

(9)

$V = m_c v_c$, où v_c est la vitesse du groupe méthyle.

On a: $\frac{4}{3} \pi R^3 = m V = m m_c v_c$

et $4\pi R^2 = m S$

$$\Rightarrow \frac{m S R}{3} = m m_c v_c$$

$$\Rightarrow \boxed{R = \frac{3 m_c v_c}{S}}$$

Donc: le rayon est déterminé par la longueur de la chaîne HC, et par les forces attractives et répulsives entre les têtes polaires, qui déterminent la valeur de S .

$\Rightarrow$ si $S \uparrow$, $R \uparrow$

si $m_c \uparrow$, $R \uparrow$

(on peut aussi dire que $m = 4\pi \left(\frac{3 m_c v_c}{S} \right)^2 / S$

$$\Rightarrow m = 36\pi \frac{m_c^2 v_c^2}{S^3}$$

$$\boxed{m \approx 100 \frac{v_c^2}{S^3} m_c^2}$$

ex: SDS (dodecylsulfate de sodium)

$m_c v_c$ (nm ³)	$V = m m_c v_c$ (nm ³)	m	R (nm)	S (nm ²)
0,35	26	74	1,84	0,57

On remarque que R est proche de la longueur (10)
d'une chaîne HC en configuration étirée, qui vaut,
pour 1 chaîne $-CH_2-(CH_2)_{n-2}-CH_3$

$$l(\text{nm}) = 0,1275(n_c - 1) + 0,19 + 0,23$$

$$\text{soit } l = 1,82 \text{ pour 1 chaîne à 12 atomes de C comme le SDS.}$$

$\Rightarrow$ la chaîne est étirée dans la molécule de SDS,
et c'est généralement le cas.

Conséquences

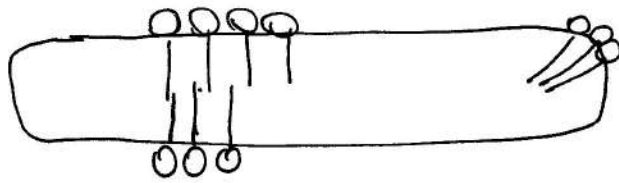
- Dans le cas d'agents de surface non ioniques, les têtes polaires sont entourées de molécules d'eau avec liaisons H.
Si $T \uparrow$, $\downarrow$ de ces interactions, $\rightarrow \uparrow$ ($\ominus$ de molécules d'eau autour des têtes polaires), et $R \uparrow$.

- Dans le cas d'agents de surface ioniques, si on T la force ionique du milieu en rajoutant un électrolyte fort, il y a écrantage des répulsions entre têtes polaires, et $\rightarrow \downarrow$, d'où $R \uparrow$.

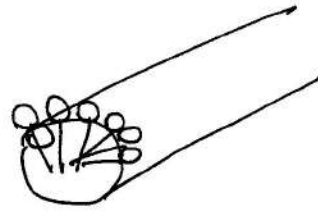
$\rightarrow$ ^{le rayon de} Taille micelle $n' \uparrow$ pas au-delà de la valeur

$R =$ longueur de la chaîne HC étirée

car il n'y a pas de vide à l'intérieur de la micelle, et si $\rightarrow \downarrow$, on a apparition de micelles cylindriques



coupe longitudinale



coupe transversale

Les micelles peuvent devenir très longues et s'enchevêtrer comme des polymères en solution.

Par ex. dans certains shampooings, on rajoute des électrolytes pour $\downarrow$ ζ et former de longues micelles cylindriques qui épaississent le shampooing.

1.3.2 Dynamique des constituants

les micelles sont des agregats dynamiques :

- la durée de vie de l'agent de surface dans la micelle est de 10^{-8} à 10^{-3} s, il y a échange avec ceux des autres micelles et avec les espèces solubilisées en solution hors micelles.

- H_2O se place en couche fine près des têtes polaires, temps de vie de 10^{-8} s, échange avec les autres molécules d'eau de la pseudophase continue.

- l'intérieur de la micelle a les propriétés d'un milieu organique lipophile (on parle de "goutte d'HC")

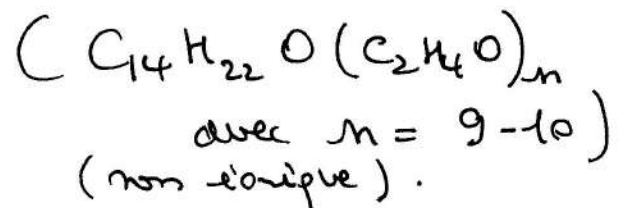
Par RMN ^{13}C , on a pu visualiser tous les C des chaînes et voir leur distance / surface de la micelle

