposer, et ceci sera confirmé par l'expérience, que si Φ augmente, l'intensité diffusée peut encore s'exprimer par le produit $P(q)S(q)$, avec $P(q)$ facteur de forme de l'approximation *RG*.

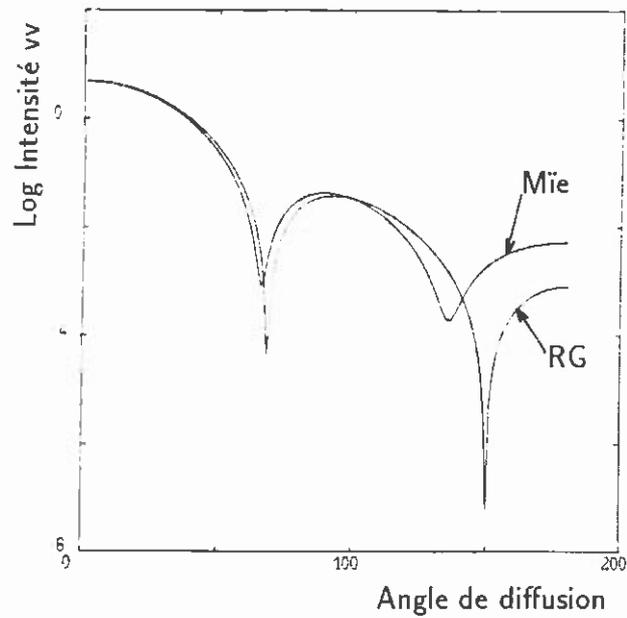


Figure III.1 : Calcul de $\text{Log } I_{VV}$ en fonction de l'angle de diffusion à partir de la théorie de Mie et à partir de l'approximation de Rayleigh-Gans avec $x = \pi\sigma n_2/\lambda = 4$ et $m = n_2/n_1 = 1,05$.

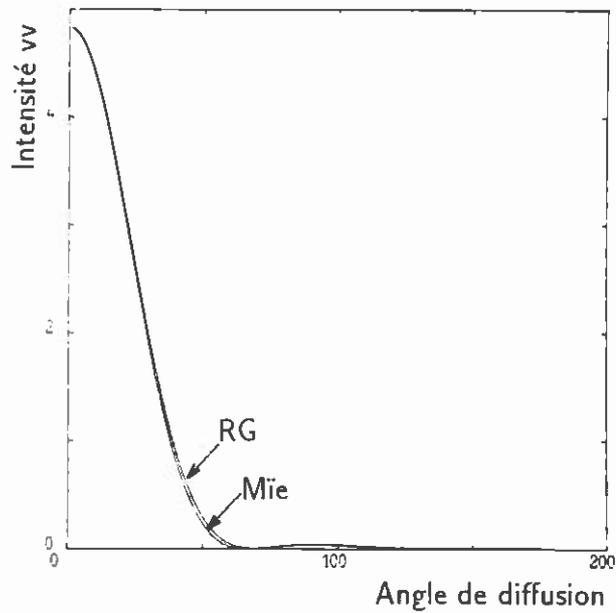


Figure III.2 : Calcul de I_{VV} en fonction de l'angle de diffusion à partir de la théorie de Mie et de l'approximation de Rayleigh-Gans avec $x = \pi\sigma n_2/\lambda = 4$ et $m = n_2/n_1 = 1,05$. La fonction $I_{VV} \text{ RG}$ est le facteur de forme d'une sphère.

III.2 Diffusion de la lumière par la phase fluide

III.2.1 Montage de diffusion pour les milieux turbides

L'aspect laiteux déjà évoqué de telles dispersions colloïdales ($10^{-1} \mu\text{m} \leq \sigma \leq 1 \mu\text{m}$) amène à concevoir une approche spécifique pour caractériser ces systèmes en diffusion de la lumière. La grande turbidité responsable de l'aspect laiteux est liée au pouvoir diffusant important des gouttelettes qui a pour conséquence d'entraîner un phénomène de diffusion multiple non négligeable. La diffusion multiple pour ce type d'étude est à proscrire, car elle n'est pas en général modélisable. La figure III.3 schématise le processus de diffusion multiple qui apparaît nécessairement si la fraction volumique dépasse 1 % , et si l'expérience est conduite dans les mêmes conditions que celles utilisées pour étudier des milieux peu diffusants (microémulsions, dispersions colloïdales d'indice très voisin de celui du solvant). On rappelle que le volume total de la cellule est choisi grand devant le volume diffusant, afin de ne pas recueillir la lumière diffusée par les dioptriques. Dans les conditions de la figure III.3, deux phénomènes apparaissent que l'on distingue pour la clarté de l'exposé :

- la lumière recueillie dans la direction θ est issue de diffusions multiples,
- à la sortie du volume diffusant, la lumière est encore de nouveau rediffusée ; ceci peut se concevoir comme étant une conséquence de la turbidité de l'échantillon lui-même.

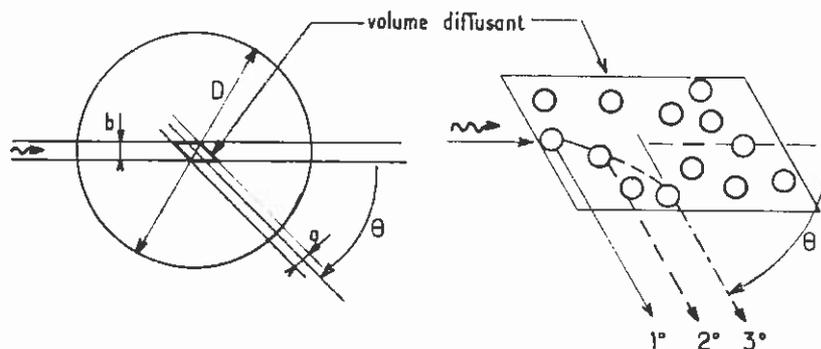


Figure III.3 : Schéma d'une expérience de diffusion classique : $D \sim 1 \text{ cm}$, $b \sim 0,1 \text{ mm}$, $a \sim 0,1 \text{ mm}$. Dans de telles conditions, si le milieu est très diffusant, peuvent apparaître des phénomènes de diffusion multiples. Pour éviter ces phénomènes, il faut réduire certaines dimensions.

Ces deux remarques suffisent à comprendre qu'une telle expérience ne peut être interprétée et que le système impose une autre approche. Le facteur de forme indique en fait que la diffusion est forte vers l'avant (θ petit), mais devient très faible dès que θ dépasse 45° . Ainsi on est conduit à penser que si la diffusion multiple intervient, elle se produira toujours de manière prépondérante vers l'avant. De fait, il est nécessaire de réduire la dimension du volume diffusant dans la direction co-linéaire au faisceau incident. De même, la distance qui sépare le volume diffusant du dioptre de sortie doit être diminuée pour éviter que la turbidité de l'échantillon ne se manifeste. Cependant, si on diminue une dimension, on doit augmenter la dimension orthogonale afin de conserver un volume diffusant identique pour assurer une bonne statistique. Ces quelques remarques permettent alors de concevoir le montage de la figure III.4.

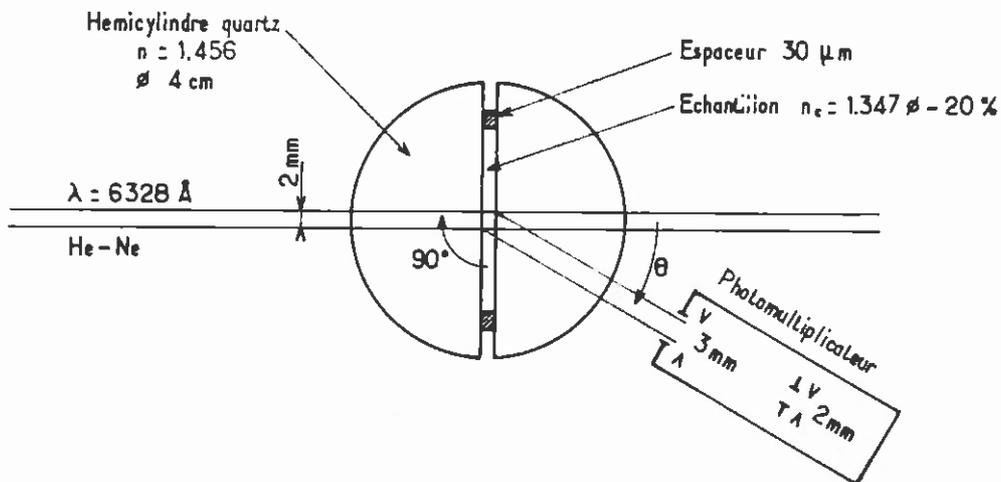


Figure III.4 : Schéma du montage expérimental adopté pour l'étude des émulsions.

Un échantillon de fraction volumique élevée (20 %) est placé entre deux hémicylindres en quartz de diamètre 4 cm, séparés par un espaceur d'épaisseur $30 \mu\text{m}$. L'échantillon est ensuite éclairé par un laser $He - Ne$ de longueur d'onde 6328 \AA dont le diamètre du faisceau est réglé à 2 mm. Ainsi sont remplies les conditions nécessaires exprimées précédemment. L'épaisseur notée e et la fraction volumique Φ sont optimisées pour obtenir le compromis suivant : la turbidité de l'échantillon doit être faible, voire négligeable, ce qui impose e et Φ petits. La diffusion de l'échantillon doit dominer largement la diffusion par les dioptrés qui, dans cette approche, sont visibles par le détecteur, ce qui impose e et Φ grands.

L'usage montre que si Φ est de l'ordre de 20 % et si l'épaisseur e est fixée à une valeur comprise entre 20 et $40 \mu\text{m}$, alors on réalise parfaitement le compromis exprimé précédemment. On doit cependant remarquer qu'il devient délicat d'obtenir des mesures absolues d'intensité car, dans ce même montage, une microémulsion de référence ne diffuse pas plus que les dioptrés, sans parler du benzène qui diffuse moins que les dioptrés dans un tel montage. L'ajustement spatial de l'axe vertical de rotation des deux hémicylindres avec l'axe de rotation du goniomètre qui supporte le détecteur, est réalisé grâce au support de la cellule cylindrique qui se déplace sous l'action de trois translateurs X, Y, Z. L'orthogonalité des dioptrés plans vis-à-vis du faisceau incident est ajustée par un rotateur dans le plan horizontal. La présence du dioptré émulsion/quartz entraîne une réfraction qui est illustrée sur la figure III.5. L'angle exact de diffusion est θ , alors que l'angle effectif de sortie est θ' ; ainsi on calcule θ à partir de la mesure de θ' et de la loi de réfraction de Descartes. La réfraction sur le dioptré quartz/air est naturellement négligeable, car la distance d mentionnée sur la figure est très petite devant le rayon de courbure des hémicylindres, puisque l'épaisseur e est fixée à $30 \mu\text{m}$.

III.2.2 Expériences de diffusion sur les phases fluides

Chaque échantillon ayant servi à construire les diagrammes de phases va être étudié à fraction volumique constante voisine de 20 %. Un cliché microscopique d'une telle émulsion est présenté sur la figure III.6. On distingue très nettement les particules ($\sigma \sim 0,7 \mu\text{m}$) dans un état fluide. Cette photographie est prise dans les mêmes conditions que celles de l'expérience de diffusion, soit une épaisseur de $30 \mu\text{m}$. Ceci donne exactement une idée du système diffusant.

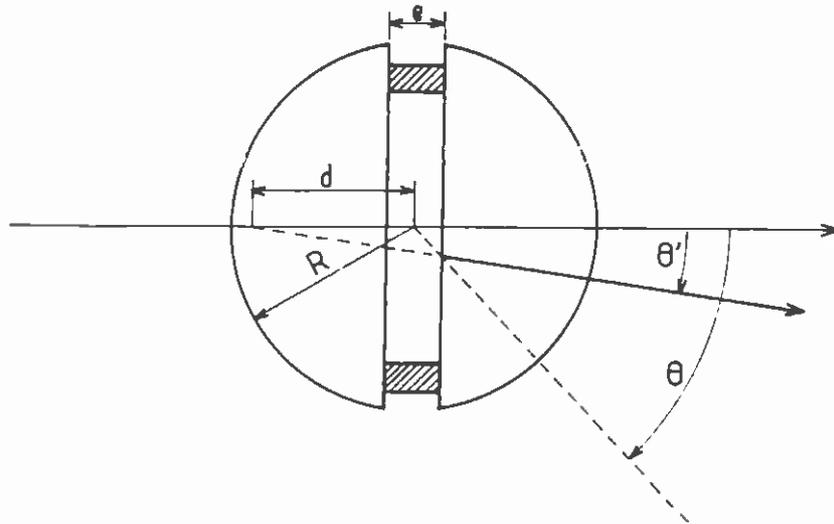


Figure III.5 : Schéma de principe pour la correction de l'angle de diffusion après réfraction sur le dioptré plan.

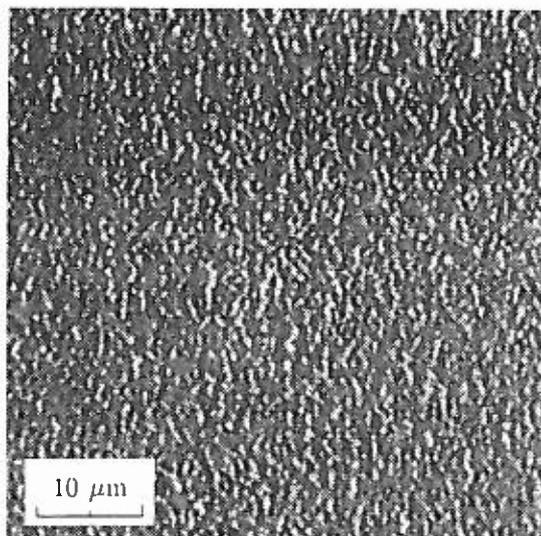


Figure III.6 : Cliché en microscopie d'une phase fluide étudiée par diffusion de la lumière dans le montage présenté sur la figure III.4. $\Phi = 20\%$, $e = 30 \mu\text{m}$, $\sigma = 0,7 \mu\text{m}$.

Chacun des échantillons est étudié pour différentes valeurs des paramètres exprimés précédemment : C , C_s , soit la concentration en tensio-actif et la concentration en sel.

Pour chaque échantillon de fraction volumique $\Phi \sim 20\%$, on note C_1^* , C_2^* , C_3^* les concentrations en tensio-actif qui permettent d'approcher la transition fluide-solide sans la déclencher, soit :

$$C_1^* = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$C_2^* = 0,042 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$C_3^* = 0,055 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

On note, d'autre part, $C_{s,m}$ la concentration maximale de sel que l'on peut introduire pour étendre le domaine fluide, indépendamment de la nature de l'échantillon :

$$C_{s,m} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Sont alors réalisés les échantillons dans le tableau ci-dessous :

	Φ	$C \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$C_s \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	
$\sigma_1 = 0,93 \mu\text{m}$	20 %	$C = C_{mc}$	$C_s = 0$	1a
		$C = C_1^*$	$C_s = 0$	1b
		$C = C_1^*$	$C_s = C_{s,m}$	1c
$\sigma_2 = 0,6 \mu\text{m}$	17 %	$C = C_{mc}$	$C_s = 0$	2a
		$C = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$C_s = 0$	2b
		$C = 0,032 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$C_s = 0$	2c
		$C = C_2^*$	$C_s = 0$	2d
		$C = C_2^*$	$C_s = C_{s,m}$	2e
$\sigma_3 = 0,46 \mu\text{m}$	17 %	$C = C_{mc}$	$C_s = 0$	3a
		$C = 0,035 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$C_s = 0$	3b
		$C = C_3^*$	$C_s = 0$	3c
		$C = C_3^*$	$C_s = C_{s,m}$	3d

Tableau I

Pour améliorer la précision sur la valeur C , chaque échantillon est préalablement redispersé dans l'eau pure, puis centrifugé ; ainsi on prélève une phase centrifugée très dense appauvrie en tensio-actif. Celle-ci est ensuite de nouveau redispersée dans de l'eau pure pour atteindre la fraction volumique voulue. Puis est ajoutée pour finir une quantité de tensio-actif ou de sel sous forme solide, afin d'atteindre les concentrations requises pour les expériences.

Chaque préparation est placée dans le montage précédent, et pour chacune d'elle on peut obtenir la courbe $I(q)$ où q est le vecteur d'onde de diffusion défini précédemment ; les mesures sont effectuées entre 10° et 60° . En dessous de 10° , la diffusion du dioptre n'est plus négligeable, et au-delà de 60° , la lumière diffusée par l'échantillon devient extrêmement faible. Ceci est une conséquence du facteur de forme qui tend très vite vers zéro au-delà d'un angle θ de l'ordre de 40° selon la valeur de σ .

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.7, III.8 et III.9 relatives à chaque échantillon. Chaque figure comporte trois graphes où apparaît l'influence des variables C et C_s . Le graphe de gauche traduit l'effet de la concentration en tensio-actif si $C_s = 0$, le graphe de droite traduit l'effet de la variable C_s lorsque $C = C^*$; le graphe du milieu montre l'effet conjugué des variables $C = C^*$ et $C_s = C_{s,m}$ comparé à $C = C_{mc}$ et $C_s = 0$. Le vecteur d'onde est exprimé en μm^{-1} et l'intensité est portée en unités arbitraires comprises entre 0 et 300.

Quelques commentaires ressortent de ces résultats : l'effet de la concentration en tensio-actif se manifeste par un changement considérable sur la forme de $I(q)$ (cf. fig. III.7. 3a, 3c). En effet, on passe généralement d'une courbe possédant un maximum à une courbe toujours décroissante. De plus, pour $\theta = 10^\circ$, soit $q = 2,5 \mu\text{m}^{-1}$, l'intensité diffusée croît au moins d'un facteur deux entre la situation où $C = C_{mc}$ et $C = C^*$. Une telle évolution est tout à fait caractéristique d'un système qui devient de plus en plus attractif, ce qui se traduit par une compressibilité de plus en plus grande. Ceci explique l'augmentation considérable de l'intensité de la lumière diffusée aux petits vecteurs d'onde. L'effet de la concentration en sel se manifeste aussi de manière cohérente : en effet, le régime très attractif lié à $C = C^*$ s'atténue fortement lorsqu'en plus $C_s = C_{s,m}$, ce qui explique l'extension de la phase fluide (fig. II.12).

