

Physico-chimie des colloïdes et des interfaces



1

Patrice BACCHIN

bacchin@chimie.ups-tlse.fr

Laboratoire de Génie Chimique – Bat IIR1

Université Paul Sabatier

2

Pascal GUIRAUD

Pascal.Guiraud@insa-toulouse.fr

Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement

INSA Toulouse

Physico-chimie des colloïdes et des interfaces



1

Introduction

- Qu'est ce qu'un colloïde ?
- La problématique

Des causes

Charges électriques

- origines de la charge (cas des protéines)
- charge à une interface (théorie de Gouy-Chapman)
- charge sur une particule

Interactions entre interfaces

- attraction de van der Waals
- répulsion électrostatique
- interactions entre particules (théorie DLVO)

... aux conséquences.

Phénomènes électrocinétiques

- électrophorèse
- électro-osmose
- potentiel d'écoulement
- potentiel de sédimentation

L'agrégation

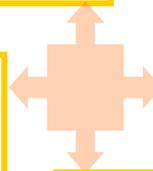
- Agrégation orthocinétique : lente ou rapide ?
- Agrégation péricinétique
- Bilan de population

Propriétés de transport

- pression osmotique
- mobilité
- diffusion
- sédimentation
- filtration ...

Viscosité et rhéologie

- Comportement rhéologique
- Transition rhéologique
- Exemple de mesure



2

Interactions non DLVO

- forces d'hydratation - forces hydrophobes
- polymères libres en solution et adsorbés
- stabilisation stérique
- floculation par pontage et par déplétion

Tensions de surface

- forces intermoléculaires et énergies de surface
- tensions superficielles, interfaciale, énergie de surface d'un solide

Capillarité

- relations de Young et Laplace
- montée et dépression capillaires
- méthodes de mesure de la tension superficielle

Mouillabilité et adhésion

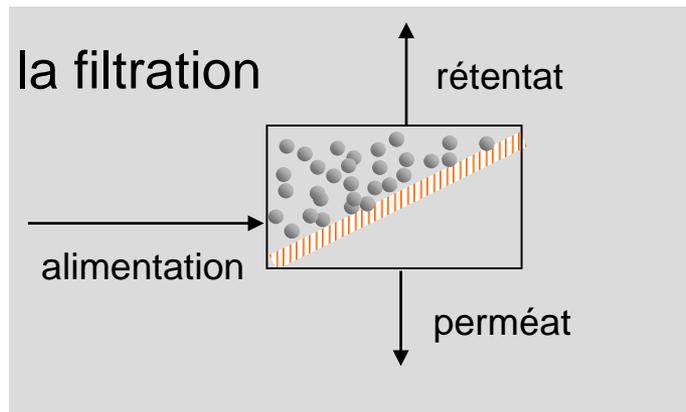
- angles de contact
- tensions critiques de mouillage d'un solide
- mouillabilité des poudres (test de Washburn)
- travail d'adhésion - relation de Dupré
- hydrophilie et hydrophobie des surfaces solides

Tensio-actifs

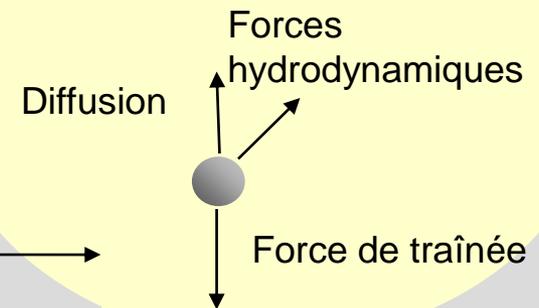
- caractère amphiphile
- organisation en solution - micelles
- émulsions, balance HLB, loi de Bancroft
- mousses
- agents mouillants et non-mouillants
- procédé de flottation
- détergence

Une nouvelle source de complexité dans un procédé

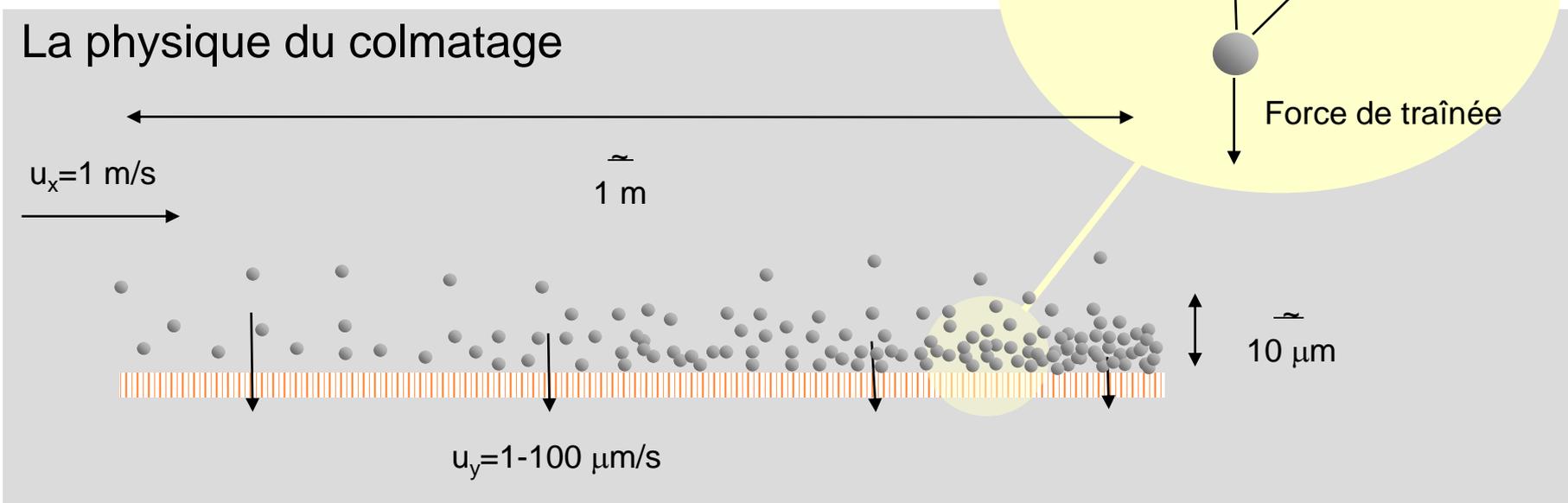
Exemple lors de la filtration



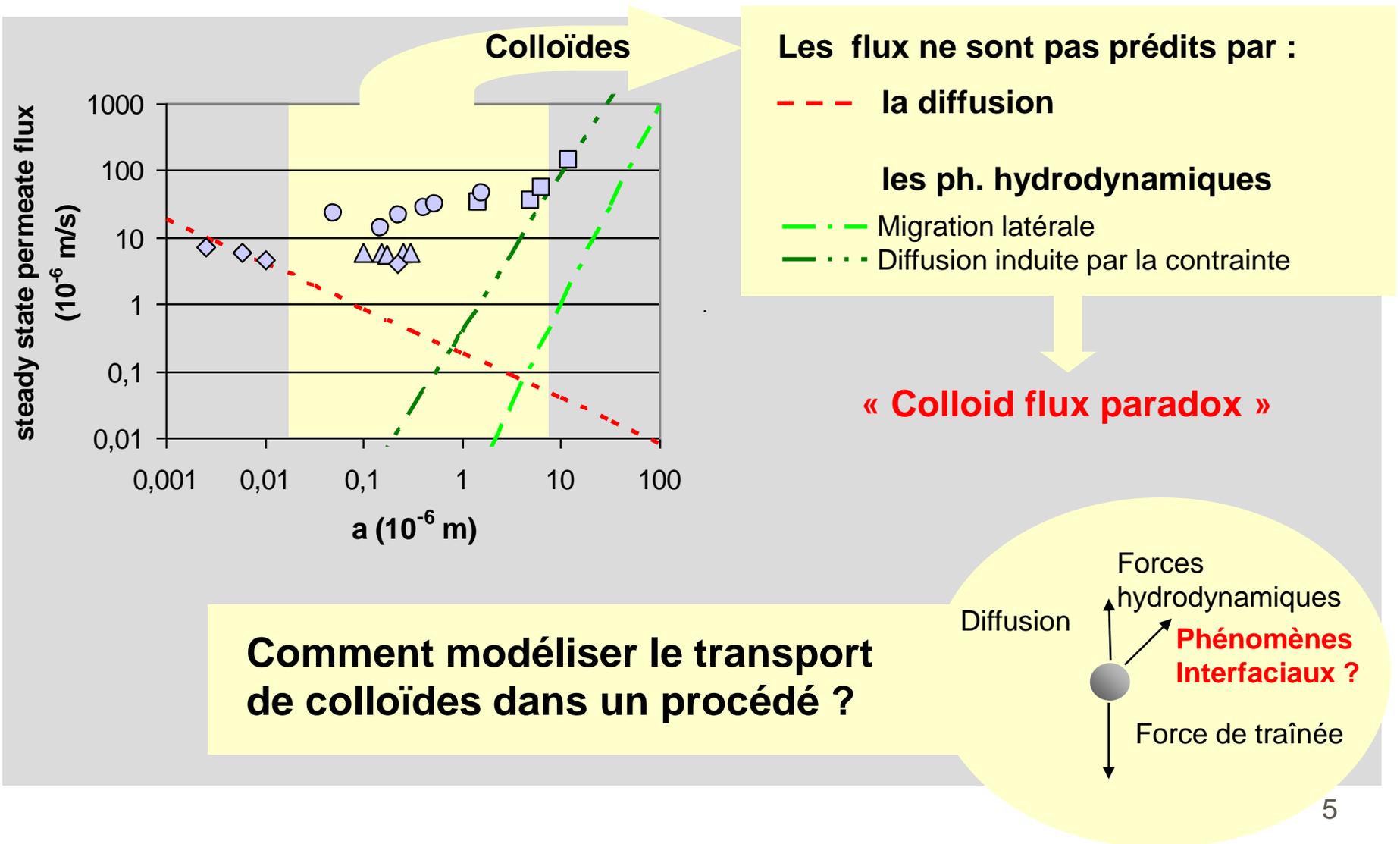
Classiquement un Équilibre entre :



La physique du colmatage



Une nouvelle source de complexité dans un procédé (2)



Qu'est-ce qu'un colloïde?

Solutions

- Mvt Brownien
- Etat solubilisé stable

Dispersions colloïdales

- Mvt Brownien > Effet de la gravité
- Etat dispersé = métastable

Suspensions

- Sédimentation sous l'effet de la gravité
- Etat dispersé = suspendre par agitation

Aire d'interface = 100 m²/g

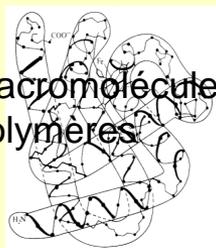
1 nm



nanotubes

10 nm

Macromolécules
polymères

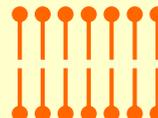


100 nm

cristal



micelles



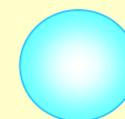
microscopie optique

1 μm



particule
solide

goutte



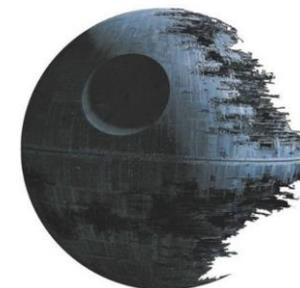
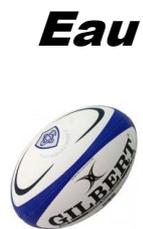
Selon l'IUPAC* : *the supramolecular entities whose extension in at least one spatial direction lies between 1 nm and 1 μm*

Un univers de taille et de forme !

L'échelle des colloïdes ...



... à l'échelle humaine



Une grande variété de taille et de volume

Il y a 1 milliards de nm^3 dans $1 \mu\text{m}^3$

Qu'est-ce qu'un colloïde?

Milieu	Particule	Type	Naturel	Technique
liquide	solide	sol	eau de rivière	encre, peinture
liquide	liquide	émulsion	lait	huile de coupe
liquide	gaz	mousse	eau minérale gazeuse	extincteurs
gaz	solide	aérosol	fumée	pharmaceutiques à inhaler
gaz	liquide	aérosol	nuages	insecticide
solide	solide	alliage	bois, os	matériaux composites
solide	liquide	milieu poreux	gisement pétrolier, opale	membrane polymérique
solide	gaz	mousse solide	Pierre ponce	zéolites, plastiques expansés

Les colloïdes se retrouvent dans la **grande majorité des procédés.**

Qu'est-ce qu'un colloïde?