⇒ les extrémités de chaînes sont présentes dans tout le volume de la micelle, comme 1 goutte d'HC liquide. (12)

et $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$:

à 25°C	H ₂ O	78
	Gton	24
	CH ₂ Cl ₂	9

et intérieur de la micelle 10
si micelle de triton X-100

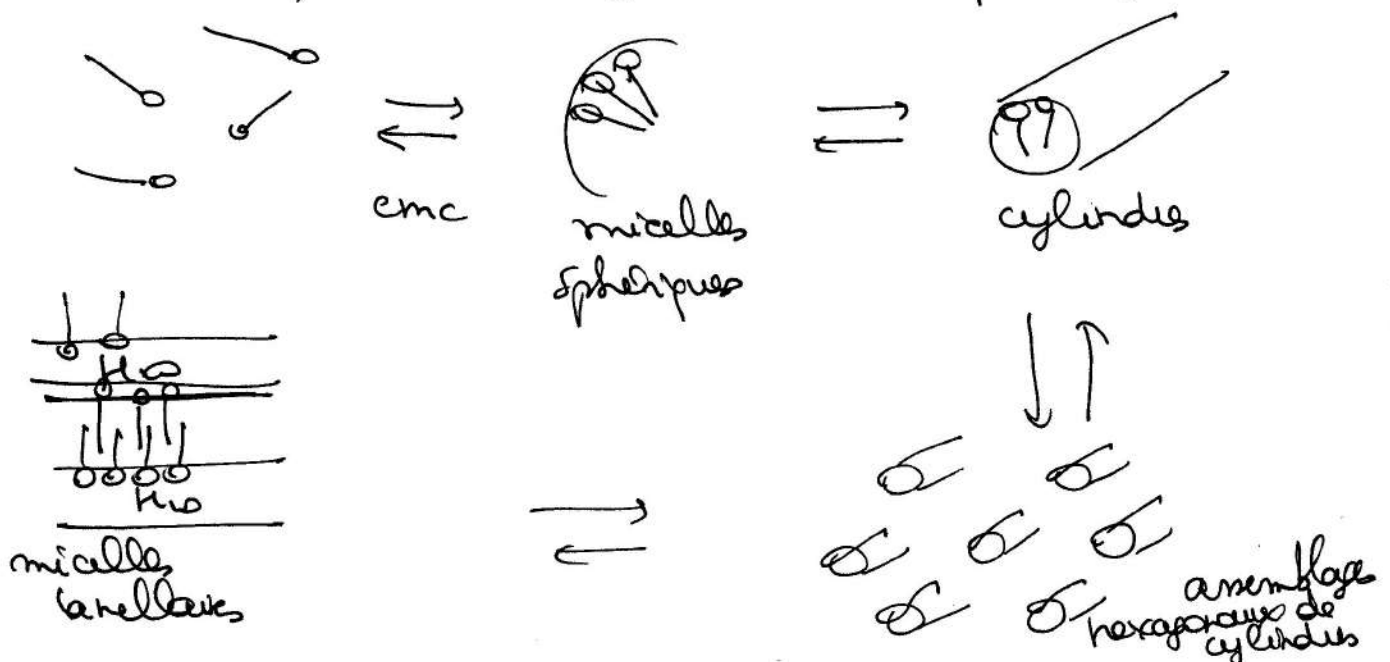


→ beaucoup de fluidité dans les micelles et peu

$mS_{(aq)} = S_{m(aq)}$
 $\Delta_r S^\circ > 0$.

1.3.3. Organisation supramoléculaire

lorsqu'on ↑ la concentration de l'agent de surface en solution, on observe (en suivant aqueux)



1.3

tensioactif = sels de potassium

Diagramme de phase T vs Concentration en eau (%) pour les émulsions huile dans eau.

Le diagramme illustre les transitions de phase en fonction de la température (T) et de la concentration en eau (%).

Zones et Phases :

- Zone solide :** Représentée par une zone hachurée à faible concentration en eau.
- Phases biréfringentes visqueuses :**
 - Lamellaire :** Représenté par des couches alternées d'eau (H_2O) et de lipides.
 - Hexagonale :** Représenté par des lipides organisés en un réseau hexagonal.
 - Cylindrique :** Représenté par des lipides organisés en cylindres.
- Solution micellaire :** Représentée par des micelles sphériques à haute concentration en eau.

Températures critiques :

- T_i : Point de transition entre la zone solide et les phases biréfringentes visqueuses.
- T_c : Point de transition entre les phases biréfringentes visqueuses et la solution micellaire.

Le diagramme est gradué en concentration en eau (%) de 0 à 100.

1.3.4. On peut parler de la solubilisation dans les micelles micellaires

1.3.5. les micelles inverses

de γ de γ en tensioactif (publ.).