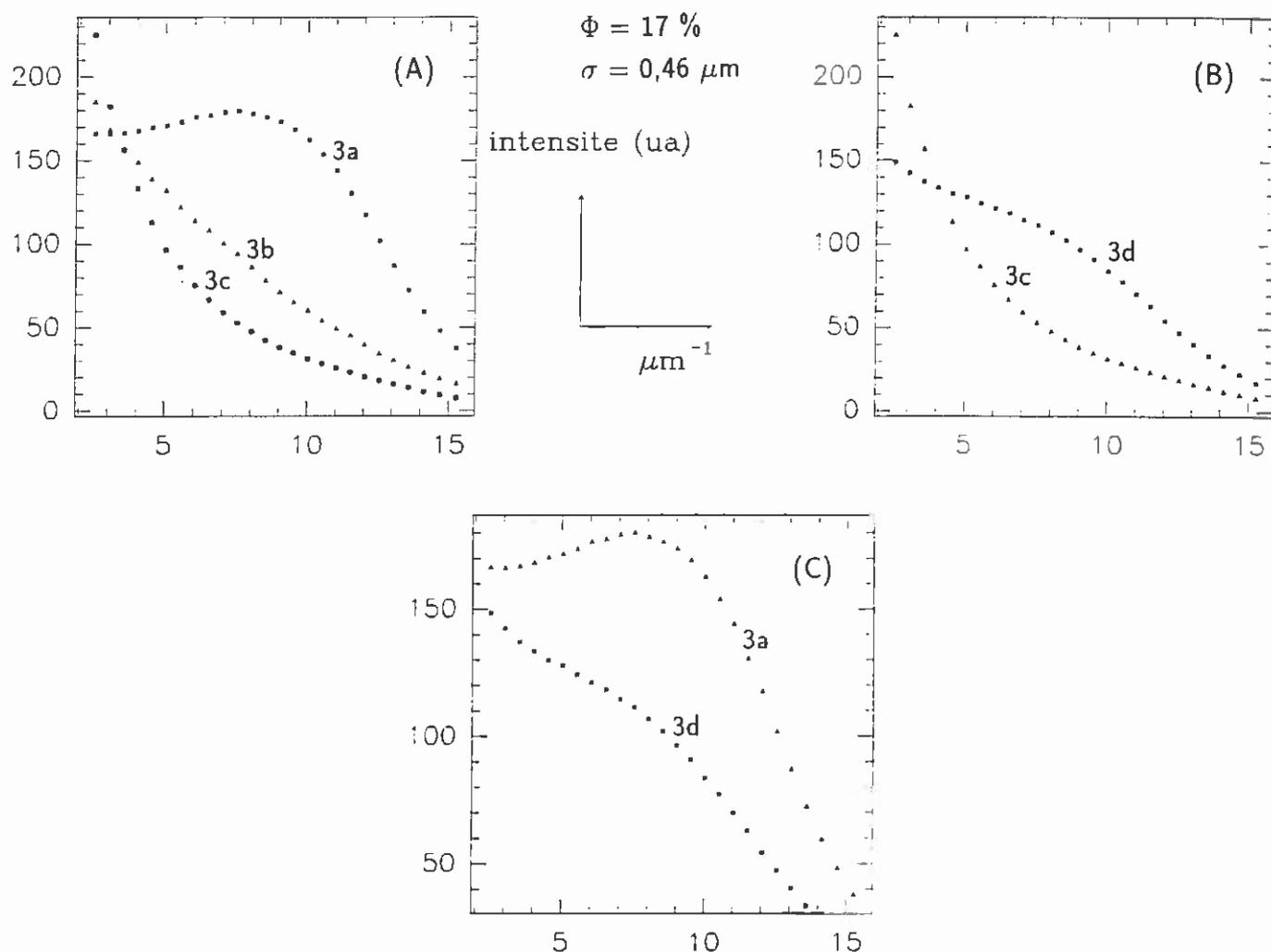


Figure III.7 : Résultats des expériences de diffusion obtenus pour l'échantillon n° 3, $\sigma_3 = 0,46 \mu\text{m}$, $\Phi = 17\%$, dans les situations suivantes :

(A) intensité VV en fonction du vecteur d'onde exprimé en microns⁻¹ pour trois valeurs typiques de la concentration en tensioactif, lorsque $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$
 (3a) : $C = C_{mc}$; (3b) : $C = 0,035 \text{ mol.l}^{-1}$; (3c) : $C = C_3^* = 0,055 \text{ mol.l}^{-1}$.

(B) intensité VV en fonction du vecteur d'onde pour deux valeurs typiques de la concentration en sel lorsque $C = C_3^* = 0,055 \text{ mol.l}^{-1}$.
 (3d) : $C_s = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, (3c) : $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$.

(C) intensité VV en fonction du vecteur d'onde lorsque (3a) : $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$; $C = C_{mc}$;
 (3d) : $C_s = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$; $C = C_3^* = 0,055 \text{ mol.l}^{-1}$.

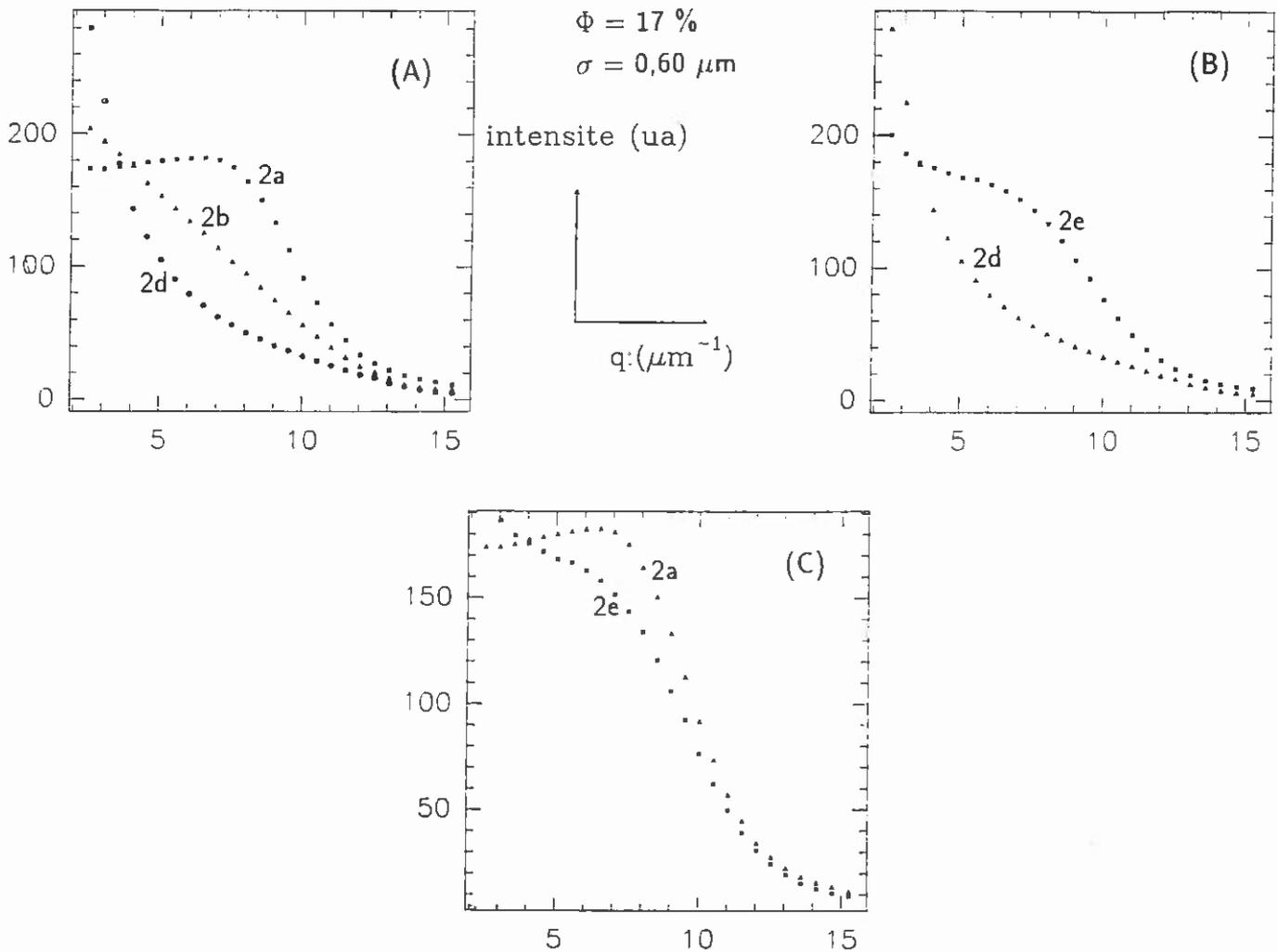


Figure III.8 : Résultats des expériences de diffusion obtenus pour l'échantillon n° 2, $\sigma_2 = 0,6 \mu m$, $\Phi = 17\%$, dans les situations suivantes :

(A) intensité VV en fonction du vecteur d'onde exprimé en microns⁻¹ pour trois valeurs typiques de la concentration en tensioactif lorsque $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$.
 (2a) : $C = C_{mc}$; (2b) : $C = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$; (2d) : $C = C_2^* = 0,042 \text{ mol.l}^{-1}$;

(B) intensité VV en fonction du vecteur d'onde pour deux valeurs typiques de la concentration en sel lorsque $C = C_2^* = 0,042 \text{ mol.l}^{-1}$.
 (2e) : $C_s = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$; (2d) : $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$;

(C) intensité VV en fonction du vecteur d'onde lorsque (2a) : $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$; $C = C_{mc}$;
 (2e) : $C_s = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$; $C = C_2^* = 0,042 \text{ mol.l}^{-1}$.

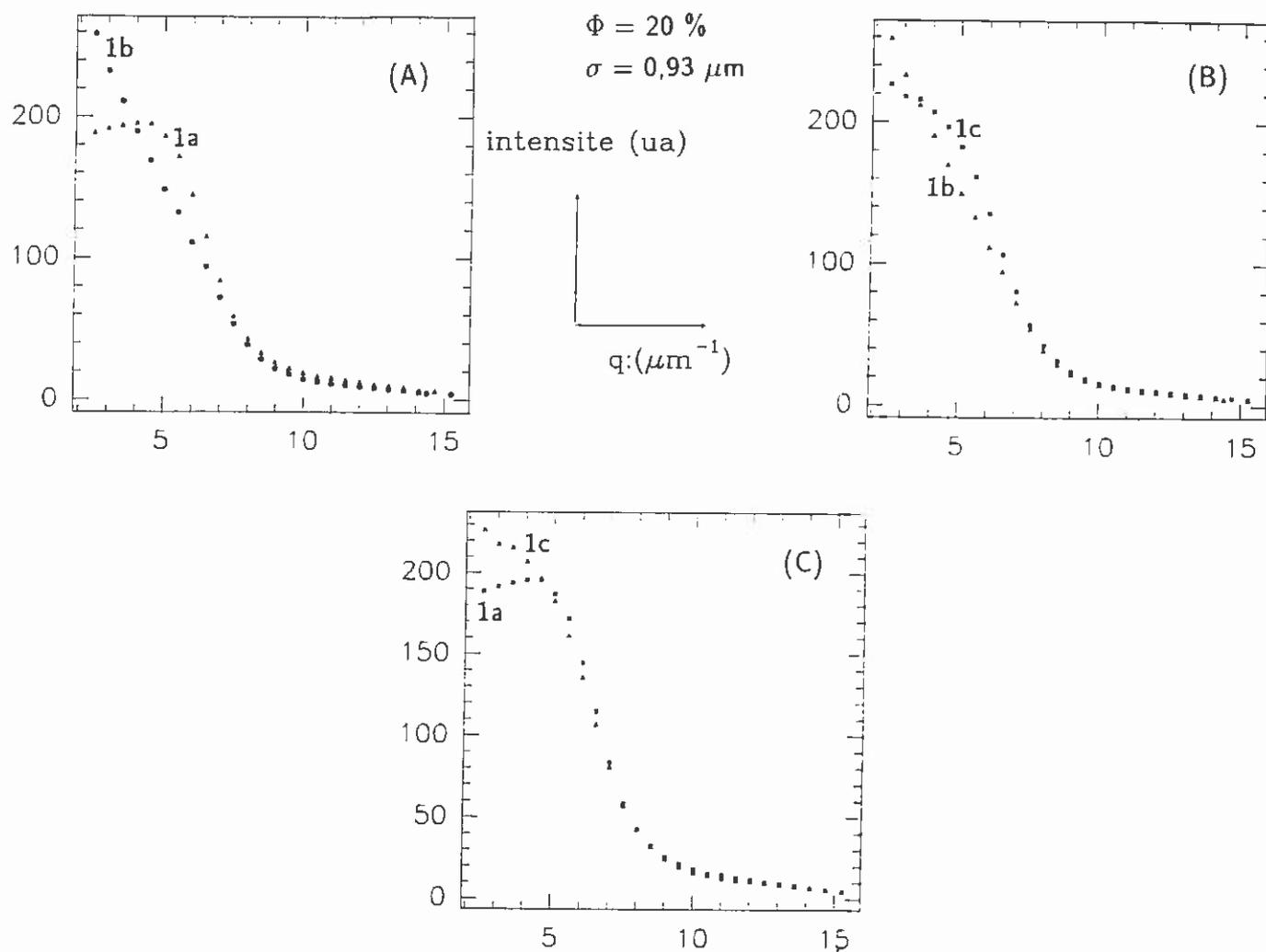


Figure III.9 : Résultats des expériences de diffusion obtenus pour l'échantillon n°1, $\sigma_1 = 0,93 \mu\text{m}$, $\Phi = 20\%$, dans les situations suivantes :

(A) intensité VV en fonction du vecteur d'onde exprimé en microns⁻¹ pour deux valeurs typiques de la concentration en tensioactif lorsque $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$.
(1a) : $C = C_{mc}$; (1b) : $C = C_1^* = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$;

(B) intensité VV en fonction du vecteur d'onde pour deux valeurs typiques de la concentration en sel lorsque $C = C_1^* = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$.
(1c) : $C_s = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$; (1b) : $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$;

(C) intensité VV en fonction du vecteur d'onde lorsque (1a) : $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$, $C = C_{mc}$;
(1c) : $C = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, $C = C_1^* = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$.

On peut ainsi conclure que, qualitativement, les tendances suggérées par les diagrammes de phases ressortent sans équivoque : le tensio-actif rend le système de plus en plus attractif jusqu'à la transition, le sel diminue cette attraction et repousse ainsi la transition fluide-solide.

III.3 Interprétations théoriques des intensités diffusées

III.3.1 Méthode d'analyse et justification

Les expériences précédentes conduisent à des courbes $I(q)$ en unités arbitraires. Cependant les conditions expérimentales ont été établies de telle sorte (fraction volumique relativement élevée) que, selon les valeurs de C ou C_s , à la fois la pente et la courbure des courbes $I(q)$ soient totalement modifiées. Ainsi on peut imaginer de paramétrer les courbes expérimentales à partir d'une fonction $I(q)$ théorique qui s'exprime par :

$$I(q)_{th} = \beta P(q) S(q)$$

où β est un paramètre d'ajustement d'échelle et $S(q)$ le bon facteur de structure capable de reproduire à la fois les pentes et les courbures des fonctions expérimentales. Les paramètres Φ et σ sont déterminés par ailleurs et $S(q)$ ne fait donc intervenir que la fonction à déterminer $\beta u(r)$. Comme il a été mentionné dans la première partie, l'équation intégrale pour calculer $S(q)$ peut être choisie telle que la solution soit analytique, car les différences produites par les solutions apparaissent seulement pour q petit. Une solution analytique est naturellement nécessaire pour réaliser le paramétrage des courbes et l'on retient la solution obtenue par SHARMA et al. La question qui s'impose alors est la suivante : est-ce raisonnable d'imposer une forme pour $\beta u(r)$ de type puits carré (fig. III.10) associé à un potentiel sphère dure ?

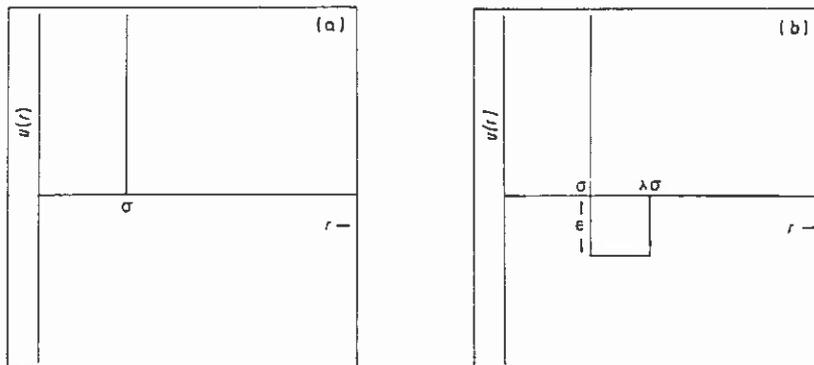


Figure III.10 : Potentiel puits carré associé au potentiel sphère dure. Deux paramètres, λ , ϵ , caractérisent ce potentiel. ϵ : profondeur et $\lambda\sigma$: portée du potentiel puits carré.

Cette question peut s'exprimer en d'autres termes : jusqu'à quel point le facteur de structure est-il sensible à la nature du potentiel d'interaction ? Le problème est donc de savoir s'il est possible de reformuler en terme de puits carré une interaction de forme différente sans introduire d'erreur systématique dans l'interprétation des mesures expérimentales.

A cette question il est possible de répondre de la manière suivante : supposons deux formes différentes de potentiels,

$$\begin{aligned} u_1(r) &: \text{puits carré + sphère dure} && \text{(fig. III.10)} \\ u_2(r) &: \text{déplétion + sphère dure} && \text{équation(I.2.6.)} \end{aligned}$$

Ces deux potentiels sont caractérisés séparément par deux paramètres :

$$\begin{aligned} \lambda, \epsilon & \quad \text{pour le potentiel } u_1(r) \\ n_3, \frac{\sigma_3}{\sigma} & \quad \text{pour le potentiel } u_2(r) \end{aligned}$$

Si les paramètres sont choisis tel que :

$$\int_{\sigma}^{\infty} \left(e^{-\beta u_1(r)} - 1 \right) r^2 dr = \int_{\sigma}^{\infty} \left(e^{-\beta u_2(r)} - 1 \right) r^2 dr$$

Alors ceci impose que les seconds coefficients du viriel, calculés à partir des deux potentiels, soient identiques, soit l'équivalence, au deuxième ordre, du développement de l'énergie libre associée aux deux potentiels.