Un petit volume avec une grande interface

$$\frac{A}{V} = \frac{\text{surface des particules}}{\text{volume de la suspension}} = \overbrace{\frac{4\pi a^2}{\frac{4}{3}\pi a^3} \phi}^{\text{sphères}} = \frac{6\phi}{d_p}$$



d_p	surface
1 μm	300 m^2
100 nm	3000 m^2
10 nm	3 10^4 m^2
1 nm	3 10^5 m^2

Les systèmes colloïdaux ont les **propriétés des interfaces et de leurs interactions** et non pas celles des phases qui les composent.

Perpetuellement en mouvement

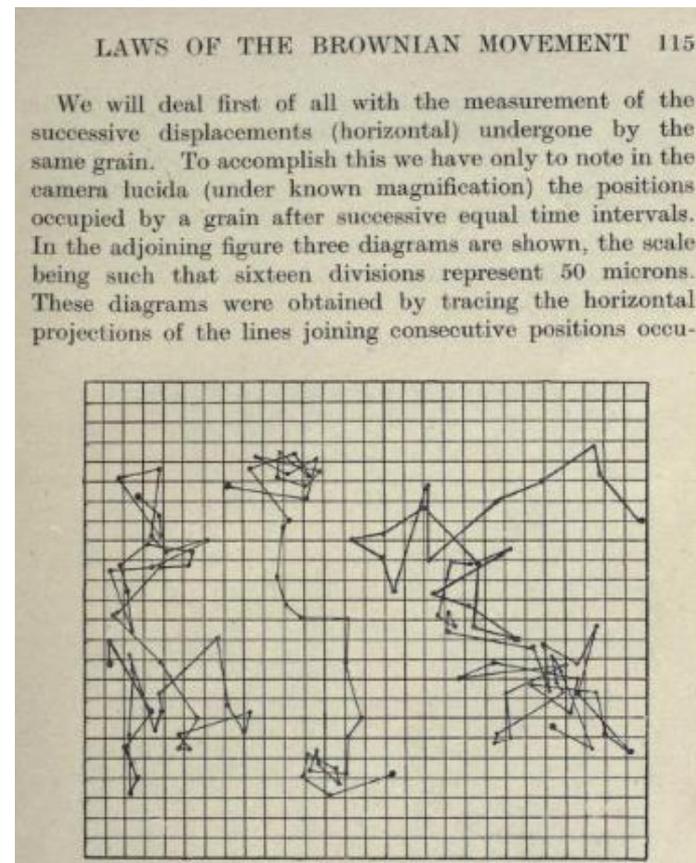
Un colloïde : ça diffuse

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R}$$

2R *distance moyenne
parcourue en 1 min*

1 μm	5 μm
100 nm	16 μm
10 nm	50 μm
1 nm	0.16 mm

$$d = \sqrt{Dt}$$



Mouvement de colloïdes de 0.53 μm de rayon observé sous microscope à intervalle de 30 seconds (taille d'un carré 3.2 μm)
Jean Baptiste Perrin, Atoms, 1914

Colloïdes et matière molle

Entités qui **interagissent faiblement** (par rapport à la réaction chimique classique)
mais sur des **distances importantes** (jusqu'à 10 fois leurs rayons)

Les propriétés sont alors contrôlées par ces interactions faibles :
un petit changement dans ces interactions (peu d'énergie est nécessaire)
peut entraîner une réponse importante.

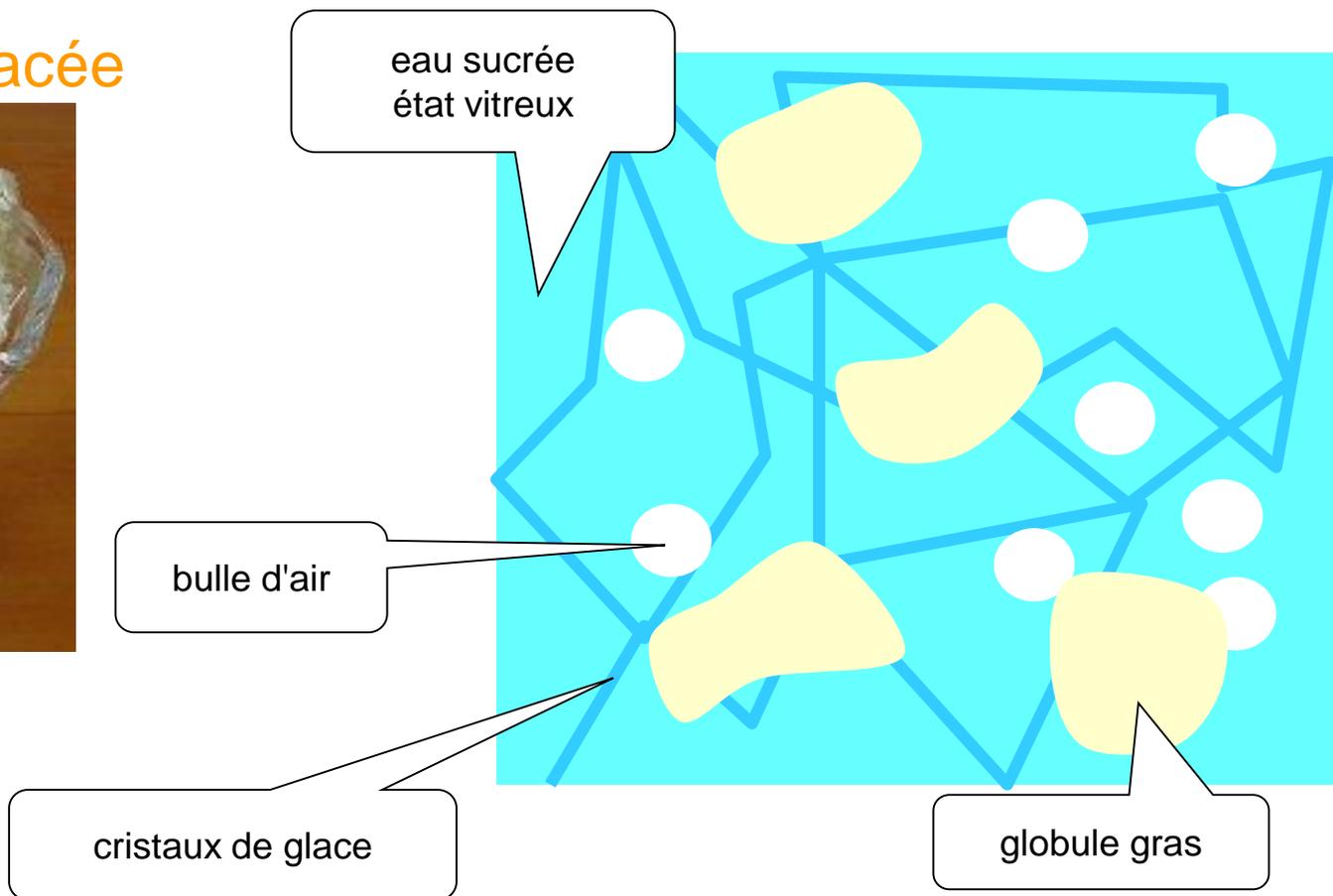
... on peut transformer la matière avec des actions extérieures faibles ...

Voilà la définition centrale de la matière molle.

Pierre Gilles de Gennes et Jacques Badoz, Les objets fragiles

Colloïdes et matière molle

La crème glacée



La problématique

Les interactions (...) entraînent un accroissement de complexité source de l'émergence de performances inattendues.

Albert Jacquard, L'équation du nénuphar

... Important areas of physical chemistry such as interfacial phenomena, colloids, clusters and, more generally, De Gennes "soft matter" should be revisited using the system approach and chemical engineering methods.

Jacques Villiermaux, Future challenges for basic research in chemical engineering
Chemical Engineering Science, 48 (1993)

...mais totalement ignorante de la " matière molle ". Nous souffrons en France d'une certaine spécialisation du génie chimique. On n'y trouve pas toujours la variété de culture exhibée par les départements américains de Chemical Engineering.

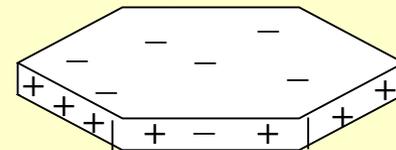
Pierre Gilles de Gennes, Chimistes et physiciens : synergies et lacunes
L'actualité chimique, 258 (2005)

La grande majorité des macromolécules et particules sont chargées :

Origine structurale

Substitution de charge d'ions Si^{4+} par Al^{3+} ou Mg^{2+}

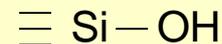
Charge négative de l'argile



Groupement ionisable en surface

Présence de groupe amphotères

Silice
Protéine
Oxyde

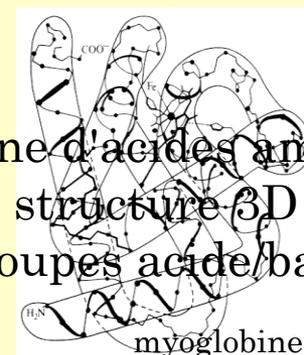


Adsorption ionique sélective

Adsorption anions (moins hydratés)

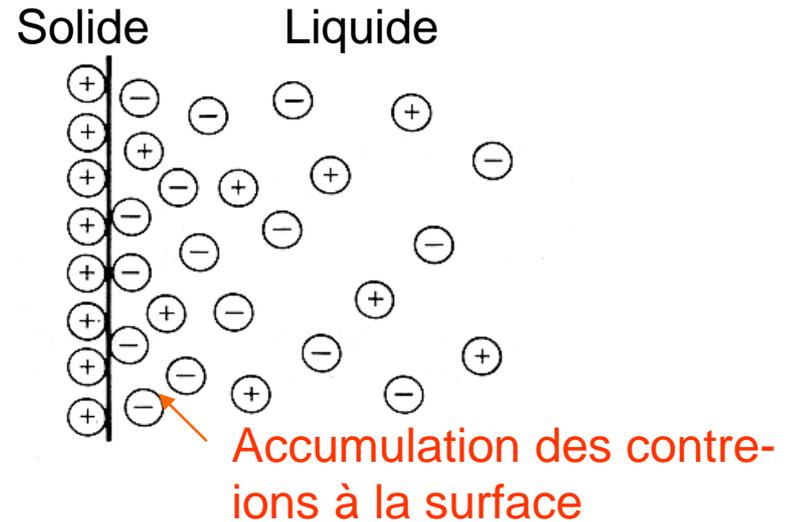
Agl

chaîne d'acides aminés
structure 3D
groupes acide/base



Répartition des co-ions et contre-ions au voisinage d'une surface chargée :

La double couche électronique diffuse



Distribution du potentiel électrostatique :

Equation de *Poisson*
(distribution de charge → potentiel électrique)

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho'}{\varepsilon}$$

$$\rho' = F \sum_i z_i c_i$$

$$\frac{c_i}{c_{i0}} = \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_B T}\right)$$

Equation de *Boltzmann*
(potentiel électrique → distribution d'ions)

Distribution du potentiel électrostatique (Théorie de Gouy-Chapman)

Hypothèse : - surface plane

- approx. de Debye-Hückel : $z_i e \psi \ll k_B T$ $\psi < 25,7 \text{ mV}$

$$\psi = \psi_w e^{-\frac{x}{\lambda_D}}$$

Solution exacte :

$$\tanh(z\hat{\psi} / 4) = \tanh(z\hat{\psi}_0 / 4) \exp(-\kappa_D x)$$

avec $\hat{\psi} = e\psi / kT$

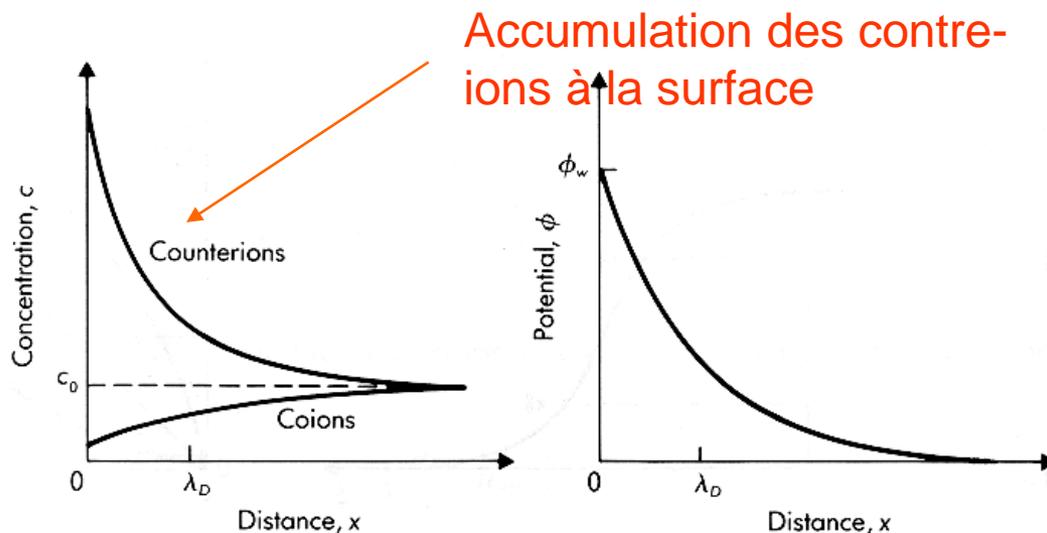
Avec la longueur de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 \sum z_i^2 c_i}} = \frac{3.07 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{I}} \text{ m}$$