Les solvants peu polaires solubilisent les agents de surface sous forme micellaire. Il s'agit de micelles univeses.

la formation des micelles inverse se fait par association progressive des molécules de tensioactif



$2S = S_2$ $3S_2 = 2S_3$... $\nearrow$ pent
 Mais dans les schistes les peu planes, il faut en apport d'eau
 pour stabiliser la maille minérale, sinon seuls des pent aggrégats existent

② Emulsion

(14)

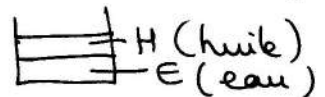
(2-1.) Composition

Il s'agit de systèmes hétérogènes, constitués d'une dispersion de gouttelettes d'un liquide dans un autre, les 2 liquides étant non miscibles (système biphasique).

Si majorité H₂O (H₂O = phase continue),
émulsion appelée huile dans eau, aussi appelée
émulsion directe (huile = cyclohexane par ex ...) = phase dispersée.

Si majorité huile, émulsion eau dans huile, ou
émulsion inverse (huile phase continue, eau phase dispersée).

Souvent tensions interfaciales élevées $\Rightarrow$ tendance à $\downarrow$ leur interface. L'interface la plus petite étant l'horizontale entre les 2 phases lorsqu'elles sont complètement séparées, c'est vers cet état que va tendre l'émulsion. On appelle cela la démixtion.



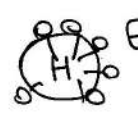
Pour conserver l'émulsion et empêcher la démixtion, il faut un apport d'énergie :

↙
force "brutale" : le cisaillement
(autrement dit l'agitation)

↘
force "persuasive"
l'apport d'agents de surface qui vont stabiliser les interfaces.

On parle de micelles "gonflées"

$\longrightarrow$

 H = huile
E = eau

2.2. la démixtion

(15)

Toute émulsion va tendre vers la démixtion, même si elle est stabilisée par des agents de surface.

Étapes vers la démixtion:

- crémage ou sédimentation
- floculation
- coalescence

→ Crémage ou sédimentation: il s'agit d'un rassemblement des gouttelettes vers le haut ou vers le bas du contenant, sous l'action résultante de la pesanteur et de la poussée d'Archimède.

En effet, la poussée d'Archimède n'équilibre pas le poids de la gouttelette si les liquides n'ont pas la même masse volumique,

et les particules sont soumises à une force résultante de norme

$$F = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta \rho g, \text{ où } R \text{ est le rayon}$$

de la gouttelette, $\Delta \rho$ la différence de masse volumique entre les 2 phases et g l'accélération de la pesanteur.

Selon le signe de $\Delta \rho$, la force sera vers le haut ou vers le bas.

la gouttelette se met en mouvement, et est soumise à une force de frottement, opposée, de norme

$$F_f = 6\pi \eta R v, \text{ où } \eta \text{ est la viscosité de la phase continue.}$$

Les 2 forces sont de normes égales, et la gouttelette prend donc la vitesse constante v /

$$\begin{aligned} 6\pi \eta R v &= \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta \rho g \\ \Rightarrow \left[v &= \frac{2}{3} \frac{R^2 \Delta \rho g}{\eta} \right] \end{aligned}$$

les gouttelettes vont donc soit remonter, soit descendre, et on voit que les gouttelettes les plus grosses (R plus élevé) vont se déplacer plus vite que les plus petites.

Ces mouvements désordonnés vont pouvoir entraîner la

→ floculation: association au contact de plusieurs gouttelettes qui conservent leur individualité, puis la

→ Coalescence: formation d'une gouttelette à partir de deux ou plusieurs gouttelettes associées.

la durée de vie des émulsions, même stabilisées par des agents de surface est très variable: de quelques dizaines de seconde à quelques mois.

C'est ce qui fait une de leur différence avec les microémulsions, qui sont des émulsions extrêmement stabilisées.

③. les microémulsions.

③.1. Composition

C'est une émulsion, donc un mélange d'eau (ou parfois formamide CHONH_2) et d'huile.

Elle est stabilisée à la fois par l'ajout de

- un agent de surface
- et • un co-tensioactif (alcool à courte chaîne ($\text{C}_3 - \text{C}_6$) ou amine à courte chaîne ($\text{C}_3 - \text{C}_6$)).

(Il y a quelques rares microémulsions sans co-tensioactif)
⇒ cette double stabilisation lui donne des propriétés remarquables

③.2. Propriétés:

la microémulsion est transparente

(on ne voit plus les 2 phases)

C'est la dispersion d'un milieu dans l'autre (semble homogène)

est très grande

par ex: gouttelettes très petites, diamètre $< 1 \mu\text{m}$

• la tension interfaciale → 0

⇒ durée de vie → $+\infty$.