La figure III.11 montre les résultats obtenus à partir de la résolution numérique de l'équation *HNC*, pour trois fractions volumiques différentes : 1% , 5% , 10% et $\beta\epsilon = -3$, $\lambda\sigma = 100 \text{ \AA}$. Il apparaît clairement que la forme du potentiel ne se manifeste que pour q petit, donc au deuxième ordre, seule la compressibilité peut être affectée notablement par la forme du potentiel. Ces résultats permettent de conclure que la solution analytique retenue est légitime, sachant que l'expérience délaisse les mesures aux petits angles ; en effet $q_{min} = 2,5 \mu m^{-1}$ et la valeur minimale accessible en qR est $\sim 1,5$.

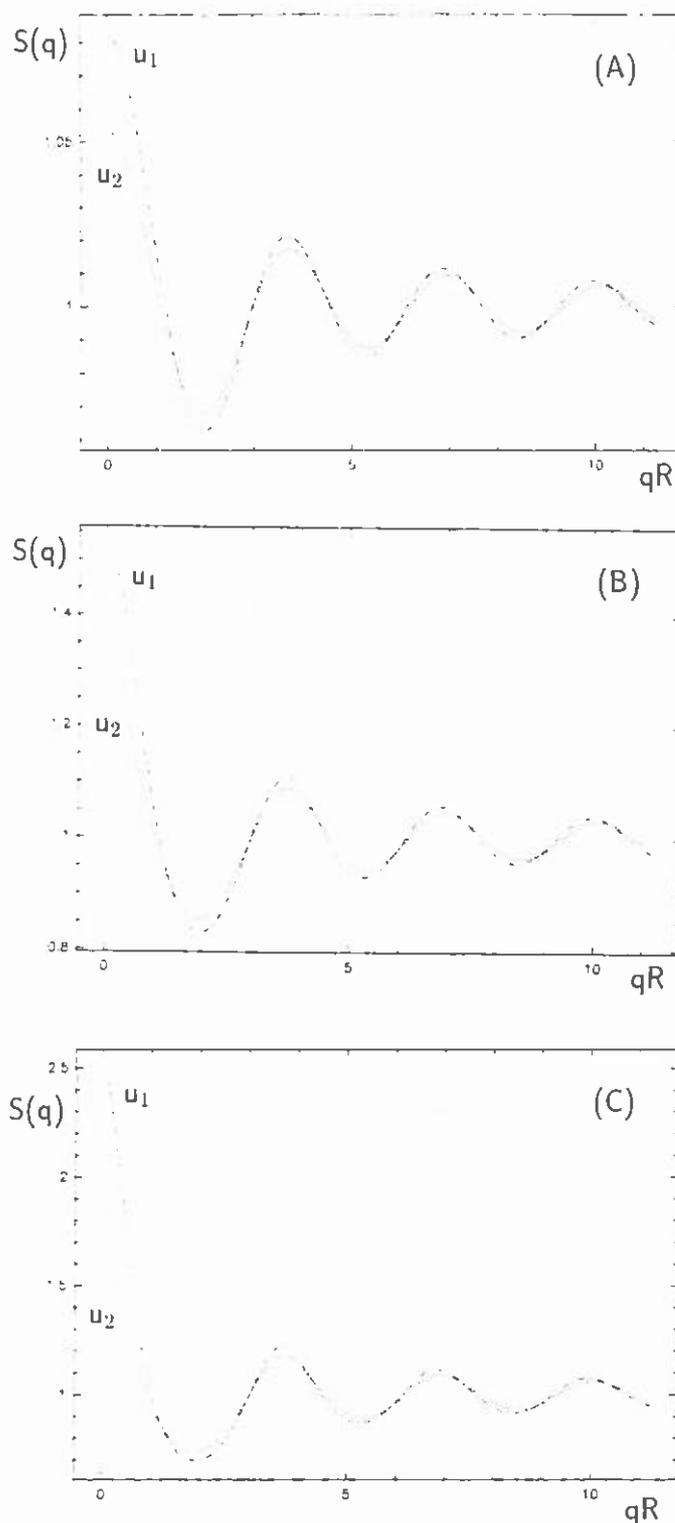


Figure III.11 : Résolution numérique de l'équation HNC afin de calculer le facteur de structure pour deux formes d'interaction différentes : puits carré (u_1) et déplétion (u_2) dans l'hypothèse où les potentiels conduisent au même second coefficient du viriel. $\beta\varepsilon = -3$, $\lambda\sigma = 100 \text{ \AA}$, $\sigma = 0.3 \text{ : } \mu\text{m}$. (a) : $\Phi = 1\%$, (b) : $\Phi = 5\%$, (c) : $\Phi = 10\%$. Ces calculs montrent les résultats suivants :

Si $\Phi \rightarrow 0$, la compressibilité est inchangée quelle que soit la forme du potentiel ; ceci justifie encore la méthode de dilution.

Si Φ augmente ($\Phi = 10\%$), la compressibilité est largement modifiée par la nature du potentiel. Par contre, pour $qR > 1$, la nature du potentiel ne se manifeste plus. On peut ainsi formuler l'interaction avec un potentiel différent si $S(q)$ est mesuré pour $qR > 1$, même pour des fractions volumiques élevées.

Les deux calculs menés au cours du premier et du troisième chapitre vont finalement dans le même sens. A la fois la nature de l'approximation et la nature potentielle ne se manifestent que pour $q \rightarrow 0$, lorsque la fraction volumique augmente. La démarche expérimentale et la méthode d'analyse adoptent en conséquence un compromis : observer la diffusion d'un système de fraction volumique relativement élevée, mais sans approcher les valeurs trop faibles de qR . Ainsi est rendue possible une analyse fiable des résultats dans une zone de vecteur d'onde contenant les informations recherchées.

III.3.2 Caractérisation des interactions

Le paramétrage des courbes expérimentales est destiné à mettre en évidence la relation qui existe entre le paramètre ϵ et les variables concentrations en tensio-actif et en sel. Cependant, il n'est pas envisageable de déterminer à la fois les deux paramètres ϵ et λ , car plusieurs couples de paramètres (ϵ, λ) peuvent produire un facteur de structure sensiblement identique pour des valeurs du vecteur d'onde pas trop proche de zéro. Ainsi on est amené à fixer la valeur de λ , conformément à une hypothèse sur le mécanisme microscopique de l'interaction, en s'assurant par la suite que ce mécanisme est confirmé.

Le mécanisme intuitif, susceptible de produire une attraction, découle de la remarque suivante : le tensio-actif en excès dans la phase aqueuse se structure en micelles lorsque sa concentration dépasse la C_{mc} ; ces micelles sont non adsorbantes vis-à-vis des gouttelettes d'huile, puisque les surfaces sont chargées négativement dans les deux cas. Ainsi toutes les conditions sont réunies pour produire un effet de déplétion responsable de l'attraction induite par le tensioactif. Un tel mécanisme a été évoqué très récemment (ARONSON, 1989) pour expliquer la vitesse de crémage des émulsions en fonction de la quantité de tensioactif en excès.

Cette attraction peut être modélisée par une équation du type :

$$u_d(r) = -\frac{4}{3} \pi n_3 kT \bar{\sigma}^3 \left(1 - \frac{3}{4} \frac{r}{\bar{\sigma}} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{\bar{\sigma}} \right)^3 \right) \quad (I.2.6)$$

issue de considérations développées dans la première partie (VRIJ, 1976). On rappelle que cette équation suppose un comportement gaz parfait des micelles, ce qui peut sembler raisonnable dans la mesure où leur fraction volumique, notée Φ_3 , reste toujours de l'ordre de 1 à 3% . La figure III.12 donne une vue schématique d'une micelle de tensio-actif de SDS.

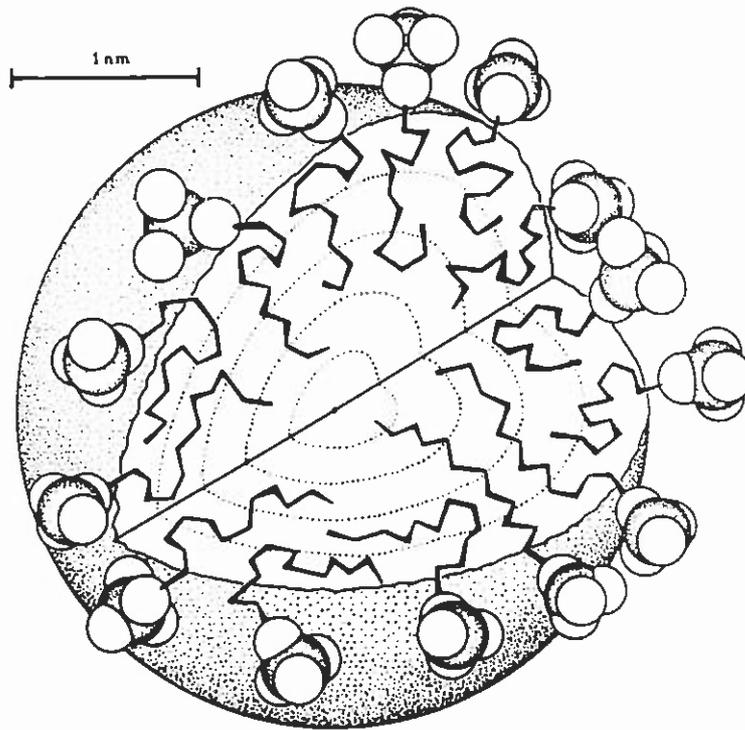


Figure III.12 : Schéma idéalisé d'une micelle sphérique de tensioactif (SDS). Le diamètre extérieur est voisin de 40 Å. Le nombre d'agrégation est voisin de 70.

Le nombre d'agrégation est voisin de 70, le diamètre moyen est de l'ordre de 40 Å. La micelle demeure globalement chargée et possède une sphère d'hydratation induite par les têtes polaires chargées que l'on peut estimer à quelques angströms.

L'équation (I.2.6) permet de calculer l'énergie de contact u_{dc} :

$$\beta u_{dc} = \beta u_d(\sigma) = -\frac{\pi}{6} n_3 \alpha^3 \left(1 - \frac{3}{2\lambda} + \frac{1}{2\lambda^3} \right)$$

avec :

$$\alpha = \lambda \sigma = \sigma + \sigma_3 = \sigma \left(1 + \frac{\sigma_3}{\sigma} \right) = \sigma (1 + x)$$

où x est une quantité définie par $\frac{\sigma_3}{\sigma}$.

L'équation précédente peut ainsi s'exprimer en fonction de la variable x :

$$\beta u_{dc} = -\frac{\pi}{6} n_3 \sigma^3 (1 + x)^3 \left(1 - \frac{3}{2(1+x)} + \frac{1}{2(1+x)^3} \right)$$

En remarquant que la situation physique que nous décrivons se caractérise par $x \ll 1$, contrairement au cas des polymères, alors il est légitime de développer l'équation

précédente au voisinage de x petit. En négligeant les termes d'ordre 3 en x , on obtient l'expression suivante :

$$\beta u_{dc} = -\frac{\pi}{4} n_3 \sigma^3 x^2$$

soit :

$$\beta u_{dc} = -\frac{\pi}{4} n_3 \sigma_3^2 \sigma \quad (III.3.1)$$

On remarque donc que dans cette limite parfaitement justifiée, $x \sim 10^{-2}$, le potentiel de contact est simplement proportionnel à n_3 , σ_3^2 et σ . L'équation III.3.1 peut s'exprimer en fonction de Φ_3 sous la forme :

$$\beta u_{dc} = -\frac{3}{2} \Phi_3 \sigma \frac{\sigma_m^2}{\sigma_0^3} \quad (III.3.2)$$

avec $\Phi_3 = \frac{\pi}{6} n_3 \sigma_0^3$

et $\sigma_0 =$ diamètre exact des micelles.

σ_m correspond au diamètre effectif coeur dur des micelles responsable du volume exclu, et donc de l'interaction. σ_m doit en toute rigueur tenir compte des couches d'hydratation, mais aussi des répulsions électrostatiques qui éloignent le coeur dur selon la valeur de $1/\chi$. On peut donc supposer que si la micelle a un diamètre exact voisin de 40 \AA , le diamètre effectif σ_m responsable à la fois de la portée du potentiel et de la valeur de u_{dc} , se situe autour d'une valeur plus grande que σ_0 . Si toutefois on considère que $\sigma_m = \sigma_0$, alors βu_{dc} prend la forme très simple :

$$\beta u_{dc} = -\frac{3}{2} \Phi_3 \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (III.3.3)$$

On peut par ailleurs exprimer Φ_3 à partir de C par la relation suivante :

$$\Phi_3 = \frac{\pi}{6} \frac{\sigma_0^3}{\nu} \mathcal{N} 10^3 (C - C_{mc}) \quad (III.3.4)$$

où ν est le nombre d'agrégation et \mathcal{N} le nombre d'avogadro. C et C_{mc} sont alors exprimés en mol.l^{-1} , ou encore sous la forme :

$$\Phi_3 = 10^{-3} \frac{M}{d} (C - C_{mc}) \quad (III.3.5)$$

où M et d sont la masse molaire et la masse volumique à l'état solide du tensio-actif.

Ces deux dernières équations sont équivalentes si $\sigma_0 = 40 \text{ \AA}$ et $\nu = 70$, valeurs communément admises pour le tensioactif en question (MISSEL, 1982).

Ces considérations amènent à conclure que la portée du potentiel puits carré peut être fixée constante, car elle est fixée par la taille effective des micelles que l'on suppose quasiment constante quelle que soit la valeur de Φ_3 . Ainsi, le paramètre λ est imposé tel que :

$$\sigma(\lambda - 1) = 70 \text{ \AA}$$

quelle que soit la valeur de σ .

Les figures III.13 et III.14 montrent quelques exemples de paramétrage par cette méthode, où seul le paramètre ε intervient pour être ajusté. Le paramètre d'échelle β est sans intérêt. Pour illustrer l'efficacité de la méthode, les deux tailles extrêmes ont été retenues et les trois situations suivantes sont présentées sur chaque figure :

- $C = C_{mc}$, $C_s = 0$ (haut, G)
- $C = C^*$, $C_s = 0$ (haut, D)
- $C = C^*$, $C_s = C_{s,m}$ (milieu).

Il est clair que les variables C et C_s agissent sur le système dispersé en modifiant le potentiel de paire. Les résultats obtenus sont rassemblés en partie dans le tableau ci-dessous et sont commentés.

	σ_1	σ_2	σ_3
$C = C_{mc}$ $C_s = 0$	2,8 1a	1,9 2a	1,1 3a
$C = C^*$ $C_s = 0$	4,18 1b	4,24 2d	3,95 3c
$C = C^*$ $C_s = C_{s,m}$	3,4 1c	3,0 2c	2,77 3d

Valeurs de $|\beta\varepsilon|$ $\sigma(\lambda-1)=70 \text{ \AA}$

Tableau II

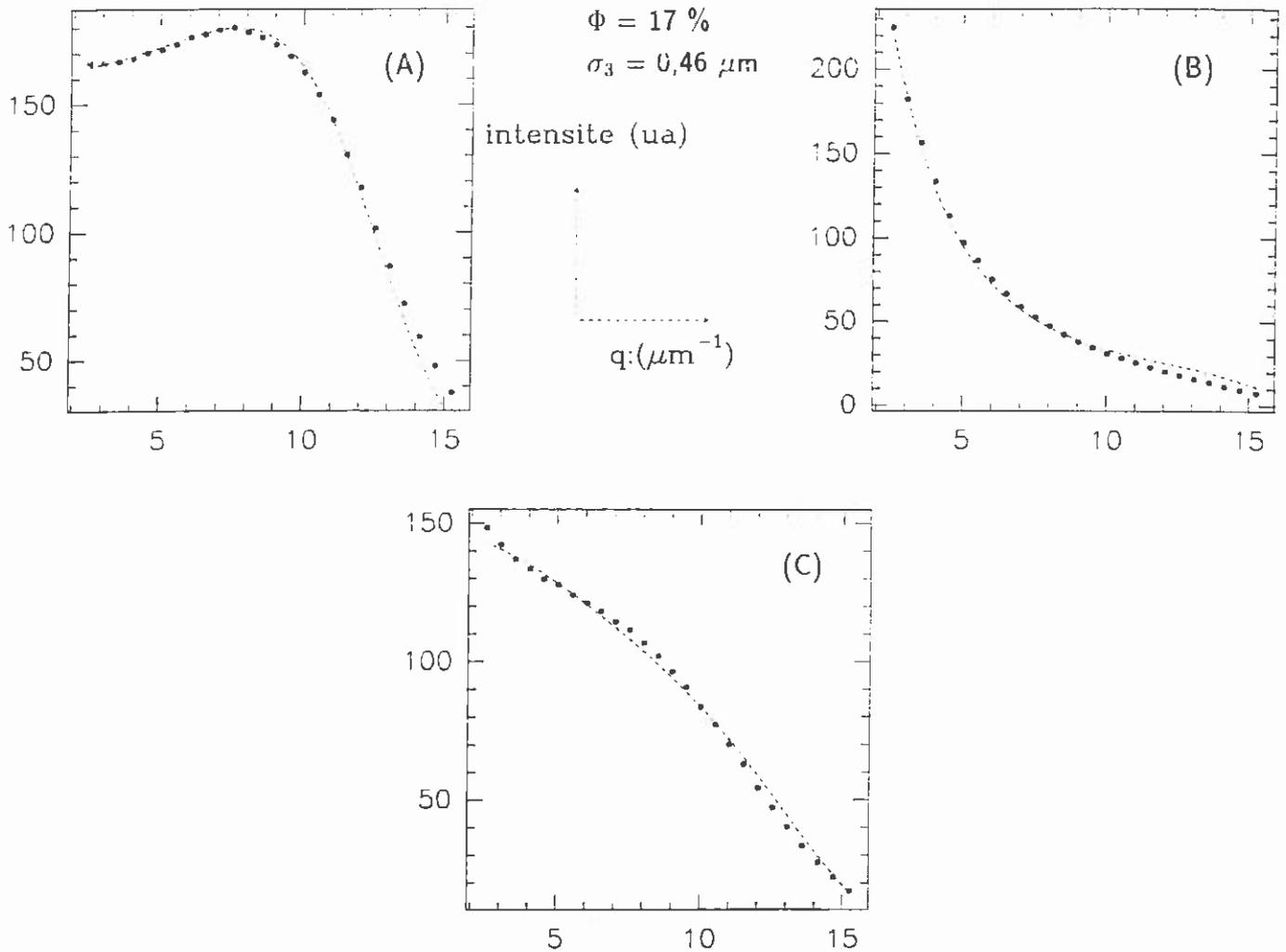


Figure III.13 : Exemple de paramétrage des courbes de diffusion par le modèle théorique développé. Seul le paramètre ε intervient pour réaliser le paramétrage. La portée du potentiel est fixée dans tous les cas à 70 \AA , soit $\lambda\sigma = 70 \text{ \AA}$, $\sigma = 0,46 \mu\text{m}$, $\Phi = 17\%$.