mol/l

Force ionique : $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$

$$\lambda_D = \frac{1}{\kappa_D}$$

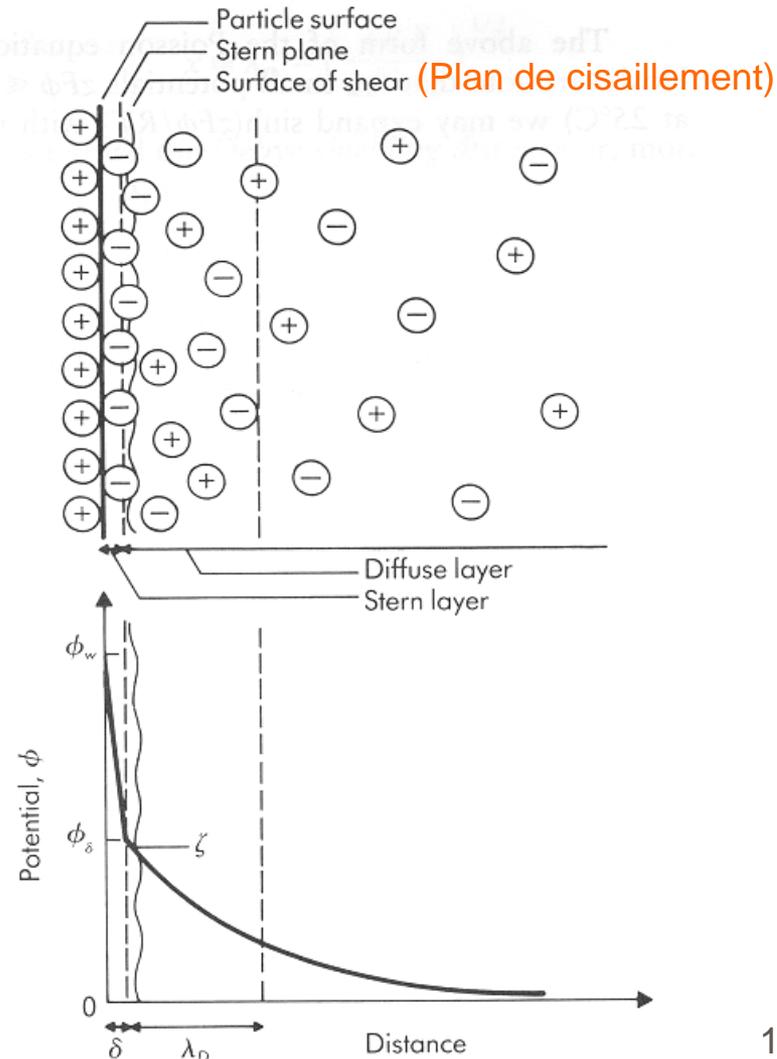


Double couche électrostatique et plan interne de Stern

Le **potentiel zéta** (ζ) est défini
comme le **potentiel au plan
de cisaillement**.
(accessible expérimentalement)

Comme $\delta \ll \lambda_D$ l'équation
I.2 s'applique avec

$$\psi_w = \zeta$$

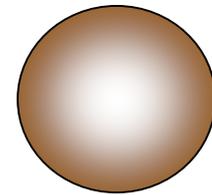


Double couche électrostatique autour d'une sphère

Equation de *Poisson-Boltzmann* (autour d'une sphère)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{k_B T}\right)$$

Aucune solution analytique!



Avec l'approximation de *Debye-Hückel*:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa_D^2 \psi$$

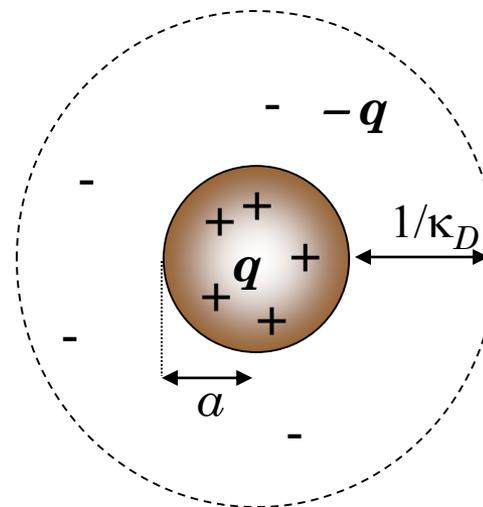
$$\psi = \psi_w a \frac{\exp[-\kappa_D (r - a)]}{r}$$

Double couche électrostatique autour d'une sphère

Electroneutralité

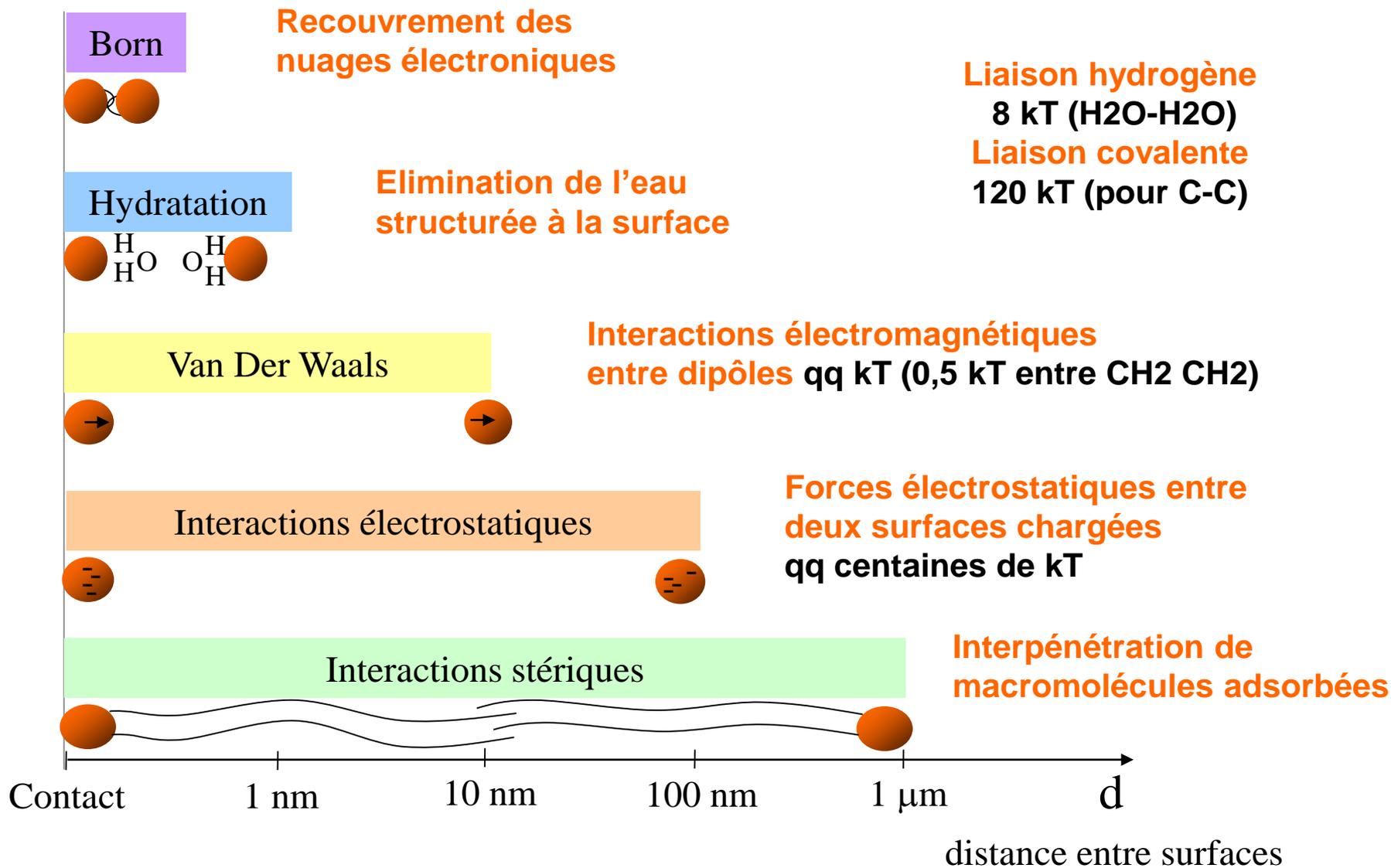
charge sur la particule = charge dans la double couche

$$\begin{aligned}
 q &= -\int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho' dr \\
 &= 4\pi\epsilon\kappa_D^2 \int_a^{\infty} r^2 \psi dr \\
 &= 4\pi\epsilon a(1 + \kappa_D a)\psi_0
 \end{aligned}$$



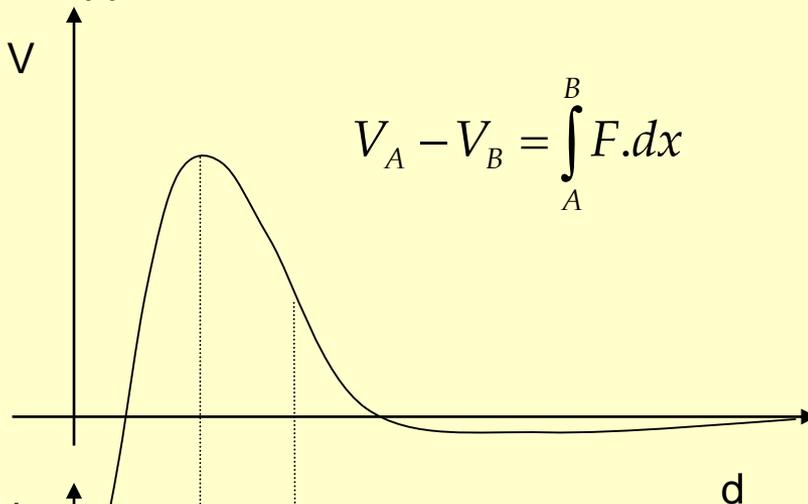
Si a est le rayon jusqu'à la surface de cisaillement :

$$q = 4\pi\epsilon a(1 + \kappa_D a)\zeta$$



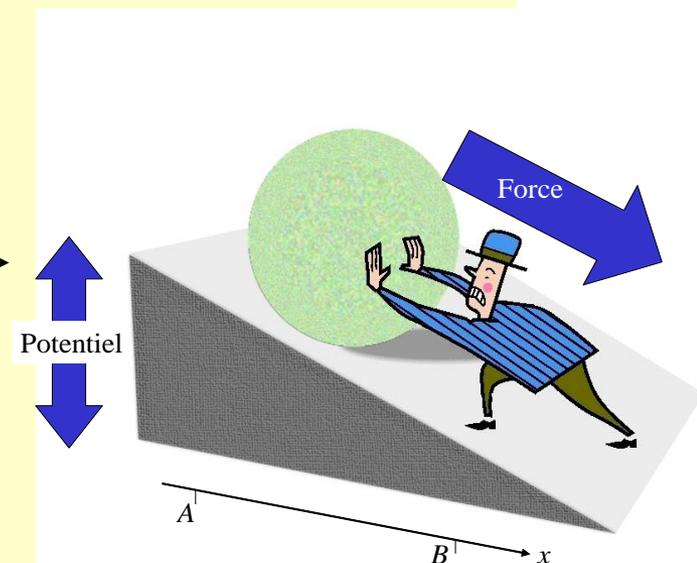
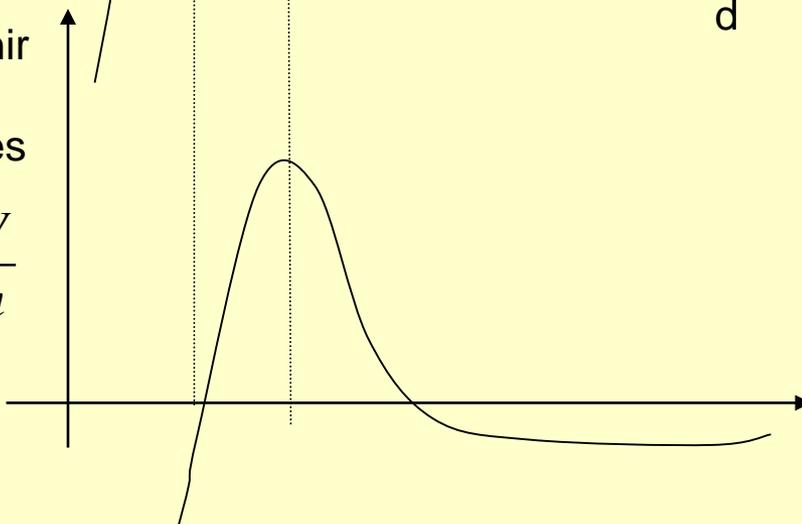
Définition : l'énergie potentielle d'interaction