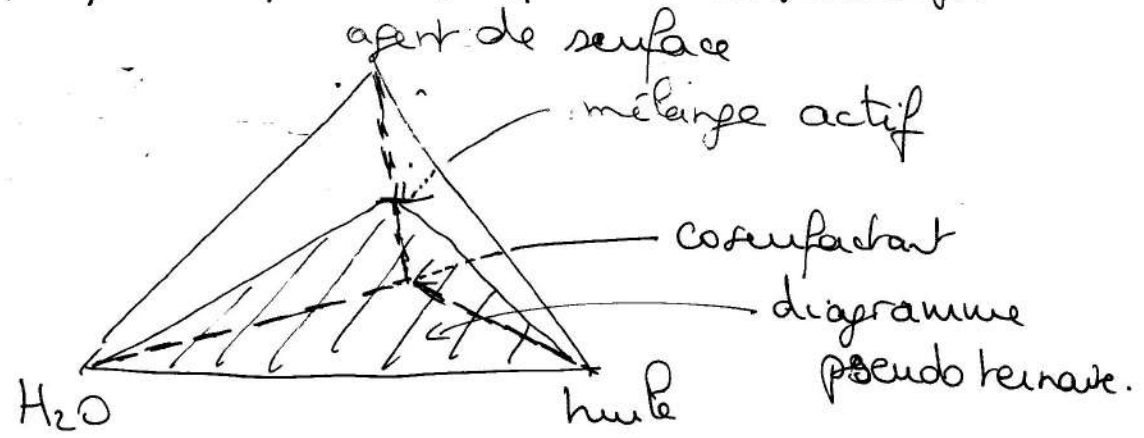
⇒ pour rechercher les domaines de microémulsion formés avec les 4 constituants, on recherche les domaines de transparence.

③.3. Diagrammes pseudo-ternaires

En effet, il ne suffit pas de mélanger de l'eau, de l'huile un agent de surface et un co-tensioactif pour obtenir une

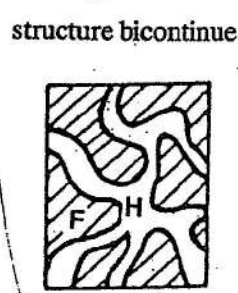
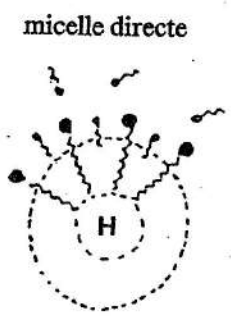
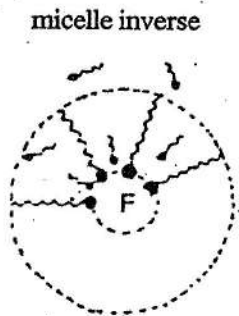
microémulsion. le système observé est souvent opaque, laiteux, et la recherche des proportions pour obtenir une microémulsion passe par la construction de diagrammes de phase.

Mais la microémulsion fait intervenir 4 constituants, le diagramme de phase est un tétraèdre, difficile à utiliser. On fait des coupes pour travailler sur des diagrammes pseudo ternaires à 2 dimensions, en fixant le rapport agent de surface / cosurfactant, appelé mélange actif.



3.4. Structure

Selon les proportions des quatre constituants, on peut avoir schématiquement trois types de structure :



~~~~~ tensioactif  
~~~~~ cotensioactif

F : formamide
H : huile

(sujet agrégation 1990c)

Figure 9

En milieu riche en formamide (ou en eau) on obtient une micelle directe. En milieu riche en hydrocarbure, il se forme des micelles inverses. La structure bicontinue est obtenue quand les quantités de solvant polaire et d'hydrocarbure sont sensiblement équivalentes.

Le cosurfactant intercalant entre les molécules d'agent de surface a pour rôle de fluidifier les interfaces et de stabiliser l'ensemble. (film mixte agent de surface et cosurfactant)

La structure bicontinue est une structure particulière où des canaux de formamide (ou d'eau) et d'huile s'enchevêtrent sans ordre particulier : c'est en quelque sorte une solution de deux composés initialement non miscibles.

voir les applications dans le paragraphe 3.3.5 de la publication

(19)

Conclusion

Intérêt et avantages de ces milieux
fin publi.

Source : . Publi: Nixé au point,
structure physicochimique de milieux
dispersés, micelles, émulsions et
microémulsion
A. Berthod
J. chimie physique, 1983, 80, n°5, p. 407.

- liquides, solutions, dispersions, émulsions, fel
Cabane, Belin
- gouttes, bulles, gouttes et ondes
de fennes, Belin
- la jiste agile C. Williams,
les éditions de physique