(A) $C = C_{mc}$, $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$, $\beta\varepsilon = -1,1$;

(B) $C = C_3^* = 0,055 \text{ mol.l}^{-1}$, $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$, $\beta\varepsilon = -3,95$;

(C) $C = C_3^* = 0,055 \text{ mol.l}^{-1}$, $C_s = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, $\beta\varepsilon = -2,77$.

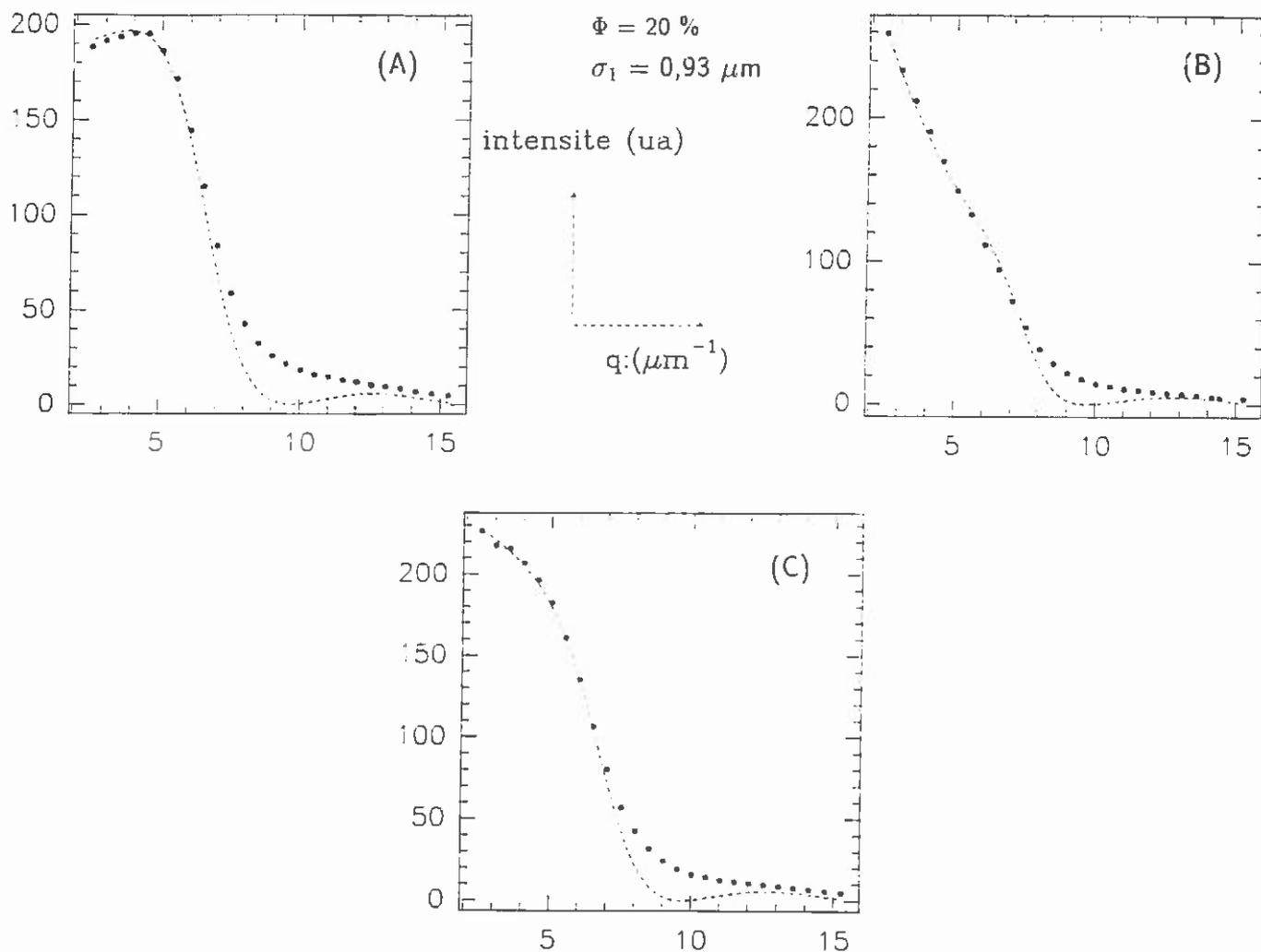


Figure III.14 : Exemples de paramétrage des courbes de diffusion par le modèle théorique développé. Seul le paramètre ϵ intervient pour réaliser le paramétrage. La portée du potentiel est fixée dans tous les cas à 70 \AA , soit $\lambda\sigma = 70 \text{ \AA}$, $\sigma_1 = 0,93 \mu\text{m}$, $\Phi = 20\%$.

(A) $C = C_{mc}$, $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$, $\beta\epsilon = -2,8$

(B) $C = C_1^* = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$, $C_s = 0 \text{ mol.l}^{-1}$, $\beta\epsilon = -4,18$

(C) $C = C_1^* = 0,025 \text{ mole.l}^{-1}$, $C_s = 0,2 \text{ mole.l}^{-1}$, $\beta\epsilon = -3,4$.

On note que pour une valeur voisine de $10 \mu\text{m}^{-1}$ le facteur de forme s'annule. L'expérience ne reproduit pas cette annulation de l'intensité ; on peut évoquer, pour expliquer cette déviation, une faible polydispersité ou la présence de quelques poussières dans l'échantillon.

La première ligne du tableau montre qu'en absence de tensio-actif structuré en micelles, il subsiste une attraction résiduelle qui est d'autant plus grande que le diamètre σ est grand. En effet, on note :

$$\beta\varepsilon = -1,1 \text{ pour } \sigma_3 = 0,46 \mu m$$

$$\beta\varepsilon = -2,8 \text{ pour } \sigma_1 = 0,93 \mu m.$$

On peut penser que cette interaction, en absence de micelles, est de type Van der Waals, comme le suggèrent l'accroissement de $|\beta\varepsilon|$ en fonction de σ , et l'ordre de grandeur de cette interaction qui peut être calculée selon l'équation 1.2.3 si l'on suppose $D \simeq 2/\chi$ (χ^{-1} est la longueur de Debye) avec $A = \frac{kT}{2}$. Il est raisonnable en effet de supposer que la distance d'approche D est conditionnée par les répulsions électrostatiques exprimées par la longueur de Debye que l'on peut estimer à environ 50 Å conformément aux concentrations en tensioactif ionique mises en jeu (eq. (1.2.1)).

La deuxième ligne du tableau indique que la transition fluide-solide apparaît pour une valeur de $|\beta\varepsilon|$ de l'ordre de $4 kT$ quelle que soit la taille des gouttelettes. La valeur de l'énergie d'interaction à l'approche de la transition autorise à penser qu'un équilibre thermodynamique puisse s'établir. D'autre part, de la valeur de $\beta\varepsilon$ mesurée, on peut estimer la valeur du second coefficient du viriel qui est mis en jeu lors de la transition de phases fluide-solide. A partir de l'équation 1.1.21, on peut déduire que $\frac{B_2}{v}$ est voisin de zéro ou faiblement négatif quelle que soit la valeur de σ . Ceci signifie que l'interaction attractive compense au mieux la partie sphère dure.

Enfin, la troisième ligne du tableau montre comment le sel ajouté, lorsque $C = C^*$, diminue l'interaction attractive. L'effet est d'autant plus important que la taille des gouttelettes est petite : d'une valeur proche de $4 kT$ pour $C = C^*$, une même quantité de sel conduit à une valeur $|\beta\varepsilon|$ de $3,4 kT$ à $2,77 kT$. Ce résultat est cohérent avec le diagramme de phases qui indique que la transition fluide-solide est d'autant plus éloignée que la taille des particules est petite lorsque $C_s = C_{s,m}$.

A partir des résultats obtenus sur l'échantillon (2), $\sigma = 0,6 \mu m$, il est possible de construire la courbe expérimentale $|\beta\varepsilon|$ en fonction de Φ_3 . Le résultat est présenté sur la figure III.15 ; Φ_3 est calculé à partir de la valeur expérimentale de C et de l'équation (III.3.4).

Sur le même graphe est portée la forme théorique de $|\beta u_{dc}(\Phi_3)|$ issue de l'équation (III.3.3) en prenant pour simplifier $\sigma_m = \sigma_0$. A la valeur de la fonction $|\beta u_{dc}(\Phi_3)|$ est

ajoutée une quantité constante δ qui tient compte de l'attraction résiduelle existant pour $\Phi_3 = 0$. La pente d'une telle fonction donnée par $\frac{3}{2} \frac{\sigma}{\sigma_0}$ avec $\sigma_0 = 40 \text{ \AA}$ et $\sigma = 0,6 \mu m$ convient pour décrire l'évolution du comportement expérimental. N'oublions pas que cette confrontation ne fait appel à aucun paramètre non mesurable, et qu'expérience et théorie se superposent.

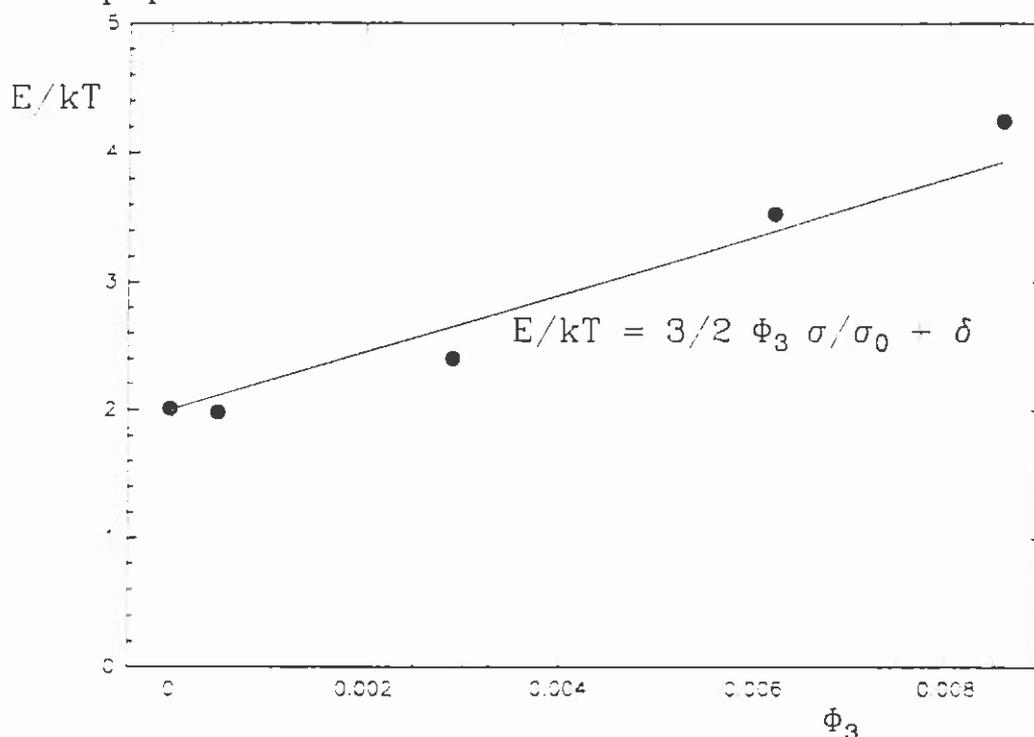


Figure III.15 : Superposition des résultats expérimentaux (•) à la prédiction théorique (trait plein). La pente de la droite théorique n'est pas un paramètre ajustable ; δ représente la valeur expérimentale de l'interaction lorsque $\Phi_3 = 0$.

Ainsi apparaît un argument très convaincant pour attribuer l'interaction attractive à un mécanisme de déplétion par les micelles de tensio-actif.

L'équation (III.3.3) peut aussi interpréter l'effet de sel, car il est bien établi que la taille des micelles augmente avec la concentration en sel tout en se déformant pour devenir de forme oblate (HAYASHI, 1980) ; ainsi le rapport $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ diminue comme le potentiel de contact proportionnel à $\Phi_3 \sigma / \sigma_0$, à Φ_3 constant.

Nous rappelons en guise de conclusion les résultats essentiels de cette étude :

- en absence de micelles de tensioactif il subsiste une interaction attractive. Celle-ci augmente avec le diamètre des particules. Il est vraisemblable que cette attraction soit

de type Van der Waals sachant que pour un tel système la constante de Hamaker est de l'ordre de kT ;

- la présence de tensioactif en excès structuré en micelles induit un potentiel d'interaction attractif. Cette attraction peut être modélisée par un mécanisme de déplétion, où les micelles de tensioactif peuvent être assimilées à un gaz parfait ;

- la transition de phases fluide-solide intervient pour une valeur mesurée de l'interaction proche de $4 kT$ lorsque la portée du potentiel puits carré est fixée à 70 \AA quelle que soit la valeur de σ ;

- un tel potentiel d'interaction à l'approche de la transition conduit à des valeurs du second coefficient du viriel $\frac{B_2}{v}$ qui sont de type sphère dure ou proche de zéro ;

- l'addition de chlorure de sodium conduit à diminuer l'attraction induite par le tensioactif, ce résultat peut être interprété par un effet d'accroissement de la taille des micelles rendant le potentiel de déplétion moins attractif.

Ainsi s'achève l'étude de la phase fluide, avec l'obtention des informations essentielles sur les interactions qui gouvernent son comportement jusqu'à la transition vers la phase ordonnée.

Etude de la transition de phases fluide-solide

Cette dernière partie tente d'établir une certaine logique entre les interactions précédemment investies et la transition de phases. Une étude expérimentale préliminaire confirme la nature cristalline de la phase dense qui s'organise en réseau cubique faces centrées. Ainsi est envisagée une description théorique de l'équilibre fluide-solide qui permet ensuite de justifier aisément la méthode de purification.

IV.1 Démonstration expérimentale de la nature cristalline de la phase solide

IV.1.1 Arguments qualitatifs

Dès que la purification de l'émulsion arrive à terme, les cristaux qui décantent manifestent des irisations sur les bords du tube lorsqu'on éclaire en lumière blanche. Ainsi la phase solide, placée entre deux lames distantes d'une vingtaine de microns, exhibe successivement les couleurs du spectre visible selon l'angle d'observation. Ces observations suggèrent vivement un phénomène de diffraction par l'échantillon, caractéristique d'un ordre solide. Ceci est confirmé en lumière monochromatique ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$) comme l'illustre la figure IV.1, où apparaît l'intersection d'un cône de diffraction avec un plan. Ce comportement est caractéristique d'une poudre cristalline : il reproduit pour une longueur d'onde, beaucoup plus grande, le même anneau de diffraction que celui observé avec une chambre Debye-Sherrer contenant des cristaux atomiques ou moléculaires, éclairés par des rayons X. Cette simple expérience permet d'observer deux raies de diffraction en interceptant les deux cônes coaxiaux par un plan horizontal, comme en témoigne la figure IV.2. Sur cette photo apparaissent, outre la trace du faisceau incident, deux raies attribuables à deux réflexions cristallines différentes. Ce résultat permet d'envisager une étude précise de ces deux réflexions, afin de déduire les propriétés cristallographiques.

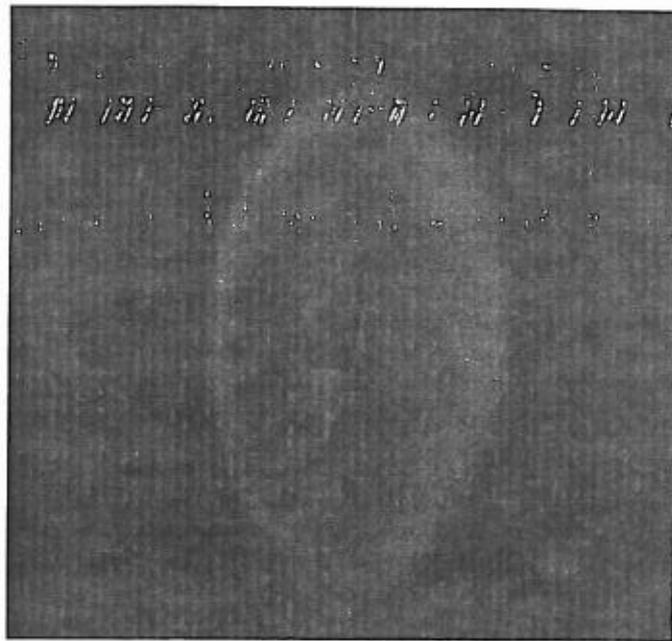


Figure IV.1 : Intersection d'un cône de diffraction d'une poudre cristalline par un plan vertical. Cette figure est l'équivalent d'un anneau de Bragg, mais produit ici par un rayonnement visible.



Figure IV.2 : Intersection de deux cônes de diffraction par un plan horizontal.

IV.1.2 Description du dispositif expérimental

Les remarques, d'ordre pratique, soulevées au cours du chapitre précédent, vont permettre de comprendre aisément la nécessité du dispositif mis en oeuvre pour étudier ce type de cristaux colloïdaux. Ces cristaux ont une fraction volumique élevée ($\Phi > 60\%$). Par conséquent, le compromis évoqué dans le chapitre précédent consistant à minimiser à la fois la diffusion multiple et la diffusion par les dioptries est toujours en vigueur.

L'épaisseur de l'échantillon est fixée à $15\ \mu\text{m}$, ce qui assure parfaitement les deux conditions précédentes. La figure IV.3 illustre le montage expérimental.

L'échantillon est maintenu dans une cellule à faces parallèles ; celle-ci est plongée dans un liquide de même indice de réfraction que le milieu diffusant. Le liquide adaptateur d'indice est simplement obtenu en ajustant la salinité de l'eau ; on peut ainsi obtenir l'égalité des indices n_e et n_i tel que $n_e = n_i = 1,378$.