Energie, V , qu'il faut potentiellement fournir pour rapprocher deux surfaces d'une distance infinie à une distance d



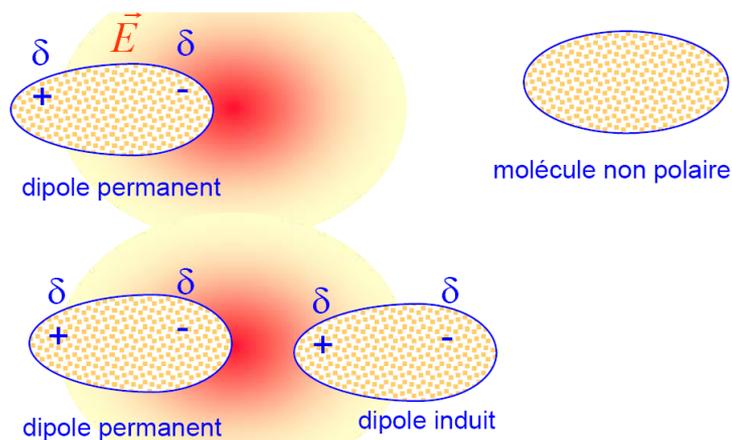
Force, F , à fournir pour rapprocher les deux surfaces

$$F = -\frac{dV}{dh}$$



Forces de Van der Waals

Force attractive entre dipôles permanents (KEESOM 1915)
 dipôle permanent -dipôle induit (DEBYE 1921) } Forces polaires



dipôles induits (LONDON 1930)

} Force dispersive

- ⇒ **entre atomes**
écart à la loi des gaz parfaits
- ⇒ **entre molécules**
tension superficielle
- ⇒ **entre macromolécules ou particules**
énergie potentielle attractive

Potentiel d'attraction de *van der Waals*

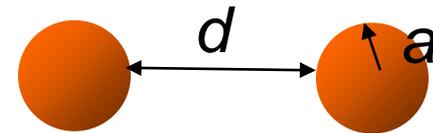
⇒ entre deux plaques infinies :

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} d^{-2}$$

J/m²



⇒ entre deux sphères de même rayon



$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{d^2 + 4ad} + \frac{2a^2}{d^2 + 4ad + 4a^2} + \ln \left(\frac{2a^2}{d^2 + 4ad + 4a^2} \right) \right]$$

Si $a \gg d$ $V_A = -\frac{Aa}{12d}$ J

⇒ entre deux sphères de rayon différent :

Si $a_1 \gg d$ et $a_2 \gg d$ $V_A = -\frac{Aa_1a_2}{6d(a_1 + a_2)}$ J

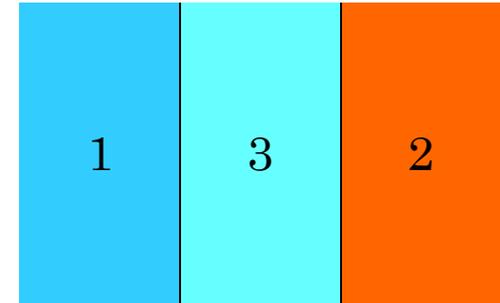
Constantes de *Hamaker* dans un milieu non vide

$$A_{132} \approx \pm \sqrt{A_{131} A_{232}}$$

Si 3 est le vide : $A_{12} \approx \sqrt{A_{11} A_{22}}$

$$A_{131} \approx A_{313} \approx A_{11} + A_{33} - 2A_{13} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2$$

$$A_{132} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right)$$



Israelachvili, 1972

A
constante de
Hamaker
 $10^{-19} - 10^{-20}$ J

*AN : Calculer A pour
le système
polystyrène / eau / or*

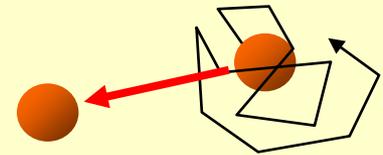
Materials	A / 10^{-20} J	
	Vacuum	Water
Polystyrene	7.9	1.3
Hexadecane	5.4	-
Gold	40	30
Silver	50	40
Al ₂ O ₃	16.75	4.44
Copper	40	30
Water	4.0	-

Ordre de grandeur :

Sphères de polystyrène de rayon 100 nm dans l'eau

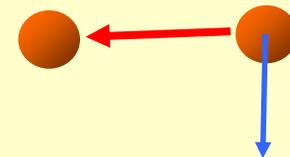
Comparaison par rapport à la diffusion :

d	1 nm	10 nm
V_A/kT	-26	-2.6



Comparaison par rapport à la force de traînée
(vitesse $u=1$ mm/s) :

d	10 nm
F_A	$-1.1 \cdot 10^{-12}$ N
F_T	$1.9 \cdot 10^{-12}$ N

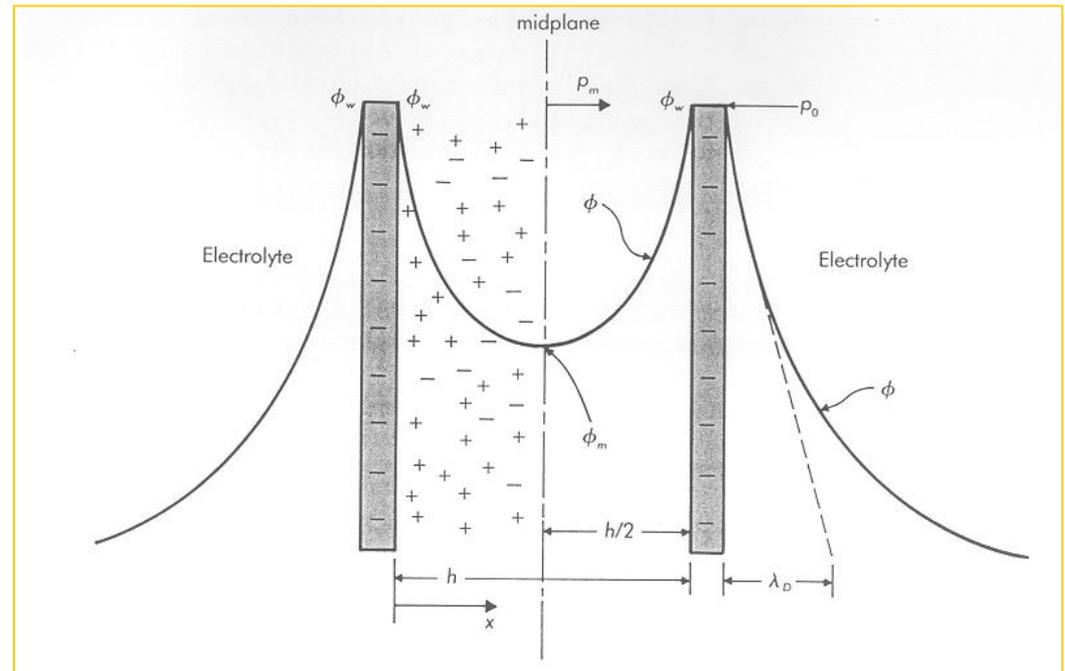


Forces électrostatiques entre deux surfaces chargées

Superposition des
doubles couches



Répulsion entre
deux surfaces

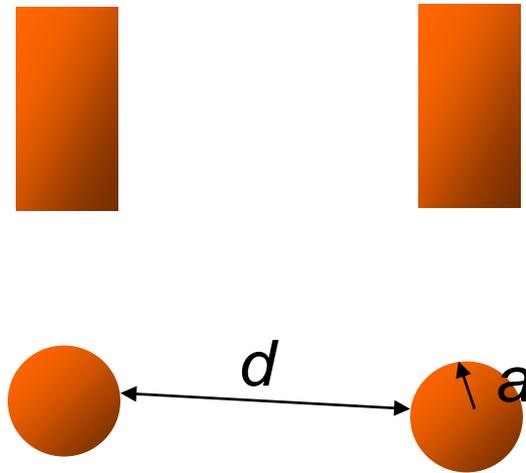


Energie potentielle de répulsion

pour un électrolyte symétrique z:z

Entre deux plaques:

$$V_R = \frac{64n_0k_B T}{\kappa_D} \Upsilon_0^2 \exp(-\kappa_D d)$$



Entre deux sphères:

$$V_R = \frac{64\pi a n_0 k_B T}{\kappa_D^2} \Upsilon_0^2 \exp(-\kappa_D d)$$

$$\Upsilon_0 = \tanh\left(\frac{z\psi_0 e}{4k_B T}\right)$$

Théorie DLVO: Deryaguine, Landau (1941), Verwey, Overbeek (1948)

Energie potentielle d'interaction, V :

Répulsion électrostatique

Attraction *van der Waals*

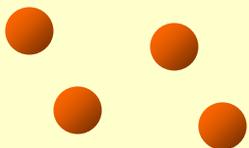
$$\begin{aligned}
 V &= V_R + V_A \\
 \text{Entre deux sphères :} \quad &= \frac{64\pi a n_0 k_B T}{\kappa_D^2} \gamma_0^2 \exp(-\kappa_D d) - \frac{Aa}{12d}
 \end{aligned}$$



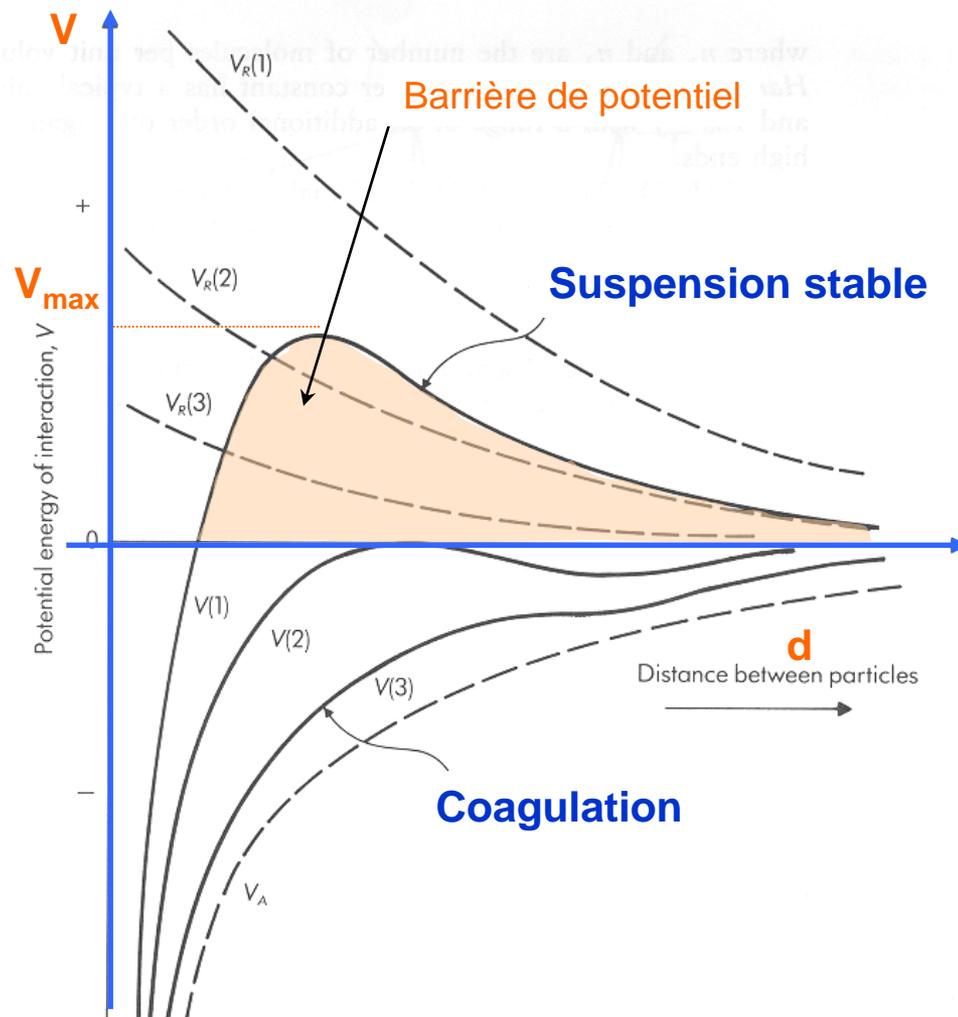
- La valeur de A n'est pas facile à déterminer.
- Le potentiel zêta donne une valeur minimale de ψ_0
- La force ionique contrôle la valeur de κ_D .

