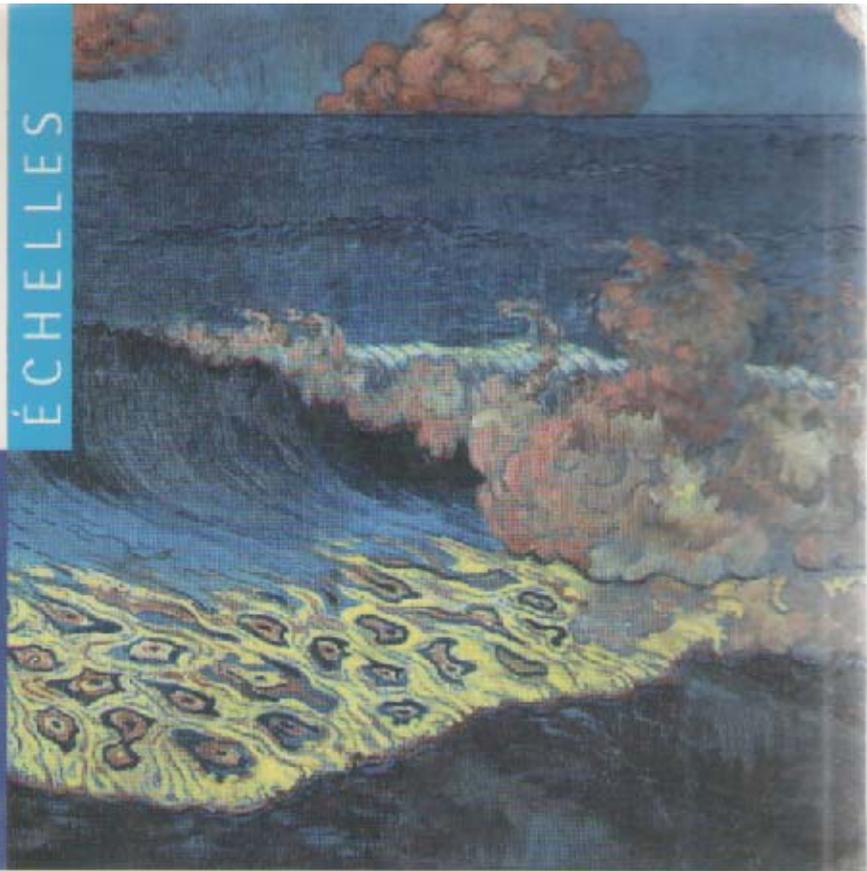


ÉCHELLES

Bernard
Cabane

Collection

Sylvie
Hénon



Liquides

Solutions, dispersions,
émulsions, gels

Belin

2-530-120-1

ÉCHELLES

Collection

Liquides



Solutions, dispersions, émulsions, gels

Bernard
Cabane

Sylvie
Hénon

Belin

8, rue Férou 75278 Paris Cedex 06
www.editions-belin.com

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE INTRODUCTION À L'ÉTAT LIQUIDE	11
Introduction générale	
1 Invitation au voyage.....	11
2 Pourquoi l'état liquide est-il important pour nous ?.....	11
3 Quelles sont les principales propriétés de l'état liquide ?.....	13
4 Pouvons-nous prédire les propriétés d'un liquide à partir de celles des molécules ?.....	14
5 Pourquoi l'état liquide est-il si difficile à décrire ?.....	15
6 Itinéraire.....	17
Interactions moléculaires et ioniques	
Chapitre 1 QUELLES INTERACTIONS PERMETTENT L'ÉTAT LIQUIDE ?.....	22
1 L'exclusion au recouvrement des molécules.....	22
2 Les liaisons inter-atomiques.....	23
3 Les forces intermoléculaires.....	24
4 Effets combinés des forces répulsives et attractives.....	25
Chapitre 2 INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES.....	26
1 Introduction.....	26
2 Interactions directes et cohésion.....	29
<i>Exercice Interactions électrostatiques en présence d'agitation thermique</i>	37
3 Interactions en solution.....	38
<i>Exercice Polarisabilité d'une sphère.....</i>	<i>42</i>
Chapitre 3 INTERACTIONS DE POLARISATION MUTUELLE.....	47
1 Introduction.....	47
2 Calcul « pédestre » de la force de London.....	48
3 Ordre de grandeur de la force de London.....	49
4 Interactions de Van der Waals.....	50
5 Additivité des interactions.....	50
6 Interactions en solution.....	51
7 Conclusion sur les interactions de London.....	53
<i>Exercice I. Forces de Van der Waals dans un milieu</i>	
<i>II. Film de Rollin.....</i>	<i>53</i>