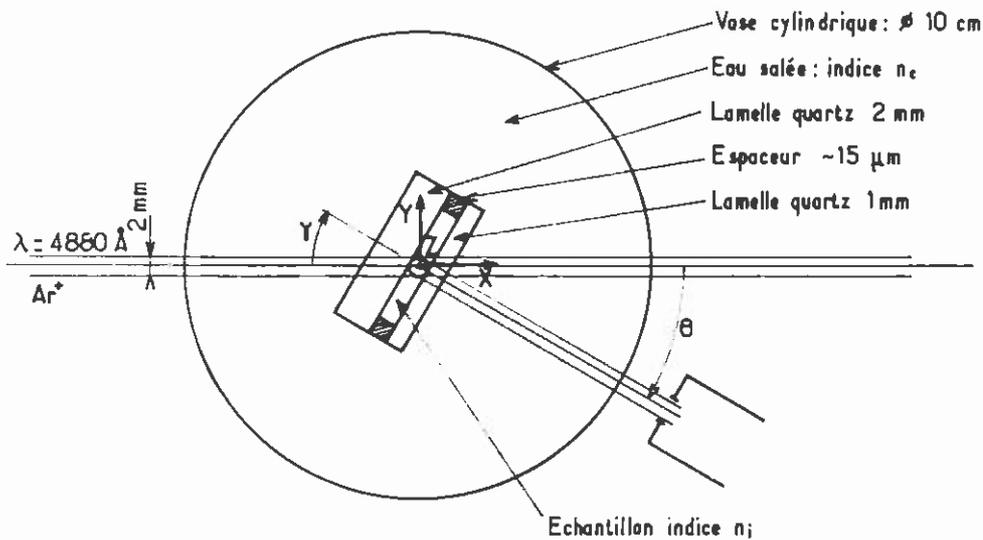


Figure IV.3 : Schéma du montage de diffraction pour l'étude d'une poudre colloïdale de gouttelettes d'huile.

La cellule est maintenue par un support possédant trois degrés de liberté de translation (X, Y, Z) associés à une rotation dans le plan horizontal (γ). Il devient alors possible de positionner n'importe quelle zone de l'échantillon dans l'axe du faisceau, et en ajustant de plus, une quelconque valeur de l'angle γ sans modifier la direction des vecteurs \vec{q}_i et \vec{q}_f . Cette faculté du montage est indispensable, car l'échantillon n'est pas uniformément cristallisé, de sorte que les zones à forte diffraction sont ainsi sélectionnées. Les lames à faces parallèles engendrent simplement une translation δ des vecteurs d'onde comme l'illustre la figure IV.4. Ce décalage est de l'ordre au plus du mm et il est aisé de le rendre non contraignant en ouvrant les pupilles de champ et de cohérence de l'optique détectrice. Ce dispositif a pour but de déterminer avec précision l'angle θ des réflexions de Bragg ($\Delta\theta \leq 0,5^\circ$).

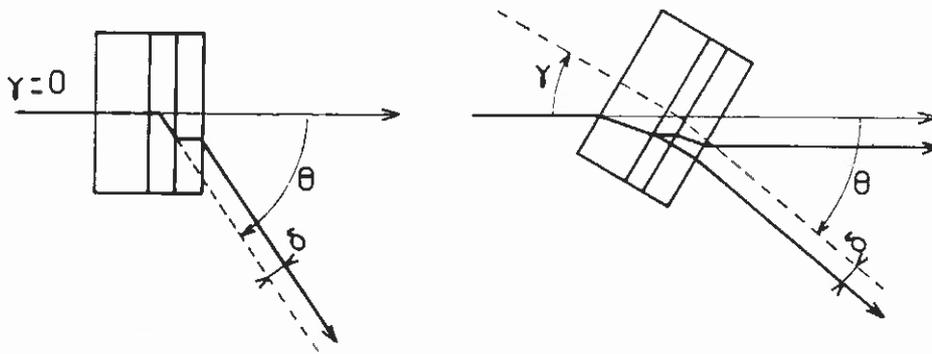


Figure IV.4 : Schéma de principe visualisant la conservation de la direction du faisceau diffracté et du faisceau incident quelle que soit la valeur de l'angle γ .

Pour s'assurer de la fiabilité du montage, la vérification suivante est réalisée :

Un réseau photographique, dont le pas est mesurable approximativement en microscopie optique ($p = 1,8 \mu m \pm 0,1$), est placé dans le montage précédent comme le serait l'échantillon, en respectant la condition imposée : $n_i = n_e$. On peut alors mesurer trois angles θ_i de diffraction, parfaitement indexés par la relation

$$\frac{\sin \theta_i}{i} = \frac{\lambda}{n \cdot p}$$

où i_i est l'ordre de l'harmonique et n l'indice de réfraction intérieur et extérieur. Ceci amène à conclure que la lecture directe des angles est suffisante pour atteindre les informations recherchées puisque le montage n'introduit pas d'artéfact.

IV.1.3 Diffraction de Bragg par une "poudre" en lumière visible

Comme pour l'étude des phases fluides, on peut obtenir la courbe $I(q)$ correspondant à chaque échantillon caractérisé par les tailles $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$. Dans chaque cas, la phase solide décantée, en équilibre avec la phase fluide, est prélevée, déposée dans la cellule qui est scellée puis abandonnée 24 heures avant de réaliser les mesures. La figure IV.5 reporte les résultats obtenus pour les trois échantillons. Les mesures sont exprimées en unités arbitraires d'intensité en fonction du vecteur d'onde de diffusion dans le milieu diffusant. On note dans chaque cas la présence de deux pics bien résolus, mais obtenus avec un réglage de l'intensité incidente très différent. La diffusion aux plus grands angles est beaucoup plus faible comme le précise l'allure du facteur de forme (fig. III.2) ; de fait, l'intensité incidente doit être largement accrue pour voir apparaître la présence du second pic.

A partir de la relation de Bragg :

$$2n_i d_{hkl} \sin \theta / 2 = k\lambda \quad (IV.1.1)$$

où

- θ est l'angle de diffusion
- d_{hkl} est la distance réticulaire repérée par les indices h, k, l
- λ est la longueur d'onde et n_i l'indice de réfraction de la poudre cristalline colloïdale,

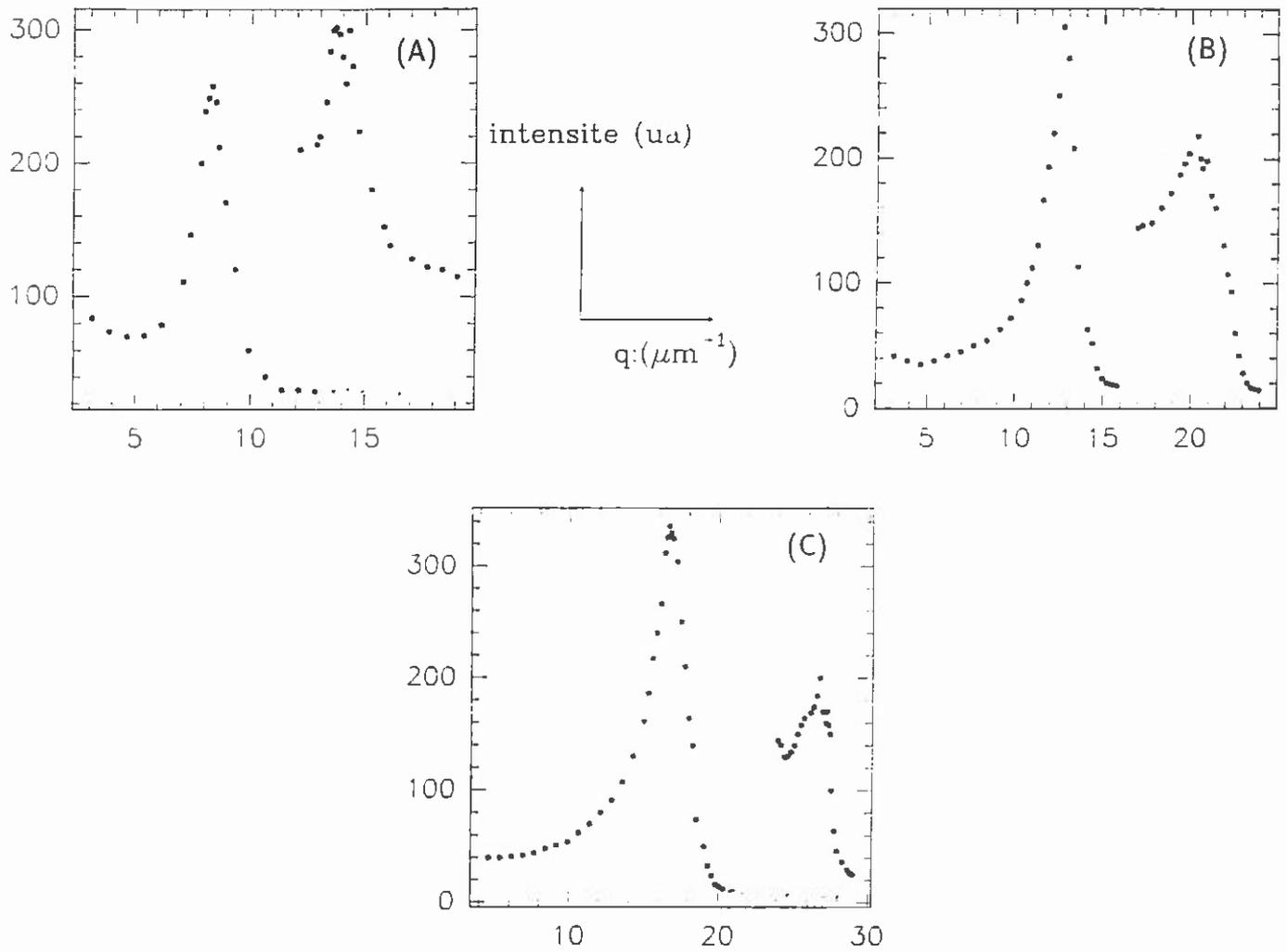


Figure IV.5 : Intensités VV diffusées par une phase solide en fonction du vecteur d'onde q exprimé en μm^{-1} .
(A) : $\sigma_1 = 0,93 \mu\text{m}$; (B) : $\sigma_2 = 0,6 \mu\text{m}$; (C) : $\sigma_3 = 0,46 \mu\text{m}$.

on peut obtenir des informations sur la structure et, par conséquent, sur la taille des gouttelettes constituant le cristal colloïdal. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	d_1 μm	d_2 μm	$\frac{d_1}{d_2}$	$\sigma_{\mu m} = \sqrt{\frac{3}{2}} d_{111}$
σ_1	0,758	0,462	1,64	0,928
σ_2	0,494	0,305	1,62	0,605
σ_3	0,377	0,231	1,63	0,461

Les distances d_1 et d_2 sont calculées à partir de l'équation (IV.1.1) ; elles correspondent aux distances réticulaires entre les plans réticulaires responsables de la diffraction dans la direction θ_1 ou θ_2 . Ainsi, on peut obtenir le rapport $\frac{d_1}{d_2}$ qui, dans l'hypothèse d'une symétrie cubique, indexe un réseau cubique faces centrées ($\frac{d_{111}}{d_{220}} = 1,633$). Ce résultat semble sans ambiguïté, puisque chaque échantillon le reproduit et que, de plus, il ne peut absolument pas être confondu avec une autre indexation :

Hypothèse cubique simple :

$$\frac{d_{100}}{d_{110}} = 1,41$$

$$\frac{d_{100}}{d_{111}} = 1,73$$

Hypothèse cubique centrée :

$$\frac{d_{110}}{d_{200}} = 1,41$$

$$\frac{d_{110}}{d_{211}} = 1,73$$

Hypothèse cubique faces centrées :

$$\frac{d_{111}}{d_{200}} = 1,15$$

$$\frac{d_{111}}{d_{220}} = 1,63$$

$$\frac{d_{111}}{d_{311}} = 1,91.$$

L'hypothèse cubique faces centrées étant retenue, il est possible de déduire la taille de la gouttelette à partir de la distance d_{111} , comme il est établi dans le tableau précédent. Les valeurs des diamètres sont ainsi mesurées et ont permis d'établir l'ensemble des résultats précédents avec :

$$\sigma_1 \simeq 0,93 \mu m$$

$$\sigma_2 \simeq 0,6 \mu m$$

$$\sigma_3 \simeq 0,46 \mu m.$$

La réflexion liée au plan réticulaire 200 n'est pas observable car elle est très proche de la réflexion 111 et beaucoup moins intense ; cette remarque vaut aussi pour la réflexion 311 qui est masquée par la 220. Notons que les études cristallographiques menées sur les cristaux colloïdaux de particules de silice (SMITS, 1989) conduisent à une structure identique indexée par la présence des mêmes réflexions.

IV.2 Modèle de transition de phases : transition gaz-solide

IV.2.1 Introduction et fondements

Le problème général des transitions fluide-solide d'un point de vue théorique est compliqué, et nécessite l'usage de calculs numériques ou de simulations. L'approche théorique du diagramme de phases complet pour des sphères dures et des interactions de type déplétion a été menée par A.P. GAST et al (1983). Ces calculs, le plus souvent numériques, peuvent se résumer ainsi :

A partir du système de référence sphères dures et de la connaissance des équations d'états paramétrées de chaque phase, les précédents auteurs calculent le diagramme de phases perturbé par l'introduction du potentiel de déplétion. La perturbation est introduite au premier ordre, selon un paramètre λ de l'interaction, sur la fonction de partition de chaque phase.

$$\lambda = \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\sigma}{\sigma_3} \right) \Phi_3$$

Les résultats conduisent à des diagrammes de phases Φ_3/Φ selon la valeur du paramètre $\frac{\sigma}{\sigma_3}$. On note dans tous les cas l'équilibre fluide-solide perturbé du système de référence, plus l'apparition d'un équilibre fluide-fluide lorsque $\frac{\sigma}{\sigma_3}$ devient de l'ordre de 3. Ceci signifie que le système peut posséder un point triple lorsque σ/σ_3 devient petit. Ces résultats théoriques ont trouvé des confrontations positives avec l'expérience ; l'équilibre fluide-fluide a été remarqué dans de nombreux travaux où la déplétion est induite par des polymères (DE HEK, 1981)(SPERRY, 1984). L'équilibre fluide-solide est évoqué sans être caractérisé ; il intervient lorsque le rapport σ/σ_3 augmente (GAST, 1986).

Le but que l'on peut se fixer à l'issue des brefs rappels précédents est d'offrir

une description la plus simple possible, c'est-à-dire analytique, mettant en évidence les paramètres dominants de la transition. Ceci ne peut être envisagé que dans certaines limites qui sont dictées par l'expérience, soit σ/σ_3 grand et Φ inférieur à 20 %. En d'autres termes, est-il possible d'établir un modèle simple pour la transition, lorsqu'on ne cherche pas à retrouver l'ensemble du diagramme, et particulièrement le comportement sphères dures qui conduit à l'équilibre thermodynamique de deux phases de fraction volumique très voisine ? Le problème revient donc à examiner quelles simplifications sont légitimes pour décrire cette transition qui conduit à un équilibre entre deux phases de nature très différente. L'une est diluée et l'autre cristallisée en un réseau compact.

L'équilibre entre deux phases impose que les potentiels chimiques et les pressions soient identiques, ce qui correspond géométriquement à la règle de la tangente commune appliquée à la fonction F , énergie libre du système, ou f , densité d'énergie libre exprimée en fonction de la concentration.

Soit deux phases en équilibre notées 1 et 2.

Soit F l'énergie libre totale du système, et F_1 et F_2 l'énergie libre relative à chaque phase en équilibre.

Soit N_1, N_2 et V_1, V_2 le nombre de particules et le volume de chaque phase.

Ces grandeurs ainsi définies vérifient les équations suivantes :

$$F = F_1(T, N_1, V_1) + F_2(T, N_2, V_2)$$

$$N = N_1 + N_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

Nous noterons, à ce stade, que les fonctions F_1 et F_2 peuvent être égales ou complètement différentes du point de vue de leur symétrie. La fonction F peut ainsi être considérée comme une fonction de deux variables N_1 et V_1 , à déterminer en minimisant la fonction F par rapport à chacune d'elles.

Soit :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{V_1} = 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V_1} \right)_{N_1} = 0 \end{cases}$$

En introduisant les deux relations d'extensivité :

$$N = N_1 + N_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

Il vient :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{V_2} \\ \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_{N_2} \end{cases} \quad (IV.2.1)$$

soit :

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_2 \\ P_1 = P_2 \end{cases}$$

où μ et P sont respectivement le potentiel chimique et la pression.

La fonction F est homogène d'ordre 1 par rapport au volume, donc :

$$F_i(T, V_i, N_i) = V_i \cdot F \left(T, \frac{V_i}{V_i}, \frac{N_i}{V_i} \right)$$

où $i = 1$ ou 2 .

Soit :

$$F_i(T, V_i, N_i) = V_i \cdot f_i(T, n_i)$$

où n_i est la concentration en particules, et f_i la densité d'énergie libre de la phase i . En différenciant la forme $Vf(T, n)$ dans les équations précédentes. Il vient :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial f_1}{\partial n_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial n_2} \right)_{V_2} \\ \left(f_1 - n_1 \frac{\partial f_1}{\partial n_1} \right)_{V_1} = \left(f_2 - n_2 \frac{\partial f_2}{\partial n_2} \right)_{V_2} \end{cases} \quad (IV.2.2)$$

Ces deux équations traduisent la condition de tangente commune des deux fonctions f_1 et f_2 , exprimées en fonction de n , n_1 et n_2 sont les concentrations de chacune des phases à l'équilibre. On peut remarquer qu'un tel système d'équations peut faire apparaître un point critique seulement dans l'hypothèse où une seule fonction peut décrire continûment l'énergie libre du système.

Si la fonction f_1 est différente de f_2 , on décrit une transition du premier ordre où chaque phase reste très différente (fig. IV.6). La transition du premier ordre pouvant éventuellement se terminer par une ligne du deuxième ordre où le changement de symétrie est conservé.

IV.2.2 Expression de la densité d'énergie libre de la phase gaz et solide

L'énergie libre de la phase gaz notée $f_g(n_g)$ peut être calculée par différentes méthodes déjà évoquées, le plus souvent numériquement. Pour garder un caractère analytique, on utilise l'approche viriel qui permet d'écrire la fonction $f_g(n_g)$, à partir de l'équation (I.1.14) sous la forme :

$$f_g(n_g) = f_{GP}(n_g) + B_2 n_g^2 + \dots + \varepsilon(n_g^3) \quad (IV.2.3)$$

à l'ordre deux du développement en puissance de n_g avec :

$$f_g = \frac{F_g}{VkT}$$

La fonction $f_{GP}(n_g)$ s'exprime par :

$$f_{GP}(n_g) = n_g L n(n_g \lambda^3) - n_g \quad (IV.2.4)$$

B_2 est exprimée selon l'équation (I.1.15) et λ selon l'équation (I.1.5). L'énergie libre ainsi décrite contient un terme entropique de type gaz parfait (f_{GP}) et une contribution à l'énergie interne donnée par le terme $B_2 n_g^2$. Le calcul de la densité d'énergie libre $f_s(n_s)$ du solide nécessite aussi ces deux contributions issues de la même origine des énergies.