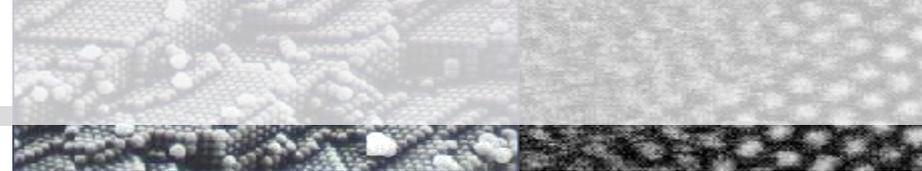
Théorie DLVO et stabilité

Si $V_{\max} > kT$
Suspension stable



Si $V_{\max} < kT$
coagulation





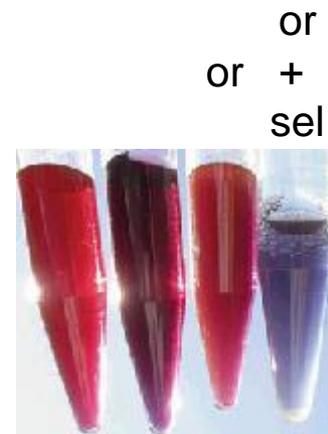
Coagulation et stabilisation électro-stérique

M. Faraday, 'The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol. 147 (1847), 145-181, p. 159.

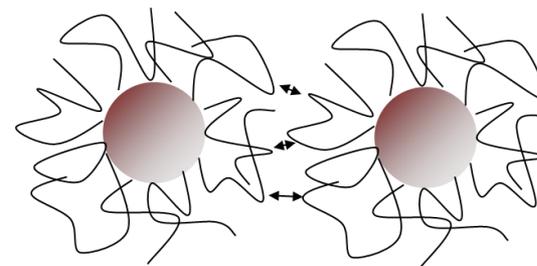


Lame de colloïdes d'or utilisée par Faraday dans un cours en 1858.

[Image © the Whipple Museum.](#)



or+
or+ gelatine
or+ gelatine +sel
or + sel



Répulsion électro-stérique entre macromolécules

La brosse de polymère joue un rôle de parachoc



Concentration critique en électrolyte de coagulation (c.c.c.)

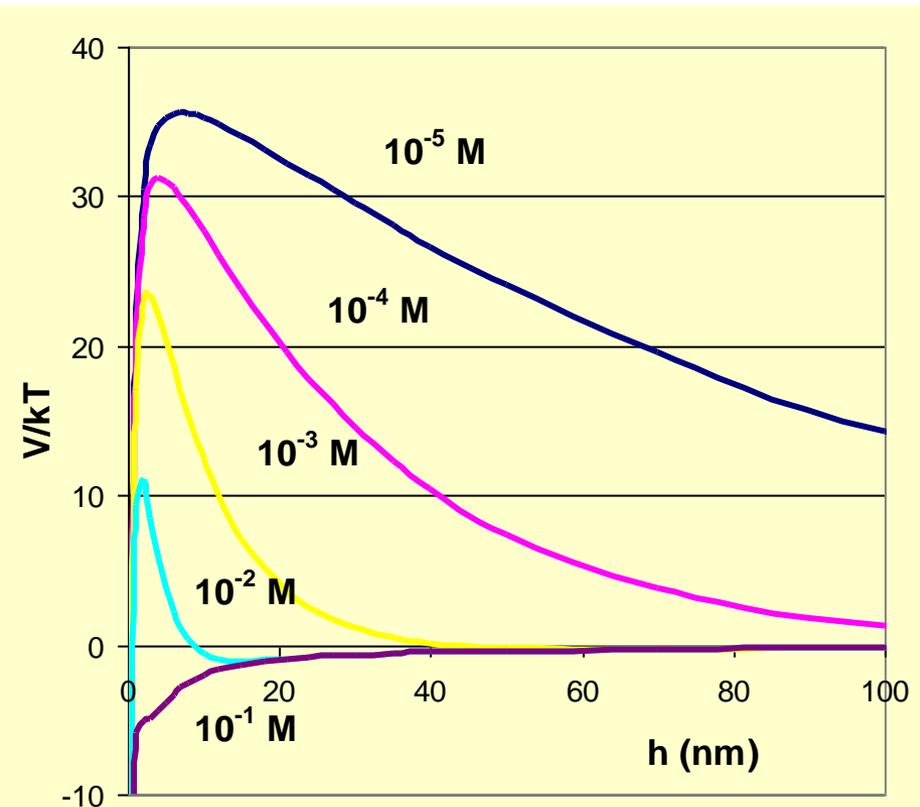
Règle de Schulze-Hardy

$$c_{crit} \text{ tel que } \left. \frac{dV}{dh} \right|_{h_{max}} = 0 \text{ et } V(h_{max})=0$$

$$C_{crit} = 3,8 \cdot 10^{-36} \frac{\gamma^4}{A^2 z^6} \text{ mol/m}^3$$

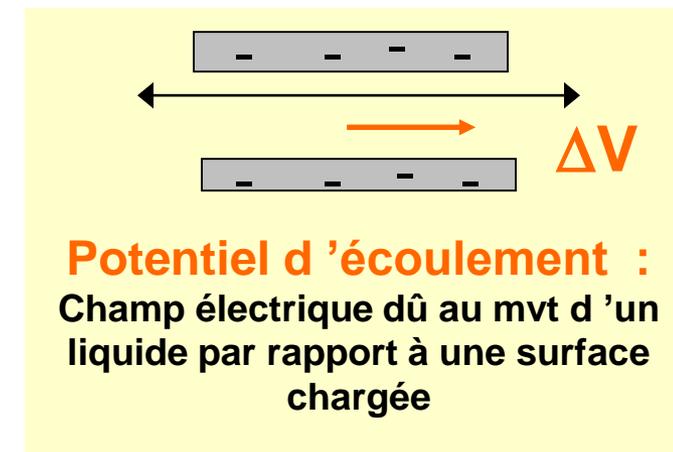
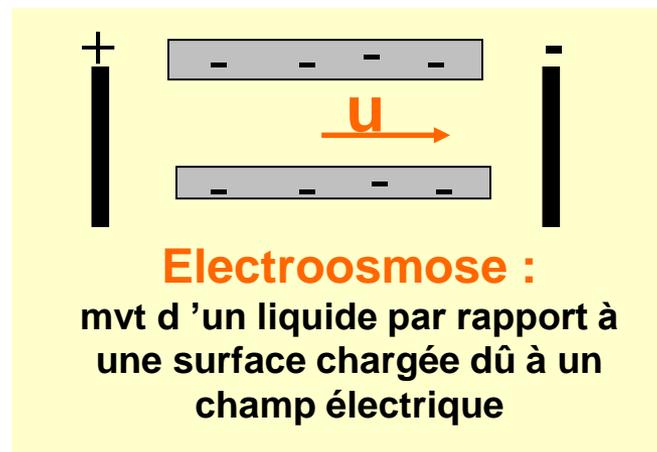
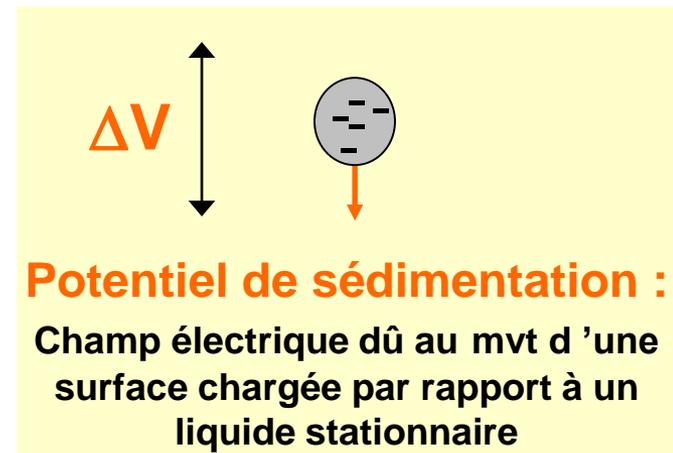
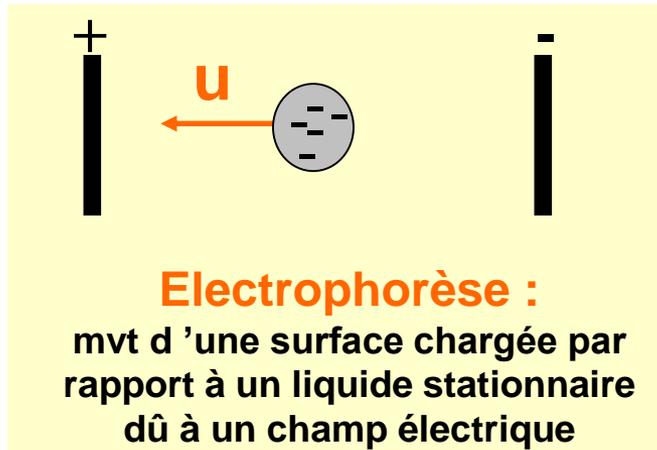
Proportionnalité de la c.c.c. à la valence⁶

Na ⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺
100	1,56	0,137



Energie potentielle d'interaction en fonction de la distance pour deux sphères de 100 nm de rayon avec un potentiel de surface de 20 mV ($A=1 \cdot 10^{-20}$ J)

Quand le mouvement d'une double couche électrostatique et un champ électrique interagissent ...



Electrophorèse :

$\lambda_D \gg a$ Hyp: Particule=charge isolée

Bilan de forces :

$$u = \frac{qE}{6\pi\mu a}$$

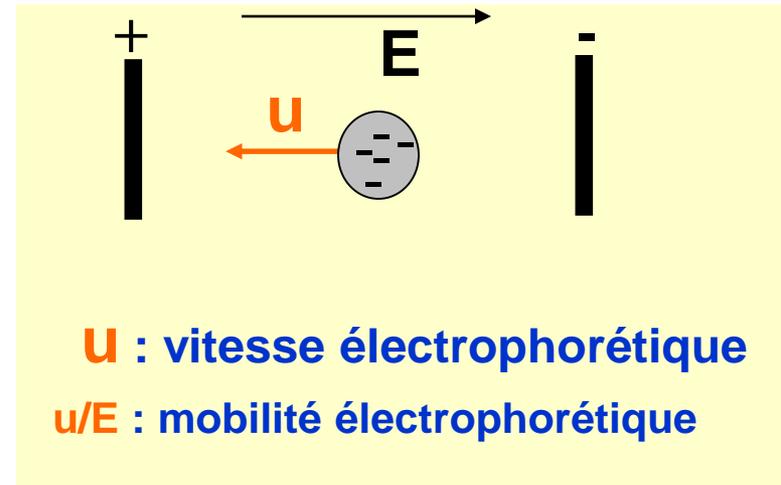
Avec : $\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon a}$

$$u = \frac{2\epsilon\zeta E}{3\mu}$$

$\lambda_D \ll a$ Hyp: double couche plane

Equation de mouvement :

$$u = \frac{\epsilon\zeta E}{\mu}$$



Equation de Hückel

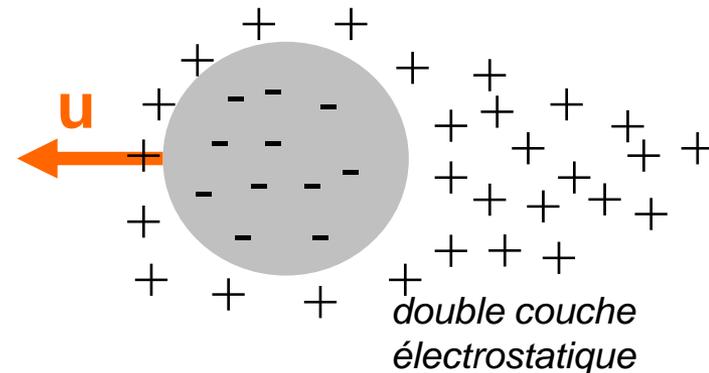
Applications : séparation, analyse de charge de particule et macromolécule