Chapitre 4 LIAISONS HYDROGÈNE	56
1 Introduction.....	56
2 Evidences expérimentales.....	57
3 Nature de la liaison.....	58
4 Liaisons H entre petites molécules : directionnalité.....	62
5 Liaisons H dans les macromolécules : sélection d'une structure.....	63
DEUXIÈME PARTIE ÉTATS STABLES	
65	
Liquides purs	
Chapitre 5 LIQUIDES FORMÉS DE MOLÉCULES APOLAIRES, HYDROCARBURES	67
1 Transition liquide-gaz.....	68
2 Transition liquide-solide.....	72
3 L'état liquide des hydrocarbures.....	77
4 L'état liquide des huiles silicone.....	79
Chapitre 6 LIQUIDES MACROMOLÉCULAIRES	83
1 Introduction.....	83
2 Une chaîne idéale.....	87
3 Un ensemble de chaînes.....	91
4 Élasticité caoutchoutique.....	94
Chapitre 7 LIQUIDES POLAIRES	100
1 Introduction.....	100
2 Cohésion des liquides polaires.....	100
3 Constante diélectrique des liquides polaires.....	102
<i>Exercice Constante diélectrique des liquides polaires : comportement à la solidification</i>	105
Annexe Constante diélectrique des liquides polaires associés	107
Chapitre 8 L'EAU	110
1 Introduction : un liquide plein de vides.....	110
2 La molécule isolée, le dimère et les oligomères.....	115
3 Structures des phases solides (glaces).....	118
4 Structures de l'eau liquide.....	122
5 Expériences numériques.....	128
6 Modèles théoriques.....	132
7 Conclusion.....	135
<i>Exercice Entropie résiduelle de la glace</i>	136
Chapitre 9 TENSION SUPERFICIELLE ET TENSION INTERFACIALE DES LIQUIDES PURS	139
1 Tension superficielle et cohésion des liquides.....	139

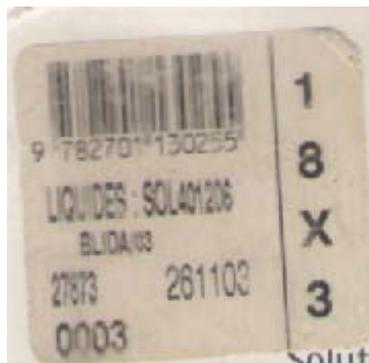
2 Tension interfaciale et adhésion	141
3 Tension superficielle ou interfaciale : méthodes de mesure	147
Solutions	
Chapitre 10 SOLUTIONS DE PETITES MOLÉCULES	152
1 Introduction	152
2 Entropie de mélange	153
3 Énergie de mélange	156
4 Équilibre de phases	159
5 Considérations pratiques	161
Chapitre 11 SOLUTIONS DE MACROMOLÉCULES	164
1 Introduction	164
2 Entropie de mélange	168
3 Énergie de mélange	171
4 Énergie libre de mélange	172
5 À la recherche du bon solvant	175
Annexe A Entropie de mélange d'après Flory	177
Annexe B Limite de miscibilité complète	180
Chapitre 12 PRESSION OSMOTIQUE DES SOLUTIONS	183
1 Introduction	183
2 Description thermodynamique de l'équilibre osmotique	184
3 Potentiel chimique du solvant dans une solution	185
4 Équilibre osmotique	187
5 Pression osmotique	187
6 Équilibres solution-vapeur	192
7 Des équilibres osmotiques courants	194
8 Osmose inverse et applications industrielles	195
<i>Exercice Compression osmotique</i>	196
<i>Exercice Un peu de thermodynamique des solutions</i>	198
Chapitre 13 SOLUTIONS IONIQUES	200
1 Introduction	200
2 Dissolution dans l'eau des solides ioniques	201
3 Répartition des charges dans une solution ionique	209
4 Répartition des petits ions autour d'un macro-ion	214
5 Interactions entre macro-ions éloignés	216
<i>Exercice Dégradation dans l'eau d'un film de peinture</i>	217
Annexe A Répulsions entre protéines dans le cristallin de l'œil	222
Annexe B Entropie des ions dans une solution ionique diluée	225

Solutions et associations	
Chapitre 14 SOLUTIONS DE MOLÉCULES HYDROPHOBES	226
1 Introduction	226
2 Données structurales	228
3 Données thermodynamiques	232
4 Modèles pour des petits solutés	234
5 Hydratation de grands solutés	235
6 Solutés amphiphiles	237
7 Interactions entre solutés apolaires	238
Chapitre 15 SOLUTIONS DE MOLÉCULES AMPHIPHILES	240
1 Introduction	240
2 Micellisation	247
3 Limites de solubilité et point de Krafft	256
4 Structures des micelles	260
5 Solutions micellaires inverses	269
6 Solubilisation micellaire et microémulsions	269
<i>Exercice Micelles cylindriques</i>	278
Annexe. Influence de la longueur de chaîne et de la salinité sur la valeur de la concentration micellaire critique	283
Chapitre 16 TENSIONS SUPERFICIELLES ET INTERFACIALES DES SOLUTIONS	290
1 Modèle de Gibbs et thermodynamique des interfaces	290
2 Énergie libre de surface et tension interfaciale	292
3 Isotherme d'adsorption de Gibbs	293
4 Film de surface, pression de film	294
5 Interfaces eau/huile	296
<i>Exercice Adsorption d'amphiphiles non-ioniques à l'interface huile/eau</i>	301
TROISIÈME PARTIE ÉTATS MÉTASTABLES	
307	
Dispersions	
Chapitre 17 GÉNÉRALITÉS SUR LES DISPERSIONS	309
1 Définitions	309
2 Échelle de la dispersion	309
3 Exemples	310
4 Propriétés des dispersions	312
5 États des dispersions	315