L'expérience propose cependant une simplification importante : la structure du réseau cristallin ainsi que la fraction volumique ou la concentration du solide sont deux propriétés qui ne varient pas ou peu dans la limite que nous décrivons. On peut alors supposer que la fonction $f_s(n_s)$ n'a qu'un domaine de définition très étroit, qu'on assimile à un point : n_s^* . Ceci revient à exprimer l'idée que la courbure de $f_s(n_s)$ au voisinage de n_s^* est très grande, ce qui suppose toujours une solution possible pour la tangente commune passant par le point d'abscisse n_s^* . La tangente peut devenir commune dans l'une des situations décrites par la figure IV.6.

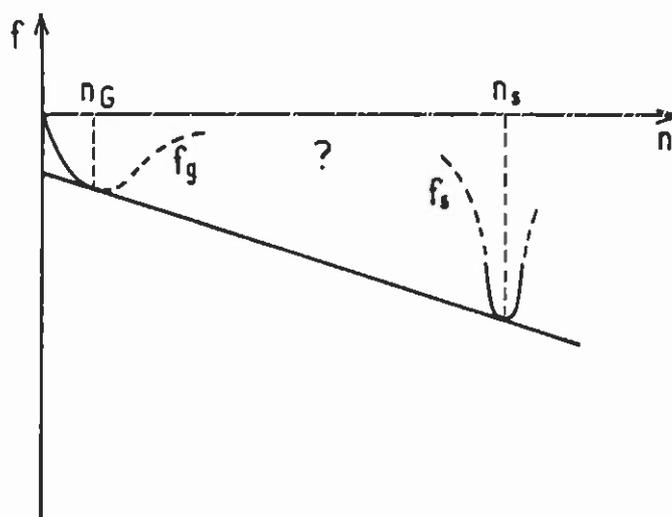


Figure IV.6 : La tangente commune aux fonctions f_g et f , indique une séparation de phase possible entre deux phases de composition n_G et n_s . On conçoit que si la transition est fortement du 1er ordre ($n_G \neq n_s$), la description continue de la fonction f est sans intérêt. De plus, si la courbure de la fonction $f_s(n_s)$ est très grande au voisinage de $n_s = n_s^*$; alors la connaissance de la fonction f_s en $n_s = n_s^*$ est suffisante.

L'énergie libre du solide peut être déterminée selon différentes approches. Il faut pour cela adopter un modèle décrivant le solide qui prend en compte l'entropie et les interactions responsables de son existence à petite fraction volumique. Quelle que soit la forme choisie pour l'énergie libre $f_s(n_s^*)$, la transition de phases sera décrite par l'équation IV.2.2 qui se simplifie en :

$$f_g(n_g) + (n_s - n_g) \frac{df_g(n_g)}{dn_g} = f_s(n_s) \quad (IV.2.5)$$

lorsque la fonction $f_s(n_s)$ est retenue seulement pour la valeur telle que $n_s = n_s^*$. Cette équation traduit la propriété géométrique illustrée sur la figure IV.7.

On peut établir une expression très simple de l'énergie libre du solide à partir du modèle harmonique d'Einstein. Le solide harmonique est illustré sur la figure IV.8 : chaque particule peut vibrer indépendamment dans une boîte de taille a , selon les trois degrés de liberté de translation. Ce modèle peut se concevoir comme un réseau d'oscillateurs parfaits non couplés.

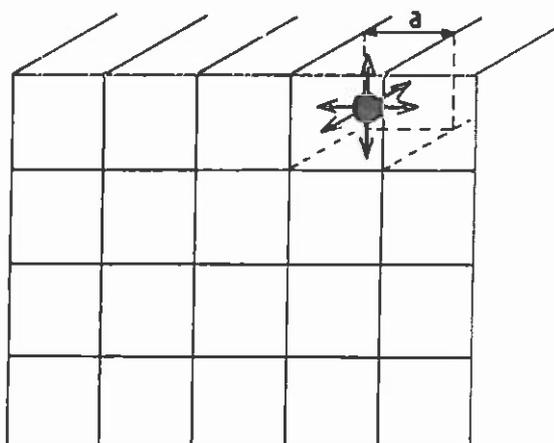


Figure IV.7 : Représentation schématique du solide harmonique. Chaque particule peut vibrer indépendamment des autres dans une boîte de côté a .

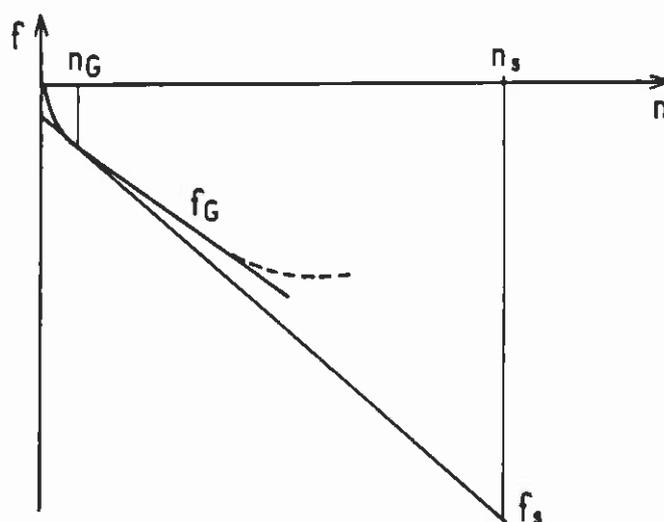


Figure IV.8 : Cette figure illustre la large contribution linéaire en n , due au terme gaz parfait, dans l'expression f_G . Cette fonction laisse supposer une solution à l'équation de la tangente commune, telle que celle qui est évoquée sur cette figure.

Soit H , l'énergie totale d'une particule dans le réseau :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_0^2 \langle x^2 \rangle + U_0$$

Les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique et potentielle d'un oscillateur classique ; U_0 est l'énergie d'interaction avec les voisins dans le réseau, ω_0 est la pulsation de l'oscillateur, $\langle x^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen.

La fonction de partition du solide constitué de N particules discernables, noté Z_s , s'exprime par :

$$Z_s = z_s^N$$

où z_s est la fonction de partition d'une particule localisée sur le réseau :

$$z_s = h^{-3} \int \dots \int e^{-\beta H} \vec{d}r \vec{d}p$$

z_s s'exprime sous la forme :

$$z_s = h^{-3} e^{-\beta U_0} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3 p \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}} d^3 r$$

En résolvant les intégrales gaussiennes, on obtient :

$$z_s = h^{-3} e^{-\beta U_0} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \left(\frac{2\pi}{\beta \omega_0^2 m} \right)^{3/2}$$

Soit :

$$z_s = \left(\frac{kT}{\hbar \omega_0} \right)^3 e^{-\beta U_0}$$

A partir de l'expression de l'énergie libre du solide F_s définie par :

$$F_s = -kT L n z_s^N$$

on peut obtenir la fonction f_s qui s'exprime par :

$$f_s(n_s^*) = n_s^* L n z_s \quad \text{si} \quad f_s = \frac{F_s}{V k T}$$

soit :

$$f_s(n_s^*) = n_s^* \left(\beta U_0 - 3 L n \frac{kT}{\hbar \omega_0} \right) \quad (IV.2.6)$$

IV.2.3 Description analytique de la transition de phases

Les expressions obtenues pour la densité d'énergie libre des phases fluide et solide peuvent être introduites dans l'équation IV.2.5 et conduisent à l'équation suivante :

$$\beta \cdot U_0 = Ln \left[n_g \cdot \left(\frac{\lambda kT}{\hbar \omega_0} \right)^3 \right] - \frac{n_g}{n_s} \cdot (1 - 2 B_2 \cdot n_s) - \frac{n_g^2}{n_s} \cdot B_2 \quad (IV.2.7)$$

En introduisant les variables fractions volumiques Φ et Φ_s , définies par :

$$\Phi = n_g \cdot v$$

$$\Phi_s = n_s \cdot v$$

où v est le volume d'une gouttelette.

L'équation IV.2.7 devient :

$$|\beta \cdot U_0| = \frac{\Phi}{\Phi_s} - Ln \Phi - Ln \left(\frac{\lambda}{v^{1/3}} \frac{kT}{\hbar \omega_0} \right)^3 - 2 \frac{B_2}{v} \Phi + \frac{B_2}{v} \frac{\Phi^2}{\Phi_s} \quad (IV.2.8)$$

ou plus simplement exprimée sous la forme :

$$|\beta \cdot U_0| = \Phi/\Phi_s - Ln \Phi + K - 2 \frac{B_2}{v} \Phi + \frac{B_2}{v} \frac{\Phi^2}{\Phi_s} \quad (IV.2.9)$$

avec :

$$K = -Ln \left(\frac{\lambda}{v^{1/3}} \frac{kT}{\hbar \omega_0} \right)^3 \quad (IV.2.10)$$

Il est intéressant de remarquer qu'une forme équivalente de l'équation IV.2.9 peut être obtenue si l'on suppose un modèle quelconque où l'énergie libre du solide peut s'exprimer sous la forme :

$$f_s(n_s) = n_s(\beta U_0 + K) \quad (IV.2.11)$$

où K représente une énergie de référence tenant compte de l'entropie du solide. Le modèle d'Einstein conduit naturellement à ce découplage, à partir de l'hypothèse du solide harmonique. Cependant, si l'on admet a priori ce découplage possible, et s'il est possible d'obtenir une forme acceptable pour K , un modèle tel que celui d'Einstein ne présente qu'un intérêt didactique. Nous reviendrons plus en profondeur sur ces considérations dans la suite de ce chapitre.

L'énergie d'interaction βU_0 peut être évaluée à partir de l'hypothèse suivante :

$$\beta \cdot U_0 = \frac{z}{2} \beta u_{tc}$$

où u_{t_c} est le potentiel d'interaction total de paire pris au contact :

$$u_{t_c} = u_{d_c} + u_{vdw_c}$$

u_{d_c} correspond à la contribution de type déplétion et u_{vdw_c} correspond à la contribution de nature Van der Waals. Cette deuxième contribution découle des observations issues des expériences de diffusion de la lumière. La nature exacte de cette deuxième contribution n'a cependant pas de rôle particulier dans la description qui va suivre.

Le nombre z est le nombre de premiers voisins dans le solide, $z=6$ pour un réseau cubique faces centrées, $z/2$ représente alors le nombre de contacts.

L'équation IV.2.9 fait intervenir en toute rigueur le second coefficient du viriel ; cependant l'ordre de grandeur $\frac{B_2}{v}$ près de la transition a pu être établi lors du troisième chapitre. En effet, la mesure des interactions montre que $\frac{B_2}{v}$ est proche de zéro ou faiblement négatif. Ainsi les termes $\frac{B_2}{v} \Phi$ et $\frac{B_2}{v} \frac{\Phi^2}{\Phi_3}$ sont toujours très petits devant le terme $|\text{Ln}\Phi|$ ou le terme $\frac{z}{2} \beta |u_{t_c}|$, ce qui permet de les négliger. Cette constatation est d'abord expérimentale, mais elle peut aussi se justifier par le calcul numérique de $\frac{B_2}{v}$ en fonction de Φ_3 qui est reporté sur la figure IV.9.

Il apparaît sur la figure IV.9 que le terme $\frac{B_2}{v}$ est égal au voisin de la valeur sphère dure et tend vers une valeur très négative seulement si Φ_3 devient supérieur à 0,02 avec $\sigma = 1 \mu\text{m}$. Cependant, pour une valeur telle que $\Phi_3 = 0,02$, le potentiel de contact $|\beta u_{d_c}|$ vaut 7,5 alors que $\frac{B_2}{v}$ est voisin de zéro.

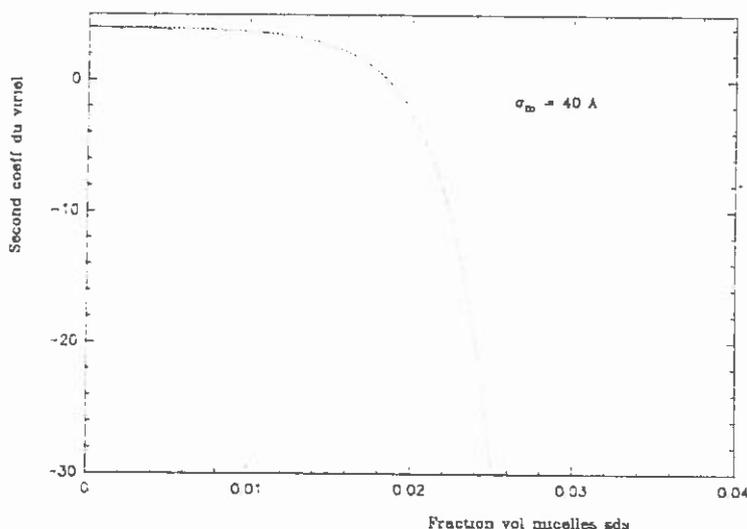


Figure IV.9 : Second coefficient du viriel calculé à partir du potentiel de déplétion, en fonction de Φ_3 , $\sigma_0 = 40 \text{ \AA}$, $\sigma = 1 \mu\text{m}$. La quantité de B_2/v reste de type sphères dures, alors que le potentiel de contact dépasse la valeur de $5 kT$.

Ce résultat indique clairement que la contribution des interactions se manifeste essentiellement dans la phase dense. Naturellement cette conclusion n'a de sens que dans le régime de fraction volumique petite et pour des valeurs de σ grandes devant la portée du potentiel, ce qui correspond à $|\frac{B_2}{v}| \ll |\beta u_{t_c}|$. Cette inégalité traduit aussi l'idée que le système est tel que son diagramme de phases ne contient pas de point triple ni de point critique. Cette question sera précisée ultérieurement.

L'équation IV.2.9 peut ainsi se simplifier sous la forme :

$$\frac{z}{2} |\beta u_{t_c}| = \frac{\Phi}{\Phi_3} + |Ln\Phi| + K \quad (IV.2.12)$$

qui finalement traduit la transition de phases entre un gaz parfait et une phase dense ordonnée, loin de la transition purement sphères dures. On remarque que l'équation IV.2.12 est inchangée si la contribution linéaire en Φ de type gaz parfait est négligée devant l'autre terme gaz parfait $|Ln\Phi|$; ainsi l'équation IV.2.12 peut s'écrire finalement sous la forme :

$$\frac{z}{2} |\beta u_{t_c}| = |Ln\Phi| + K \quad (IV.2.13)$$

En exprimant le potentiel total de contact sous la forme :

$$|\beta u_{t_c}| = \frac{3}{2} \Phi_3 \frac{\sigma}{\sigma_0} + W$$

où W représente les autres formes d'attraction, essentiellement de type Van der Waals. L'équation IV.2.13 peut exprimer la relation entre Φ_3 et Φ sous la forme :

$$\Phi_3 = \frac{2}{9} \frac{\sigma_0}{\sigma} (|Ln\Phi| + (K - 3W)) \quad (IV.2.14)$$

Finalement la relation $\Phi_3(\Phi)$ s'exprime par une fonction telle que :

$$\Phi_3 = A (|Ln\Phi| + B) \quad (IV.2.15)$$

où $A = \frac{2}{9} \frac{\sigma_0}{\sigma}$, A a pour origine l'interaction de déplétion, et

où $B = K - 3W$, B contient l'entropie du solide (K) ainsi que les autres formes d'attraction indépendantes de Φ_3 (W).

IV.2.4 Confrontations avec les expériences

L'expérience propose des courbes de transition de phases qui ont été présentées sur les figures II.7 et II.12. La variable C (concentration en tensioactif) peut être

changée en Φ_3 selon la relation III.3.4, et ainsi il est possible d'établir le diagramme de phases expérimental $\Phi_3/\Phi/\sigma$ ou $\Phi_3/C_s/\Phi/\sigma$. On peut alors tenter de paramétrer les courbes expérimentales $\Phi_3/\Phi/\sigma$ par l'équation IV.2.15 afin de conclure sur la validité des approximations développées. La figure IV.10 propose le paramétrage des courbes expérimentales par une fonction définie par les deux paramètres A et B, soit $\Phi_3 = A [|\text{Ln}\Phi| + B]$ et conduit à la détermination du couple des paramètres A et B pour chaque échantillon de taille variable.

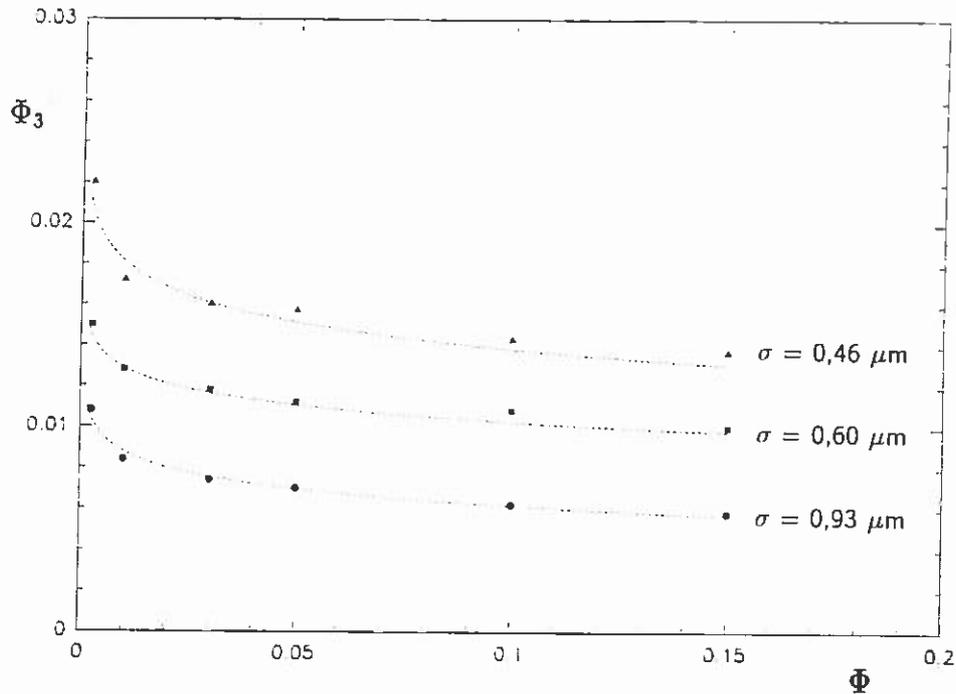


Figure IV.10 : Paramétrage des courbes expérimentales de transition fluide-solide par le modèle à deux paramètres : $\Phi_3 = A (|\text{Ln}\Phi| + B)$.