Equation d' Helmholtz-Smoluchowski

λ_D fini

Electrophoretic retardation

Les contre-ions de la double couche se déplacent dans la direction opposée (électro-osmose) et ralentissent l'électrophorèse



$$u = \frac{2\varepsilon\zeta E}{3\mu} f\left(\frac{a}{\lambda_D}\right)$$

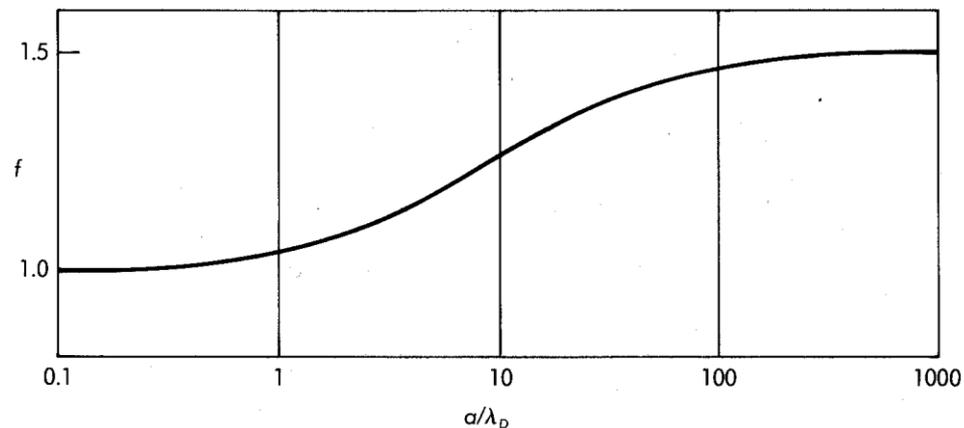
Fonction de correction de Henry (1931)

$$\rightarrow \frac{a}{\lambda_D} \rightarrow 0 \quad f\left(\frac{a}{\lambda_D}\right) \rightarrow 1$$

(petite particule, solution diluée)

$$\rightarrow \frac{a}{\lambda_D} \rightarrow \infty (> 100) \quad f\left(\frac{a}{\lambda_D}\right) \rightarrow 1,5$$

$$f(x) \approx 1 + 0,5 / \left[1 + \left\{ \frac{5}{2x} (1 + 2e^{-x}) \right\}^3 \right]$$

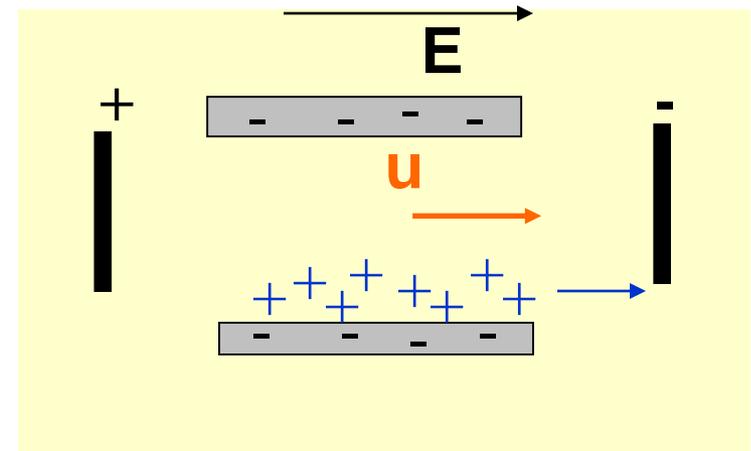


Ohshima 1994

Electro-osmose (F.F. Reuss 1809) :

Sous l'influence du champ électrique les contre-ions accumulés à la surface migrent vers une électrode entraînant le liquide

u : vitesse électro-osmotique



↪ Solide chargé immobile
mouvement du liquide par rapport à la surface solide

Rayon du capillaire $\gg 1/\kappa$ $f(\kappa a) \rightarrow 1,5$

$$u = -\frac{\varepsilon \zeta E}{\mu}$$

AN : $\zeta = 100 \text{ mV}$
 $E = 1000 \text{ V.m}^{-1}$
 $u = 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$

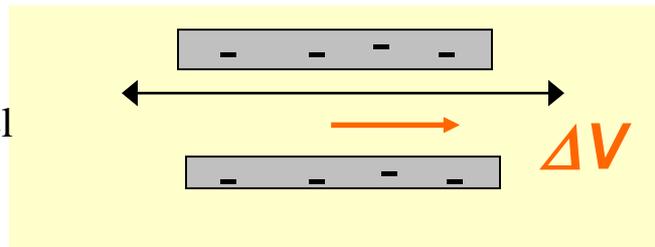
Applications : deshydratation,
membrane biologique

Potentiel d'écoulement « streaming potential » :Transport de charge \Rightarrow Courant \Rightarrow Différence de potentiel

$$\Delta V = \frac{\varepsilon \zeta}{\mu k} \Delta p$$

 k conductivité électrique

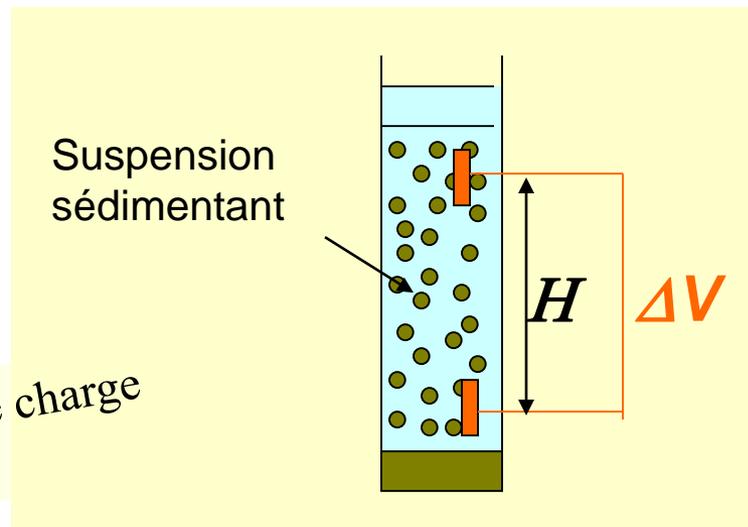
Applications : analyse de charge
de surface plane

**Potentiel de sédimentation :**

$$\frac{\Delta V}{H} = - \frac{6\pi n U a \varepsilon \zeta}{k}$$

Avec U vitesse de sédimentation

Applications : analyse de charge
de surface de particules ?



Application :**Micro électrophorèse**

Observation du mouvement de particules ou macromolécules en solution par microscope (particule $> 1 \mu\text{m}$) ou par franges d'interférences

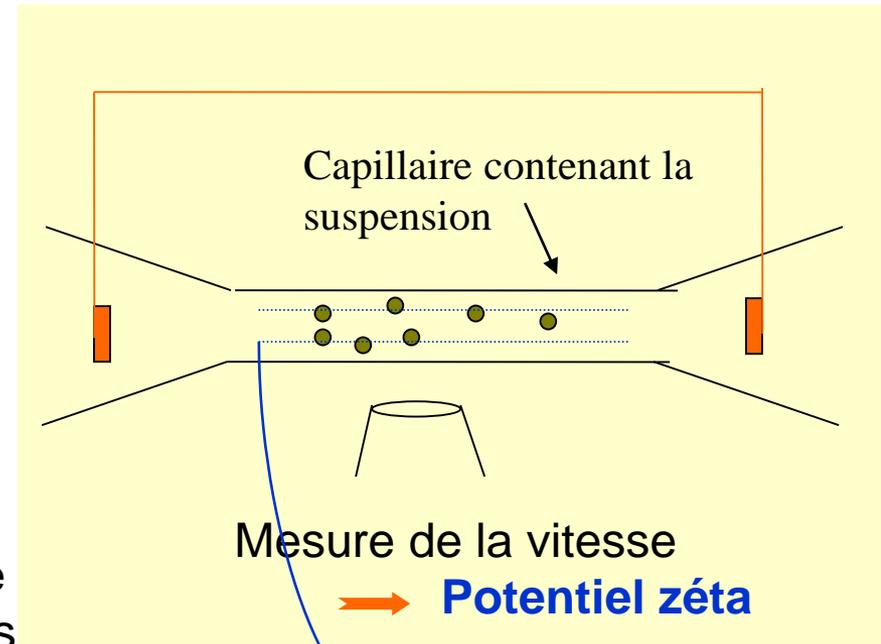
Problème :

La charge de la surface du capillaire provoque un phénomène d'électroosmose qui modifie la vitesse électrophorétique des particules.

Solution :

Mesure de la vitesse électrophorétique aux **plans stationnaires**

$$\text{Rayon du capillaire} \longrightarrow \frac{r_{stat}}{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$



Application :

Electrophorèse de zone

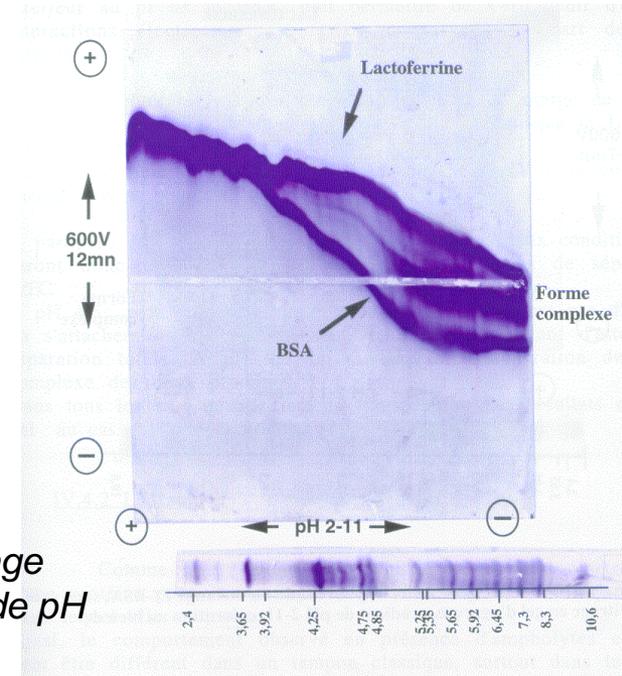
Migration dans un solide homogène ou un gel

avantage : mvt convectif du à l'effet Joules réduit

inconvénient : électroosmose et capillarité rendent une mesure absolue de vitesse électrophorétique impossible

Utilisation pour analyse biochimique qualitative

Exemple de courbe d'électrotitrage en gel d'agarose avec gradient de pH



L'ÉLECTROPHORÈSE SÉPARE LE BON DU MAUVAIS

Quelle soit endogène ou exogène, l'EPO se présente sous plusieurs « isoformes ». Celles-ci diffèrent légèrement les unes des autres au niveau de groupements chimiques qui se fixent sur la molécule après sa « transduction », c'est-à-dire sa fabrication dans la cellule

suivant les instructions du code génétique. Or l'EPO exogène recombinante, fabriquée par des cellules animales génétiquement modifiées, n'a pas le même « spectre » d'isoformes que la molécule 100 % humaine, et on peut le voir par séparation électrophorétique.

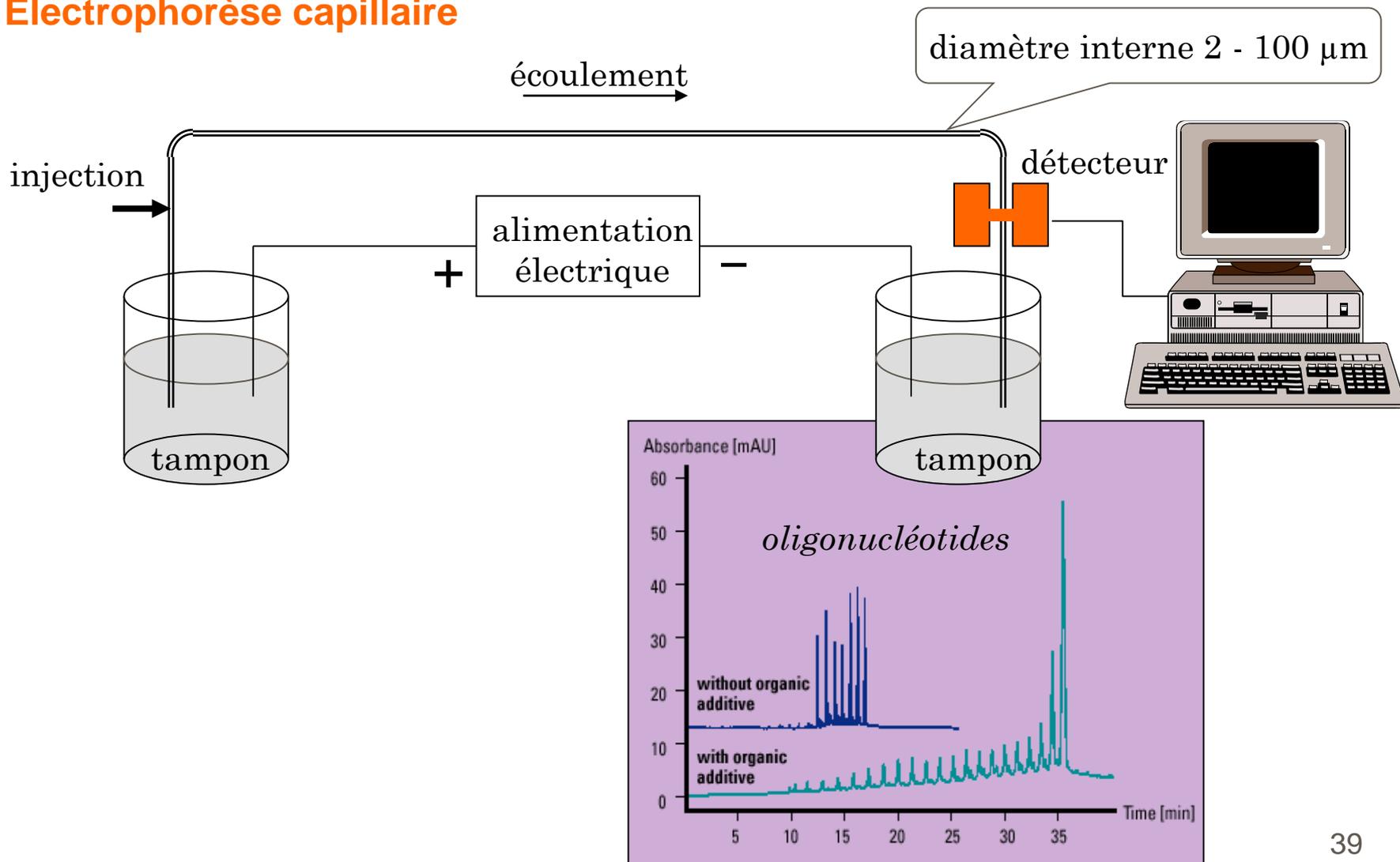
La méthode consiste à faire migrer les molécules à l'intérieur d'un gel déposé sur une plaque, par application d'un champ électrique. Les isoformes n'ayant pas la même charge électrique migrent à des vitesses différentes et se séparent. Le résultat se présente,