6 Pourquoi les dispersions ne sont-elles pas des états stables de la matière ?	316
7 Comment les dispersions peuvent-elles être métastables ?	319
8 Conditions de métastabilité	324
<i>Exercice I. Interactions de déplétion</i>	324
<i>Exercice II. Fluides électro-rhéologiques</i>	326
Chapitre 18 DISPERSIONS DANS L'EAU	330
1 Charges de surface et contre-ions	330
2 Hydratation	333
3 Pression osmotique due aux contre-ions (pas de sel ajouté)	336
<i>Exercice Poudres dispersables dans l'eau</i>	345
4 Pression osmotique due aux contre-ions (avec du sel ajouté)	350
5 Pression osmotique totale	358
Annexe Résolution de l'équation PB	362
Émulsions	
Chapitre 19 GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉMULSIONS	364
1 Définitions	364
2 Exemples	366
3 Propriétés des émulsions	368
4 Changements d'état	370
5 Métastabilité des émulsions	372
6 Pourquoi les émulsions ne sont-elles pas des états stables de la matière ?	372
7 Quels états du système peut-on utiliser ?	375
8 Systèmes stabilisants	376
Chapitre 20 FABRICATION ET DÉGRADATION DES ÉMULSIONS	382
1 Émulsification	382
2 Émulsification en cisaillement lent	383
3 Émulsification par passage dans un homogénéiseur haute pression	386
4 Dégradation des émulsions	388
5 Sédimentation	388
6 Flocculation	389
7 Coalescence	390
<i>Exercice I. Coalescence par inversion de courbure dans une émulsion</i> ..	392
<i>Exercice II. Émulsions doubles</i>	396
8 Mûrissement d'Ostwald	401
<i>Exercice III. Mûrissement d'Ostwald des émulsions</i>	403
<i>Exercice IV. Évolution d'une solution de micelles gonflées par de l'huile</i> ..	406

Gels

Chapitre 21 GÉNÉRALITÉS SUR LES GELS	410
1 Définitions	410
2 Exemples de gels	411
3 Composition des gels	414
4 Échelles spatiales	415
5 Échelles temporelles	416
6 États des gels	416
7 Clés d'analyse	417
Chapitre 22 QUELQUES GELS COURANTS	420
1 Gels macromoléculaires	420
2 Nature des jonctions	420
3 Déclenchement de la transition sol-gel	422
4 Structure et connectivité	424
5 Gonflement des gels macromoléculaires	428
6 Pression osmotique des macromolécules	428
7 Résistance élastique au gonflement	430
8 Équilibre de gonflement d'un gel non ionisé	432
9 Gels particuliers	433
10 Nature des interactions	434
11 Conséquences des interactions	436
12 Pression osmotique des gels particuliers	436
13 Déclenchement de la transition sol-gel	437
14 Écoulement	439
Conclusion générale	445
Index	446



1
8
X
3

ides

Solutions, dispersions, émulsions, gels

Les liquides sont extrêmement courants dans la plupart des procédés industriels, mais des trois états usuels de la matière, l'état liquide est celui que nous comprenons le moins bien. Or nombre d'énigmes se posent à l'industriel comme au biologiste, au chimiste et au physicien : pourquoi eau et huile ne se mélangent pas spontanément ? En détergence, comment décoller les particules solides attachées aux fibres textiles ? Comment assurer le transport d'actifs hydrophobes à travers un milieu aqueux ? Comment procéder pour que les gels (cosmétiques, peintures, etc.) ne coulent pas par gravité, mais s'étalent facilement sous une contrainte plus forte ?

Cet ouvrage propose une description des liquides fondée sur la thermodynamique élémentaire. Illustré de nombreux exemples tant industriels que fondamentaux, il fait l'état de nos connaissances sur l'eau (le liquide le plus anormal de tous), les solutions de tensioactifs ou de polymères, les dispersions, les émulsions et enfin les gels.

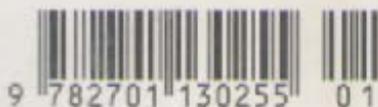
Un livre de référence qui vient combler un manque et devrait passionner étudiants, chercheurs et ingénieurs.

Bernard Cabane est directeur de recherche au CNRS et travaille au laboratoire de physique et mécanique des milieux hétérogènes (PMMH) à l'École supérieure de physique et de chimie de Paris (ESPCI).

Sylvie Hénon est maître de conférences à l'université Pierre-et-Marie-Curie et chercheur au laboratoire de biorhéologie et hydrodynamique physico-chimique (LBHP, Jussieu).

« Avec la collection "Échelles", nous voulons montrer que beaucoup de questions actuelles peuvent être abordées par des expériences simples, et aussi par des raisonnements simples. »

Pierre-Gilles de Gennes, Prix Nobel de physique



code 003025

Consultez notre site
www.editions-belin.com