Les résultats

obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous :

	$\frac{2}{9} \frac{\sigma_0}{\sigma}$	A_{exp}	B_{exp}
$\sigma_1 = 0,93 \mu m$	$0,96 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	3,04
$\sigma_2 = 0,6 \mu m$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	6,68
$\sigma_3 = 0,46 \mu m$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	5,17

De ces résultats il est possible d'établir certaines conclusions :

- l'équation IV.2.15 laisse prévoir une dépendance selon le logarithme de Φ qui est

bien reproduite par l'expérience. Ceci indique que les termes linéaires ou quadratiques en Φ sont bien négligeables et que la contribution gaz parfait domine largement, jusqu'à 20 % en fraction volumique ;

- la valeur du coefficient A déterminée expérimentalement par le paramétrage converge vers la valeur théorique $\frac{2}{9} \frac{\sigma_0}{\sigma}$ avec $\sigma_0 = 40 \text{ \AA}$. Ceci indique que l'hypothèse de la déplétion décrit fort bien la dépendance en Φ_3 ; il s'agit d'une deuxième confirmation, totalement indépendante, d'un tel mécanisme d'interaction. La première confirmation était issue des expériences de diffusion de lumière (fig. III.15).

Enfin, nous pouvons discuter l'ordre de grandeur du coefficient B obtenue expérimentalement ; il s'agit de vérifier si l'ordre de grandeur est conforme avec une valeur théorique qui peut être déduite selon certains arguments.

Dans un modèle de solide harmonique, nous avons établi que :

$$K = -3Ln \frac{\lambda}{v^{1/3}} \frac{kT}{\hbar\omega_0}$$

A partir d'un argument très simple, on peut exprimer la pulsation ω_0 ; le théorème de l'équipartition de l'énergie indique :

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \left(\frac{\sigma}{\alpha} \right)^2$$

où $\frac{\sigma}{\alpha}$ représente l'amplitude moyenne de l'oscillateur, soit une fraction de la valeur du diamètre de la particule. Le terme K s'exprime alors sous la forme :

$$K = -Ln \left(\left(\frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \frac{6}{\pi} \alpha^{-3} \right)$$

Pour $\alpha = 10$, soit une excursion moyenne de la particule voisine du dixième de son diamètre, K est voisin de 7.

Pour $\alpha = 4$, on trouve une valeur de K comparable à celle prévue par les simulations de Monte-Carlo pour un solide de sphères dures en équilibre avec le fluide de sphères dures, soit $K = 2,5$ pour $\Phi = 0,55$.

De plus, l'expérience montre que la valeur de B augmente lorsque σ diminue. Si l'on suppose une valeur de K constante quel que soit σ , alors ceci laisse supposer que W

diminue lorsque σ diminue, ce qui est conforme à une attraction de Van der Waals qui s'ajoute au mécanisme de déplétion. Ceci est aussi et surtout conforme aux résultats obtenus par diffusion de la lumière qui démontrent l'existence d'une attraction résiduelle diminuant avec le diamètre. L'équation IV.2.14 peut aussi donner une interprétation ou plutôt une hypothèse d'interprétation du diagramme $\Phi_3/C_s/\sigma/\Phi$.

Ce diagramme présente, pour une concentration en sel C_s inférieure à $0,1 \text{ mole.l}^{-1}$, une relation linéaire entre Φ_3 et C_s , comme en témoigne le diagramme de la figure IV.11 reporté avec Φ_3 en ordonnée, calculée toujours selon la relation III.3.4.

A partir de l'équation IV.2.14, on peut exprimer la relation suivante :

$$\Phi_3 = \frac{\sigma_0}{\sigma} \chi \quad (IV.2.16)$$

avec :

$$\chi = \frac{2}{9} (| \text{Ln} \Phi | + (K - 3W))$$

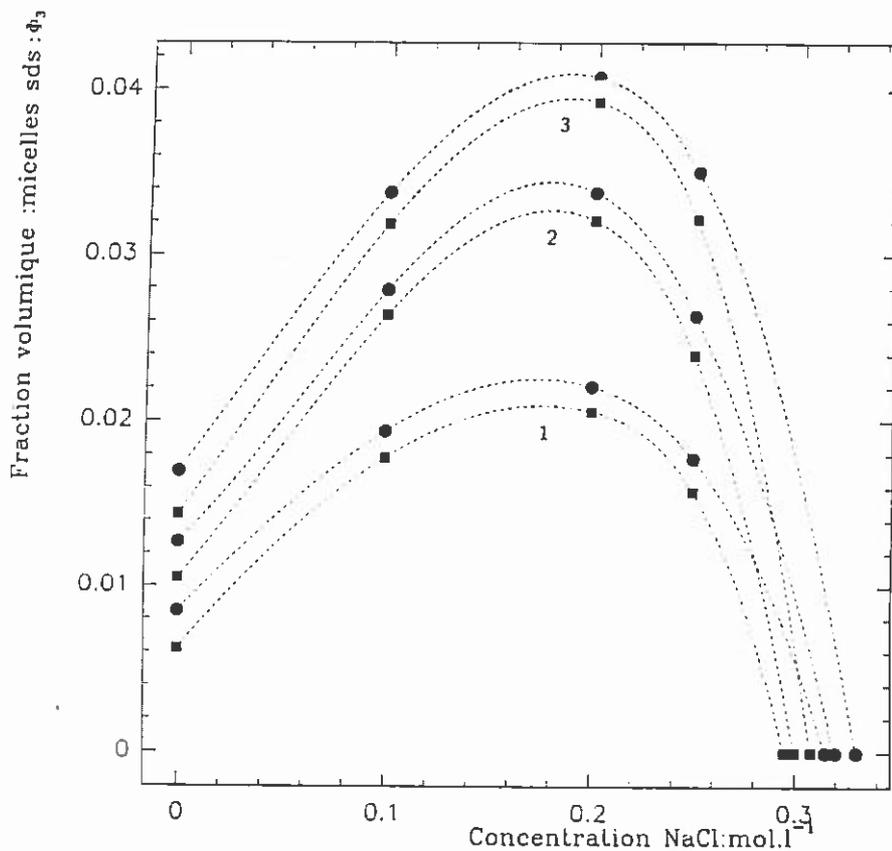


Figure IV.11 : Diagramme de phases expérimental $\Phi_3/C_s/\sigma/\Phi$. Ce diagramme est identique à celui de la figure II.12. Seule l'ordonnée est portée en Φ_3 .

Sur l'une des lignes du diagramme précédent, χ est constant car Φ est constant. Ainsi, si l'on suppose une variation linéaire de σ_0 (taille effective de la micelle) en fonction de la concentration en sel ajouté, alors l'équation IV.2.16 offre une interprétation possible du diagramme précédent. La littérature reporte généralement une variation linéaire de la taille de l'agrégat de tensioactif en fonction de la concentration en sel (HAYASHI, 1980), pour une valeur fixée de la concentration initiale de tensioactif en solution. La forme des objets se déforme peu à peu, comme l'illustre la figure IV.12, mais on peut supposer que, pour le régime correspondant à C_s petit, la description précédente reste valable.

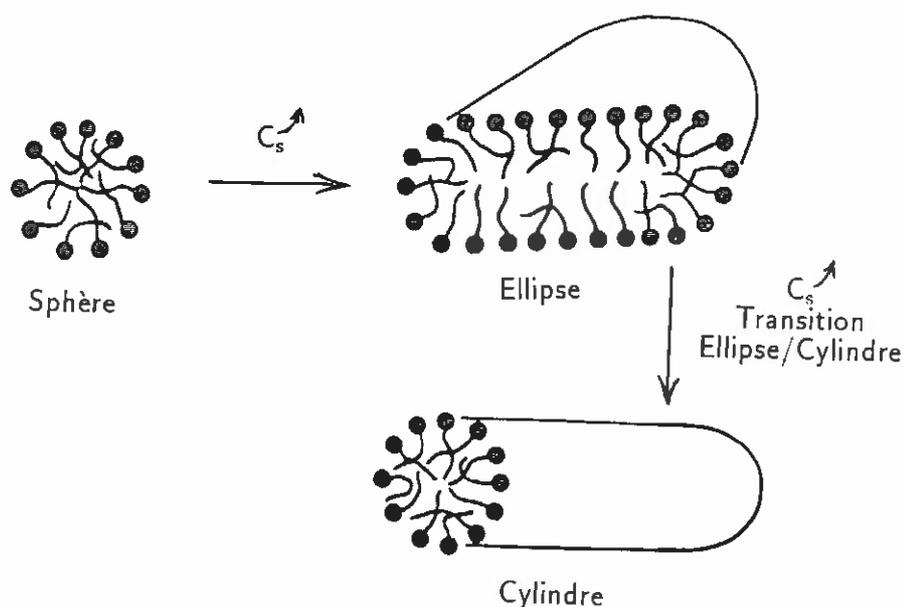


Figure IV.12 : Illustration du changement de forme et de taille des agrégats de tensioactif par addition de sel.

L'équation IV.2.16 permet alors de comprendre la répartition des courbes selon la valeur de σ dans le plan Φ_3/c_s pour C_s inférieur à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

En effet, le coefficient $\frac{\lambda}{\sigma}$ conditionne la pente de la portion de courbe linéaire avec C_s . Cette pente est d'autant plus grande que σ est petit, ce que reproduit très bien l'expérience.

Au-delà d'une valeur de C_s égale à $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$, le comportement expérimental

change brutalement et il serait hasardeux de vouloir décrire précisément des phénomènes qui méritent à eux seuls une étude à part entière. Cependant, on peut évoquer deux hypothèses pour expliquer ce changement.

La première hypothèse consiste à évoquer la théorie DLVO, le scénario serait le suivant : la concentration en sel devient telle, qu'une forte attraction de Van der Waals domine les autres formes d'interactions ; ainsi pourrait s'expliquer le phénomène de floculation très rapide.

La deuxième hypothèse a pour point de départ la remarque suivante : le changement de comportement apparaît au voisinage d'une concentration en sel qui est connue pour correspondre à la transition sphères-cylindres du tensio-actif en question (MISSEL, 1983). Cette coïncidence est troublante, mais alors : quel mécanisme peut-on évoquer pour justifier la forte interaction attractive qui apparaît en présence des structures de tensioactif en cylindre ?

Discuter plus en profondeur ce qui survient au-delà de la valeur caractéristique $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ en sel fait naître plus de questions que de réponses. Ainsi nous laisserons ce débat ouvert en retenant que, par contre, le régime correspondant à C_c petit conduit à une interprétation raisonnable en terme de déplétion, modifiée par les variations de taille et de forme des micelles.

IV.2.5 Conclusions

La figure I.2 du premier chapitre reporte le diagramme de phases "classique" d'un corps pur dont les molécules ont une symétrie sphérique (Ar, He...). Sur ce diagramme, les trois types d'équilibre sont présents puisqu'il existe un point triple.

A l'échelle colloïdale, il semble que l'on puisse rencontrer des diagrammes de phases tel que celui de la figure I.2 ou des diagrammes de phases tels que ceux présentés précédemment, c'est-à-dire sans point triple. On peut alors se poser la question suivante : pourquoi le diagramme de la figure I.2 n'est-il pas universel ? Ou encore, quel paramètre conditionne l'existence de l'équilibre liquide-gaz en plus de la présence de l'équilibre fluide solide (fig. IV.13) ?

Répondre à cette question consiste à comprendre la condition d'existence d'un point

triple. Le paramètre responsable de la différence de comportement est contenu dans les équations suivantes où f_F et f_S sont les densités d'énergie libre du fluide et du solide :

$$f_F = \frac{F_F}{V k T} = \frac{1}{v} \left(\Phi L n \Phi - \Phi + \frac{B}{v} \Phi^2 + \frac{C}{v^2} \Phi^3 + \dots \right)$$

$$f_S = \frac{F_S}{V k T} = \frac{1}{v} (\Phi_S (\beta U_0 + K))$$

Si la taille de la particule varie, alors le coefficient des termes non linéaires de f_F , $\frac{B}{v}$ et $\frac{C}{v^2}$, décroît, ce qui change très vite la forme de f_F , alors que f_S demeure inchangée au terme $\frac{1}{v}$ près en facteur qui est le même dans les deux fonctions.

Ainsi on comprend aisément que si la particule devient grande, le système possède une énergie libre f_F essentiellement de type gaz parfait, même si le potentiel d'interaction est loin d'être négligeable puisqu'il est largement mesurable en diffusion de la lumière.

Lorsqu'un point critique existe, la position en Φ est universelle, de même que la valeur de $\frac{B}{v}$ au point critique. A partir de la valeur du coefficient $\frac{C}{v^2}$ déduite du modèle sphère dure ($\frac{C}{v^2} = 5$), on peut calculer les valeurs de Φ_c et $\frac{B_c}{v}$:

$$\Phi_c = \frac{v}{\sqrt{6C}} = 0,18$$

$$\frac{B_c}{v} = -\frac{\sqrt{6C}}{v} = -5,5$$

La condition d'apparition du point triple s'exprime simplement par l'équation de la tangente commune entre $f_F(\Phi_c)$ et $f_S(\Phi_S)$, soit :

$$f_F(\Phi_c) + (\Phi_S - \Phi_c) \left. \frac{df_F}{d\Phi} \right|_{\Phi_c} = f_S(\Phi_S)$$

Cette équation fournit le critère suivant pour l'apparition du point triple :

$$\beta u_{t_c} = -2,5$$

$$\frac{B_c}{v} = -5,5$$

en choisissant une valeur de K égale à 7 en accord avec les résultats précédents.

Supposons une interaction de type puits carré (ϵ, λ) qui permet d'exprimer simplement le second coefficient du viriel :

$$\frac{B}{v} = 4 - (e^{-\beta\epsilon} - 1) (\lambda^3 - 1) \simeq 4 - 3 \frac{\delta}{\sigma} e^{-\beta\epsilon}$$

Si $\lambda = 1 + \frac{\delta}{\sigma}$ avec δ : portée du potentiel.

Cependant, $\frac{B}{v}$ doit être égal à $-5,5$, ce qui assure la présence d'un point critique et, de plus, $|\beta\varepsilon|$ doit être égal à $2,5$, ce qui assure la présence du point triple confondu avec le point critique :

$$4 - 3 \frac{\delta}{\sigma} (e^{2,5} - 1) = -5,5$$

soit :

$$\frac{\delta}{\sigma} \simeq 0,3$$

Il apparaît donc que le rapport de la portée du potentiel sur le diamètre de la particule doit être supérieur à $\frac{1}{3}$ pour qu'un point triple puisse apparaître.

Rappelons que l'approche numérique de Gast et al (1983) prévoit l'apparition du point critique pour $\frac{\sigma_3}{\sigma} \simeq \frac{1}{3}$ où σ_3 est la portée du potentiel de déplétion.

Nous pouvons ainsi conclure en mettant en évidence une particularité liée à l'échelle colloïdale. L'équilibre liquide-gaz fréquemment rencontré à l'échelle microscopique peut être anéanti par l'effet de taille, soit le changement d'échelle. Ce résultat est illustré sur la figure IV.13. On comprend alors aisément les émulsions étudiées ne conduisent qu'à des équilibres fluide-solide, $\frac{\delta}{\sigma} \simeq 10^{-2}$ avec δ conditionné par la taille des micelles.

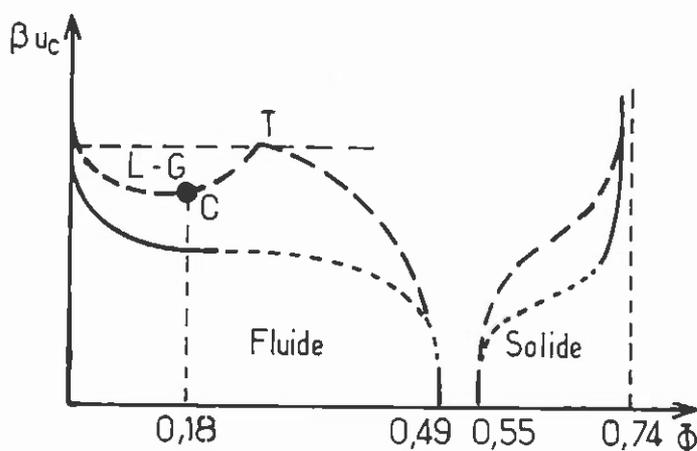


Figure IV.13 Diagrammes de phases schématisés $\beta u_c/\Phi$: avec et sans point critique.

Ce résultat semble cependant indiquer qu'il est peut-être possible d'observer les fluctuations critiques en microscopie si les conditions précédentes peuvent être remplies en conservant σ de l'ordre de 0,2 à 0,3 microns.

IV.3 Conséquence d'un équilibre gaz-solide : "Cristallisation fractionnée" dans les systèmes polydisperses

La méthode de purification qui a permis d'élaborer la totalité de ce travail va apparaître comme une simple conséquence des discussions qui ont précédé. Supposons une dispersion initiale dont la distribution de tailles est représentée sur la figure IV.14. Par souci de clarté considérons seulement cinq populations mélangées dont les tailles et les fractions volumiques sont numérotées de 1 à 5.

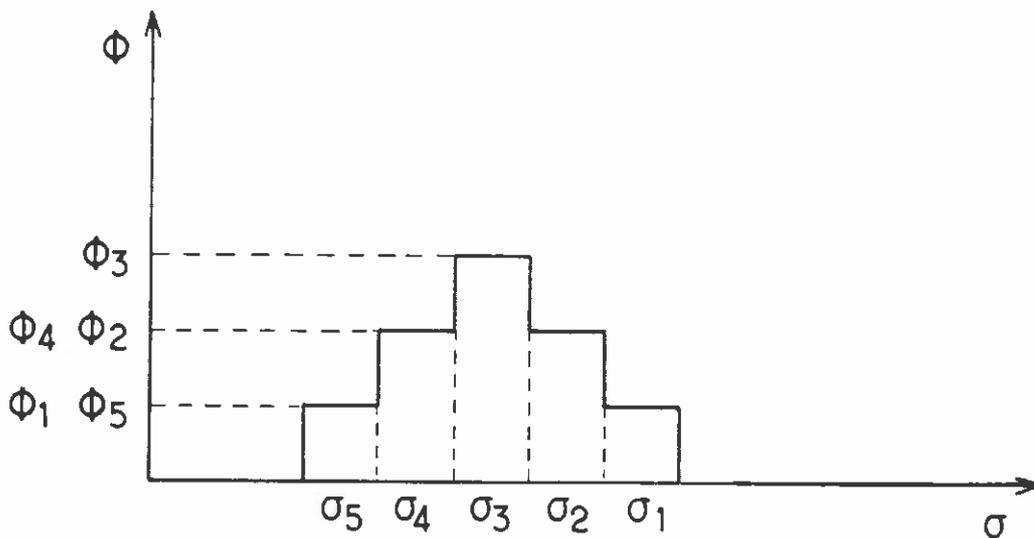


Figure IV.14 : Histogramme des tailles idéalisé relatif à 5 tailles distinctes. $\Phi_1 \dots \Phi_5$ représentent la fraction volumique de chaque population dont les tailles sont $\sigma_1 \dots \sigma_5$.