après révélation de la plaque, sous forme d'un spectre de taches. Or le spectre de l'EPO recombinante diffère nettement de celui de la molécule endogène. Le Laboratoire national de dépistage du dopage a testé sa méthode sur 102 échantillons urinaires pré-

levés lors du Tour de France 1998 et conservés par congélation. Sur 28 échantillons, dont une analyse préalable avait révélé une teneur anormalement élevée d'EPO, 14 ont été soumis au test par électrophorèse et ont révélé la présence d'EPO exogène.

Application :

Electrophorèse capillaire



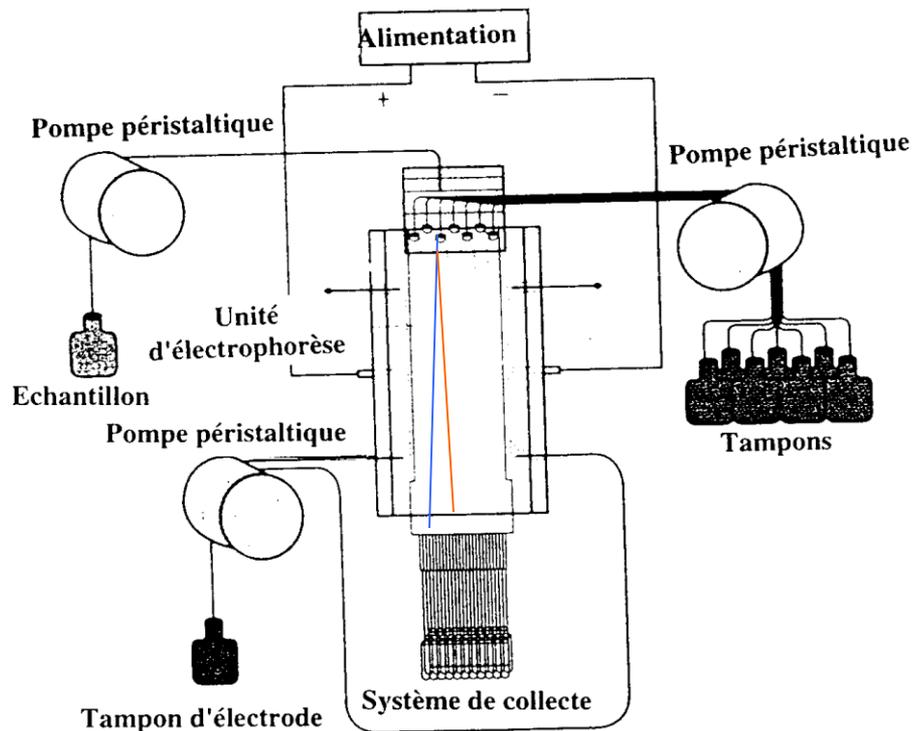
Application :**Electrophorèse en écoulement continu**

Migration dans une veine liquide en écoulement

avantage : séparation importante

inconvénient : effet Joules

**Utilisation pour purification
de produit biochimique**



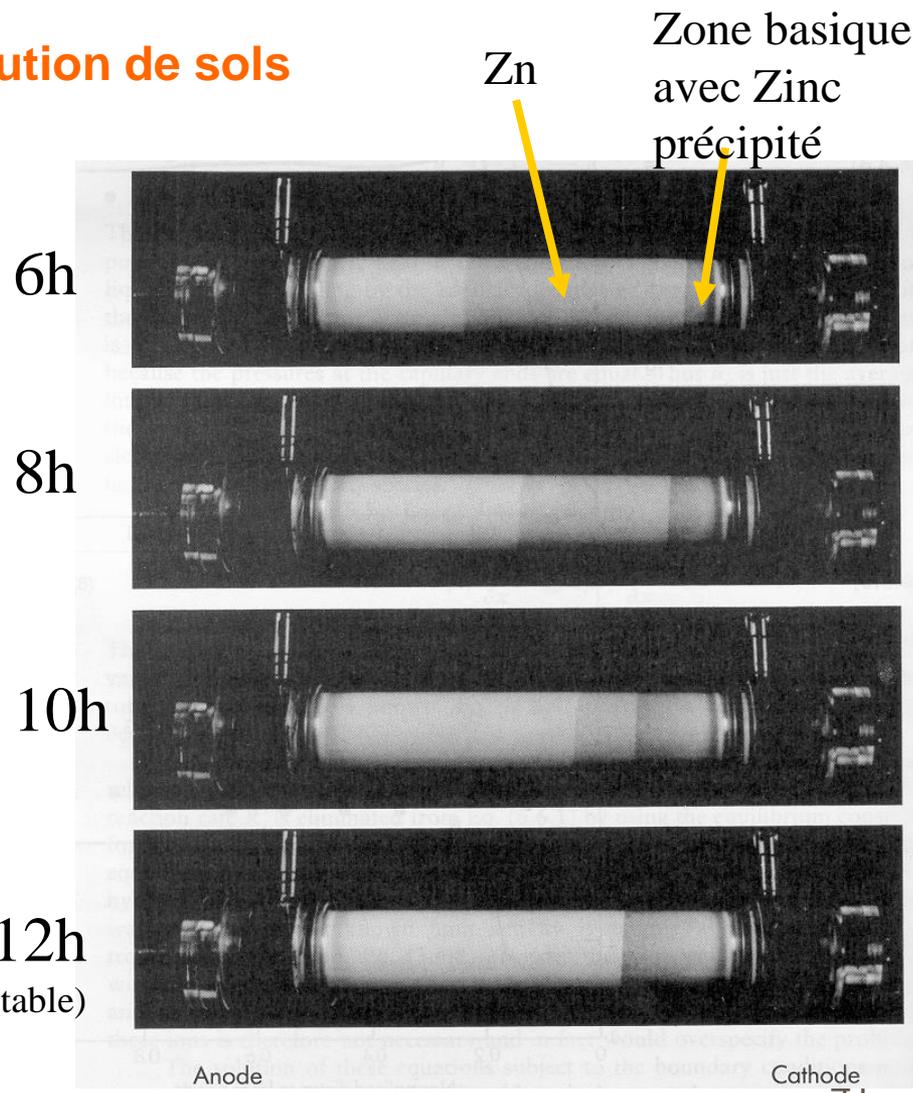
Application :

Electro-osmose appliquée à la dépollution de sols

Elimination de Zinc (8 mol/m^3) d'un cylindre d'argile de 20 cm de long par application d'un champ électrique de 8 V

Application avec procédure de rinçage à la cathode par solution neutre

12h
(situation stable)



Stabilité, instabilité et métastabilité

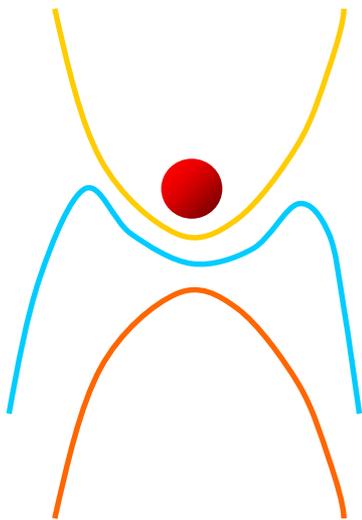
Etats stables (système à l'équilibre)

liquides purs

solutions de molécules hydrophiles et solutions ioniques

solutions de molécules hydrophobes

solutions et associations de molécules amphiphiles



Etats métastables

(l'évolution du système vers l'équilibre est bloquée)

dispersions solide/liquide

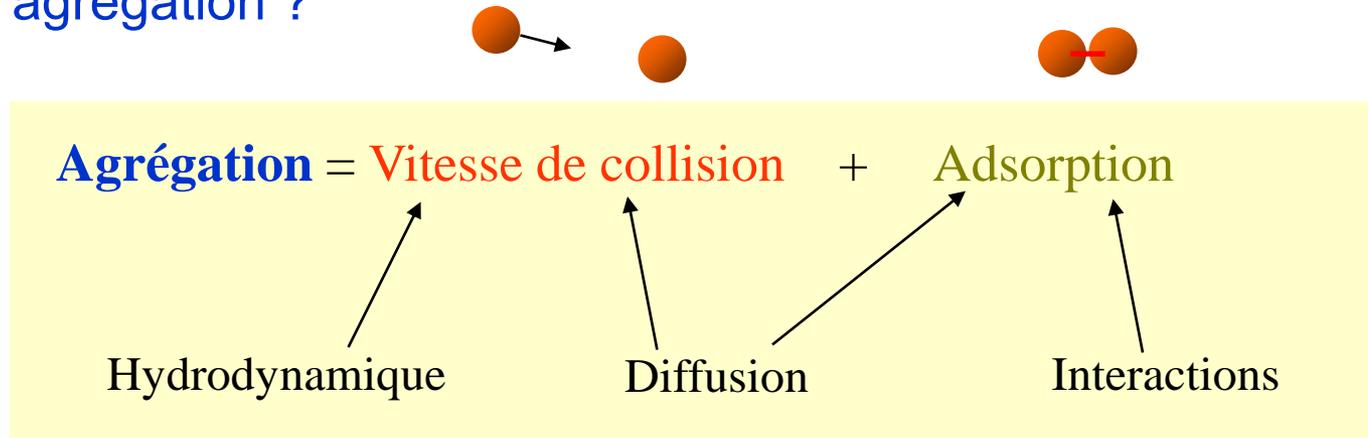
émulsions

gels

Etats instables

Mélange de solvant immiscibles

Type d'agrégation ?