Chaque population se caractérise par un diagramme de phases, ce qui est illustré sur la figure IV.15 où apparaissent les différentes lignes de transition selon la valeur du diamètre des particules. Si la fraction volumique totale reste faible, soit de l'ordre de

10 %, alors il est raisonnable d'admettre que la superposition des populations n'affectera pas ou peu leur comportement individuel. C'est effectivement ce que vérifie l'expérience. Si on fixe une valeur de la concentration en tensioactif C_0 (fig. IV.15), lorsque la fraction volumique totale est de l'ordre de 10 %, on doit logiquement observer les équilibres suivants :

- toutes les populations, telles que la ligne de transition se situe au-dessus de la droite $C = C_0$, restent dans la phase gaz ($\sigma_5, \sigma_4, \sigma_3$) ;
- toutes les populations, telles que la ligne de transition se situe au-dessous de la droite $C = C_0$, transitent vers la phase solide (σ_1) ;
- toutes les populations, telles que la ligne de transition coupe la droite $C = C_0$, se répartissent entre la phase gaz et solide selon la valeur de la fraction volumique relative à chacune de ces populations (σ_2) ;

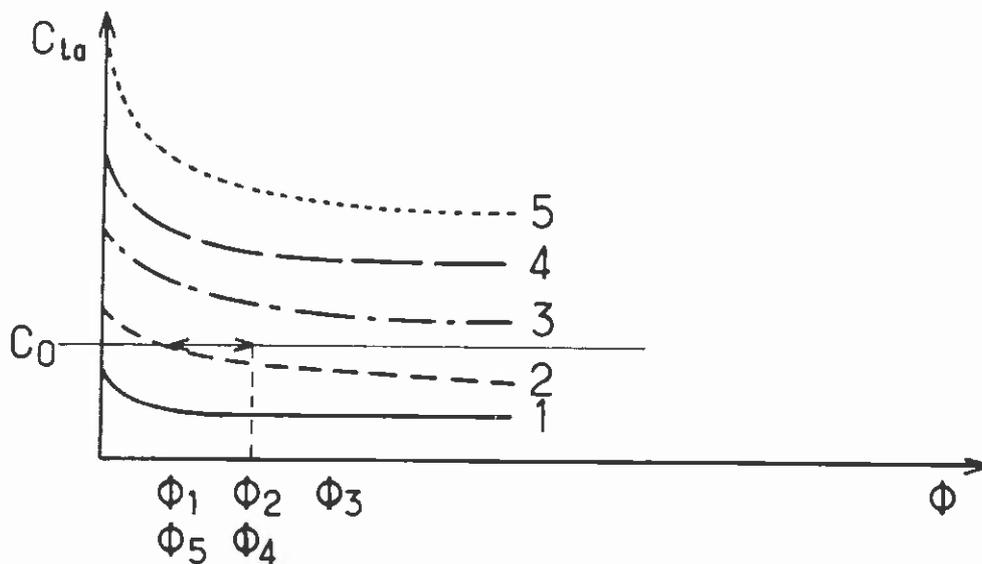


Figure IV.15 : Diagrammes de phases idéalisés C/Φ relatif à 5 populations de tailles décroissantes.

Ainsi, lorsque la décantation est achevée, on obtient une séparation spatiale schématisée sur la figure IV.16. La phase solide est "enrichie" en particules les plus grosses, alors que la phase gaz est "enrichie" en particules les plus petites.

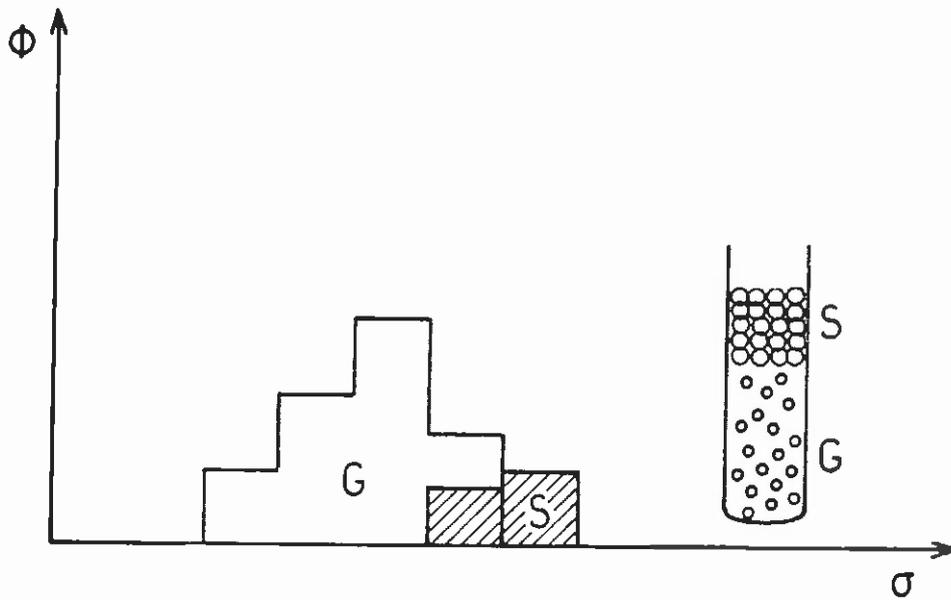


Figure IV.16 : Illustration schématique de la séparation spatiale des populations selon la taille.

Une telle opération revient strictement à un processus de cristallisation fractionnée dans lequel la variable C ou Φ_3 remplace T^{-1} .

D'un point de vue pratique, à partir d'une émulsion de base est opéré un premier balayage qui conduit à différents échantillons solides. Ensuite, chacun d'eux subit une nouvelle purification jusqu'à l'apparition des premières irisations qui laissent sous-entendre la présence d'un ordre à longue distance et donc d'une faible polydispersité.

Conclusion générale

Les résultats établis précédemment peuvent être reconsidérés désormais dans leur ensemble ; il sera ainsi possible de dégager les idées essentielles.

Des émulsions monodisperses sont obtenues par un processus analogue à la cristallisation fractionnée, à partir d'une émulsion initialement très polydisperse. Il devient alors possible d'étudier certaines propriétés des émulsions ou des dispersions en général.

La présence de tensioactif en excès dans la phase continue conduit à un équilibre entre une phase dense et une phase diluée. Pour chaque système, on peut établir expérimentalement un diagramme de phases C/Φ délimitant deux domaines. L'un correspond à un état fluide, l'autre correspond à un équilibre entre une phase fluide et une phase dense.

L'analyse des courbes $I(q)$ issues de la diffusion démontre l'existence d'une interaction attractive induite par les micelles de tensioactif. Cette interaction répond à la description théorique proposée par VRIJ (1976) et initialement par OOSAWA et al (1954). Il s'avère, de plus, qu'il subsiste en absence de micelles une interaction attractive de type Van der Waals. L'action conjuguée de ces deux formes d'attraction conduit vers la transition de phases.

La diffraction du rayonnement visible par la phase dense révèle une structure analogue à une poudre cristalline dont la structure est de type cubique faces centrées. Il est ainsi démontré l'existence d'un nouveau type de cristal colloïdal, formé de gouttelettes d'huile organisées en un réseau compact. Ces cristaux sont le fruit d'une transition de phases qui est induite par des interactions attractives contrairement aux cristaux colloïdaux connus à ce jour qui doivent leur existence à des interactions répulsives ou sphères dures. Il est aussi intéressant de souligner que ces systèmes dispersés, obtenus initialement en émulsion, permettent de varier continûment la taille des gouttelettes.

La cohérence des résultats est établie par la description théorique de la transition

fluide-solide. En effet, la confrontation entre la théorie et l'expérience permet de conclure une nouvelle fois en faveur d'un mécanisme de déplétion et permet de plus de se convaincre qu'il existe une loi très simple capable de décrire la transition fluide-solide lorsque la taille des particules est grande devant la portée des interactions.

La méthode de cristallisation fractionnée apparaît dès lors comme une simple application et doit son efficacité à la dépendance en σ de l'interaction précédemment décrite.

Ces résultats ont un caractère très général et ne s'adressent pas seulement aux émulsions. Des systèmes tels que des latex magnétiques, obtenus initialement en émulsion et donc polydisperses, peuvent être triés selon leur taille de la même manière que les émulsions d'huile. Seule la modification de l'interaction de Van der Waals, sensible à la nature des particules, conduit à translater les courbes de transition de phases sur l'axe Φ_3 .

D'un point de vue purement fondamental, les travaux exposés amènent deux conclusions majeures :

Pour les domaines de concentration en tensioactif étudiés, le comportement gaz parfait des micelles suffit à décrire le potentiel de paire des gouttelettes. En effet, deux approches totalement indépendantes, l'une basée sur l'analyse de la lumière diffusée, l'autre basée sur l'analyse des courbes de transition de phases, aboutissent au même résultat : $\beta u_{dc} \propto \Phi_3 \frac{\sigma}{\sigma_0}$. La dépendance linéaire en Φ_3 et σ/σ_0 est ainsi démontrée comme le prévoit la plus simple des théories capables de décrire une telle interaction. Notons au passage que des travaux théoriques récents (ATTARD, 1989) confirment la loi limite gaz parfait tant que Φ_3 est inférieur à 5%. Au-delà le potentiel prend une forme oscillante avec une période spatiale proche de la taille des micelles, la valeur au contact devenant plus faible que celle prévue par la loi gaz parfait.

D'un point de vue expérimental, les travaux de DE HEK et al (1981) ont déjà apporté une première confirmation : ils relatent un bon agrément entre le calcul et la mesure du second coefficient du viriel lorsque l'interaction, entre particules de silice, est induite par des polymères. La taille des particules utilisées pour ces expériences est telle que les équilibres alors observés sont de type liquide-gaz.

L'autre aspect majeur concerne à la fois la description et l'existence de cette transition de phases. L'interaction de déplétion semble être parfaitement adaptée pour engendrer des équilibres thermodynamiques, et l'on peut être convaincu que les travaux antérieurs concernant des phénomènes de floculation avec des polymères répondent aux critères précédents. Cependant, la nature cristalline des dits "flocs" peut être masquée par une cinétique trop rapide.

L'approche analytique de la transition de phases offre un critère très simple pour se convaincre de la nature gaz-solide de l'équilibre. En effet, la loi logarithmique, lorsque Φ est petit ($< 20\%$), est la signature d'un tel équilibre où l'entropie du gaz parfait des particules colloïdales domine. Quelles que soient la forme et l'origine de l'interaction attractive qui perturbe la transition sphères dures, la dépendance en Φ de la ligne de transition fluide-solide doit tendre inexorablement vers un régime en $\log \Phi$. Ce régime disparaît pour donner naissance à un équilibre liquide-gaz lorsque celui-ci est permis. Les arguments développés à ce sujet dans le dernier chapitre conduisent à une conclusion d'une extrême importance ; elle permet d'éclaircir la différence des comportements observés dans les systèmes colloïdaux qui peuvent être constitués par des particules ou des gouttelettes dont la taille peut varier entre 0,01 et 1 micron. Puisque la taille des particules conditionne l'existence d'un point triple, il apparaît logique que les colloïdes "gros" (0,1-1 micron) ne manifestent que des transitions fluide-solide et que les colloïdes "fins" (0,01-0,1 micron) manifestent des transitions liquide-gaz. La différence de comportement est donc essentiellement fonction de la taille, beaucoup plus que de la nature de l'interaction.

Pour finir, nous pouvons imaginer des conséquences plus spécifiques aux émulsions. Il est clair, que dans ces travaux, les émulsions ont perdu leur spécificité ; l'huile aussi fluide que l'eau peut manifester ses particularités si on autorise par la pensée une certaine coalescence des gouttelettes. Allons plus loin et imaginons que le mécanisme de coalescence soit tel que celui-ci favorise la coalescence au sein des cristaux d'huile en raison des contacts plus fréquents entre gouttelettes. Apparaîtrait alors à l'expérimentateur un résultat bien curieux, puisque de l'huile surnagerait en équilibre avec l'émulsion. Il serait alors obligé d'admettre que le tensioactif va à l'encontre de la solubilisation de l'huile, mais ceci après avoir tenté vainement de redissoudre l'huile en ajoutant du tensioactif..

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- AKHILESH K., TATA R.V.R., SOOD A.K., KESAVAMOORTHY R., Phys.Rev. Letters, **60**, 2438 (1988)
- ALDER B.J., HOOVER W.G., YOUNG D.A., J. Chem. Phys. **49**, 3688 (1968)
- ARONSON M.P., Langmuir **5**, 494 (1989)
- ASAKURA SHO, OOSAWA F., J. Chem. Phys. **22**, 1255 (1954)
- ATTARD P., J. Chem. Phys. **91** (1989)
- BAXTER R.J., J. Chem. Phys. **49**, 2770 (1968)
- BELLONI L., Phys. Rev. Lett. **57**, 2026 (1986)
- CABANE B., WONG K., WANG T.K., LAFUMA F., DUPLESSIX R., Colloid and Polymer Sc. **266**, 101 (1988)
- FRENKEL D., VOS R.J., DE KRUIF C.G. and VRIJ A., J. Chem. Phys. **84** (1986)
- GAST A.P., HALL C.K., RUSSEL W.B., J. of Coll. Int. Sc. **96** 251 (1983)
- GAST A.P., RUSSEL W.B., HALL G.K., J. Coll. Int. Sc. **109**, 160 (1986)
- HAMAKER H.C., Physica **4**, 1058 (1937)
- HANSEN J.P., McDONALD I.A., *Theory of simple liquids*, Academic Press, New York (1976)
- HANSEN J.P., VIEILLEFOSSE P., Phys. Rev. Lett. **37**, 391 (1976)
- HANSEN J.P., HAYTER J.B., Mol. Physics **46**, 651 (1982)
- HAYASHI S., IKEDA S., J. Phys. Chem. **84**, 744 (1980)
- HAYTER J.B., PENFOLD J., Mol. Physics **42**, 109 (1981)
- HEK (de) H., VRIJ A., J. Coll. Int. Sc. **84** (1981)

- HUANG S., SAFRAN S.A., KIM M.W., GRETT G.S., KOTLARCKYK M., QUIRKE N., *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984)
- ISRAELACHVILI J.N., *Intermolecular and surfaces forces*, Academic Press, New York (1985)
- IUPAC Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units*, Pure and Appl. Chem. **31**, 579 (1972)
- JANSEN J.W., C.C. DE KRUIF, VRIJ A., *J. Coll. Int. Sc.* **114** (1986)
- JOANNY J.F., LEIBLER L., DE GENNES P.G., *J. of Polymer Sc. Polym. Phys.* **17**, 1073 (1979)
- KERKER M., *The scattering of light*, Academic Press, New York (1969)
- KLEIN J., *J. Coll. Int. Sc.* **111**, 305 (1986)
- LEBOWITZ J.L., *Phys. Rev. A* **133** (1964)
- LEMAIRE B., BOTHOREL P., ROUX D., *J. Phys. Chem.* **87**, 1023 (1983)
- LIFSHITZ E.M., *Sov. Phys.* **2**, 73 (1956)
- LIN M.Y., *Nature* **339**, 360 (1989)
- LISSANT K.J., *Emulsion and emulsion technology*, **6**, M. Dekker, New York (1974)
- MISSEL P.J., MAZER N.A., BENEDEK G.B., CAREY M.C., *Solution behavior of surfactants*, **I**, E.J. Fendler and K.L. Mittal eds, Plenum Press, New York (1982)
- MISSEL J.P., MAZER N.H., BENEDEK G.B., CAREY M.C., *J. Phys. Chem.* **87**, 1264 (1983)
- OKUBO T., *J. Chem. Phys.* **90**, 2408 (1989)
- PIERANSKY P., *Contemp. Phys.* **24**, 25 (1983)
- RIGAUT J.P., *J. of Microscopy* **138**, Pt. 2, 189 (1985)
- ROSSI G., PINCUS P., *Europhys. Lett.* **5**, 641 (1988)
- ROUX D., BELLOCQ A.M., *Chem. Phys. Lett.* **94**, 156 (1983)

- SCHORSCH, *Les silicones. Production et application*, Techno-Nathan (1988)
- SHARMA R.V., SHARMA K.C., *Physica* **89A**, 213 (1977)
- SMITS C., BRIELS W.J., DHONT J.K.G., LEKERKERKER, *Progress in Coll. & Polym. Sc.* **79**, 287 (1989)
- SOGAMI I., ISE N., *J. Chem. Phys.* **81**, 6320 (1984)
- SPERRY P.R., HOPFENBERG H.B., THOMAS N.C., *J. Coll. Int. Sc.* **82**, 62 (1981)
- SPERRY P.R., *J. Coll. Int. Sc.* **87**, 375 (1982)
- SPERRY P.R., *J. of Coll. Int. Sc.* **99**, 97 (1984)
- STÖRBER W., FINK A., BOHM E., *J. Coll. Int. Sc.* **29**, 62 (1968)
- VAN HELDEN A.K., JANSSEN J.W., VRIJ A., *J. Coll. Int. Sc.* **81** (1981)
- VAN DE HULST H.C., *Light scattering by small particles*, Wiley, New York (1957)
- VERWEY E.J.W., OVERBEEK J.F.G., *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948)
- VRIJ A., *Pure and Appl. Chem.* **48**, 471 (1976)
- WATTS R.O., MCGEE I.J., *Liquid state chemical physics*, Wiley Interscience (1976)
- WIGNER E., *Trans. Far Soc.* **34**, 678 (1938)
- WILLIAMS R., CRANDALL, *Phys. Lett.* **48A**, 225 (1974)