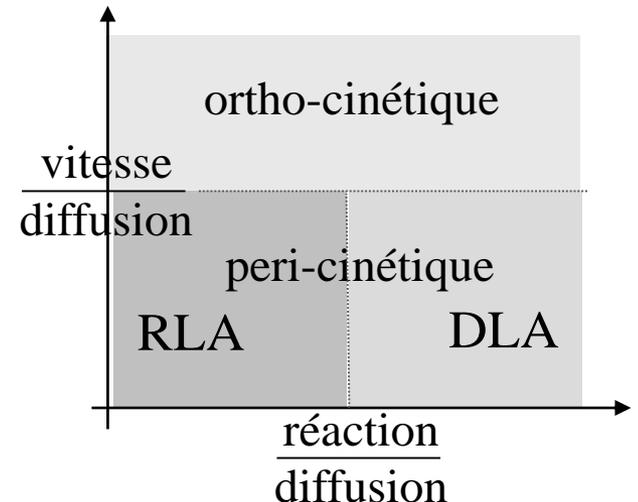
L'agrégation est contrôlée par les mécanismes de transport:

La **vitesse de collision** par :

- diffusion Brownienne (agrégation péricinétique)
- mouvement du fluide (agrégation orthocinétique)

L'**adsorption** par :

- diffusion Brownienne (Diffusion Limited Agregation)
- interactions de surface (Reaction Limited Agregation)



Cinétique d'agrégation

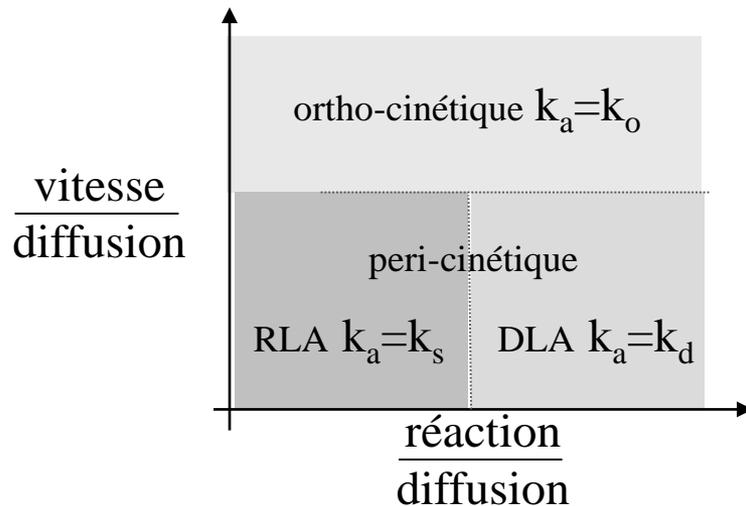
Nombre de collisions entre particules

$$= k_a n^2$$

constante de vitesse
d'ordre 2

Cinétique de disparition des particules
(n nombre total de particules)

$$\frac{dn}{dt} = -k_a n^2$$



$$n = \frac{n_0}{1 + k_a n_0 t}$$

taille initiale
des particules

$$n_0 = \frac{\phi}{\frac{4}{3}\pi a^3}$$

Agrégation pericinétique

$$k_s = \frac{8\pi Da}{W} = \left(\frac{1}{W}\right) k_D$$

constante
d'agrégation
par diffusion

efficacité
des collisions

rapport
de stabilité

$$\begin{aligned} W &= 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(V / k_B T) r^{-2} dr \\ &= 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(V / k_B T) \frac{dh}{(h + 2a)^2} \end{aligned}$$

$$k_D = \frac{4kT}{3\mu} = 6.10^{-18} m^3 .s^{-1}$$

constante d'agrégation rapide (DLA)
(Smoluchosky 1917)

k_s : constante d'agrégation lente (RLA)
(Verwey et Overbeek 1948)

$$\text{DLVO: } W \approx \frac{1}{\kappa_D 2a} \exp\left(\frac{V_{max}}{k_B T}\right)$$

du type équation d'Arrhenius

Agrégation lente ou rapide

Temps de demi-vie $t_{1/2} = \frac{1}{k_s n_0} = \frac{W}{8\pi D a n_0}$ *Temps caractéristique de coagulation*

$t_{1/2} = \frac{W}{6D\phi} a^2$

AN : Calcul du temps de «demi-vie »

Particules de $a=100$ nm et $\phi=10^{-4}$

I (M)	10^{-3}	10^{-2}	0.05
K_d (nm)	9.7	3.1	1.4
V_{\max}	23	10	0
W	$5 \cdot 10^8$	300	1
$t_{1/2}$ (s)	$4 \cdot 10^9$	$2.6 \cdot 10^3$	7.6
	1.1 siècle	43 min	7.6 s
	stable	lente	rapide

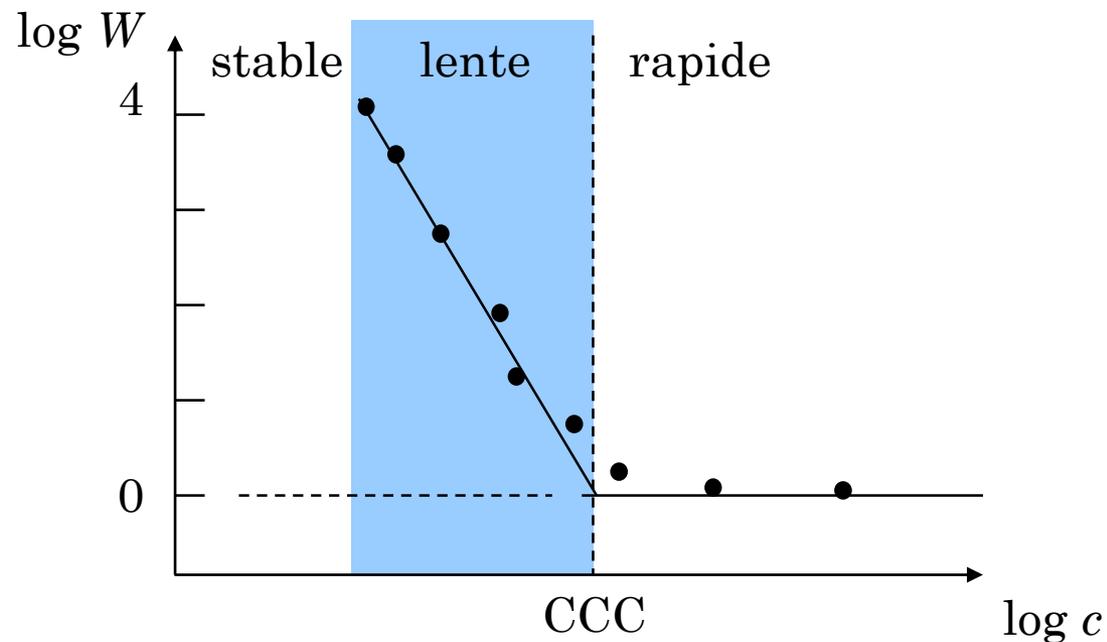
Agrégation lente ou rapide ?

Coagulant :

concentration c (mol/dm³)valence des contre-ions z

$$\log_{10} W \approx K_1 \log_{10} c + K_0$$

$$K_1 \approx -2 \times 10^9 \frac{\Upsilon_0^2 a}{z^2}$$



Coagulation *lente* pour $\log W < 4$ ($W < 10^4$) : $V_{\max} \sim 15k_B T$

Condition de stabilité: $V_{\max} > 15k_B T$

Agrégation : mesure expérimentale

Expérimentalement, la vitesse d'agrégation peut se déterminer par :

- par comptage de particules (Coulter Counter)
- indirectement par diffusion de la lumière ou turbidité

L'absorption de lumière est un moyen rapide de suivre l'évolution de la concentration d'une dispersion (c_p mol/m³ ou n particules/m³). Pour une dispersion de particules sphériques, le rapport de l'intensité transmise I à l'intensité incidente I_0 pour un parcours optique de longueur l est :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-Ac_p l) \quad \text{et} \quad \frac{d \ln(I / I_0)}{dt} \propto \frac{dc_p}{dt} = \text{vitesse d'agrégation}$$

Muller (1926) a étudié par microscopie la coagulation de l'or colloïdal.

En présence de NaCl, il a obtenu les résultats suivants:

t(s)	120	195	270	390	450	570
c_p (10 ⁹ mol/m ³)	1.86	1.2	0.9	0.75	0.61	0.45

en appliquant la relation $rate = k_s c_p^2$ avec $k_s = k_f/W$

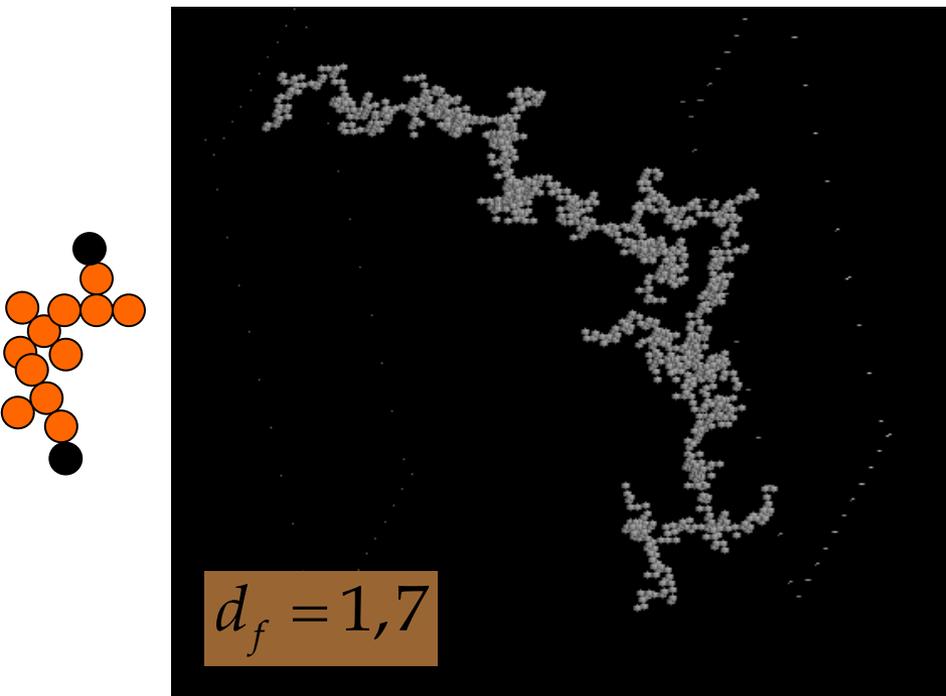
Calculer le facteur de stabilité sachant qu'en régime de coagulation rapide la constante cinétique est égale à $6.6 \cdot 10^6$ m³/mol.s

Qu'en concluez vous quant au régime de coagulation?

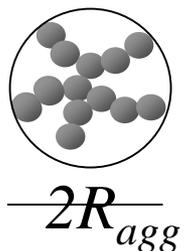
AN :

W=1.89

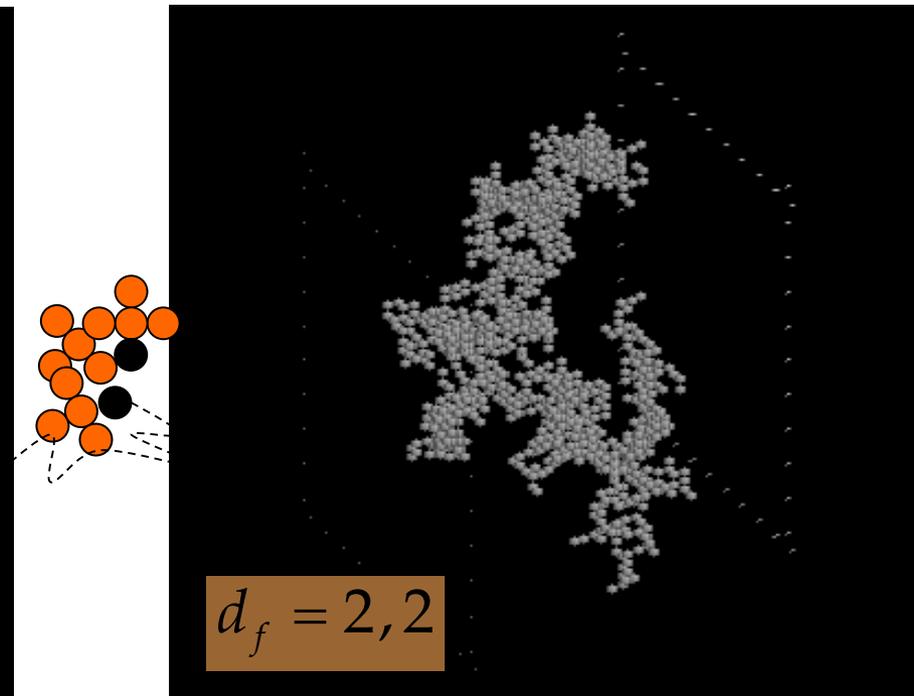
Agrégation pericinétique et dimension fractale



coagulation rapide =
limitée par diffusion



$$N_{agg} \% \left(\frac{R_{agg}}{a} \right)^{d_f}$$

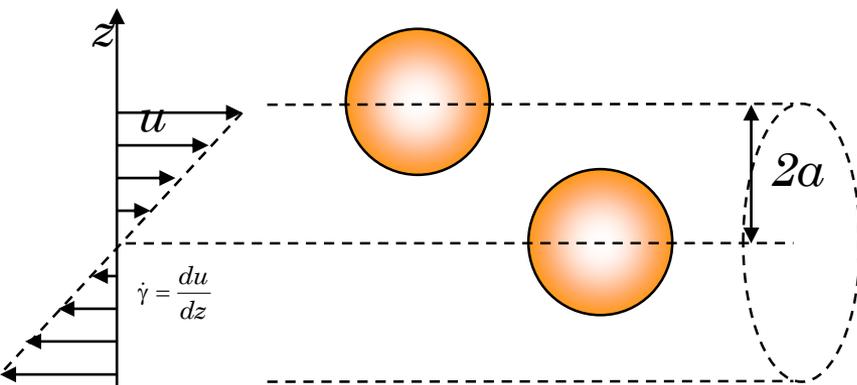


coagulation lente =
limitée par réaction

$$\phi_{agg} = \left(\frac{R_{agg}}{a} \right)^{d_f - 3}$$

$$\rho_{agg} = \rho_s \phi_{agg} + (1 - \phi_{agg}) \rho$$

Agrégation orthocinétique



$$k_o = \frac{16}{3} \dot{\gamma} a^3$$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{4\dot{\gamma}\phi}{\pi} n$$

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{4\dot{\gamma}\phi}{\pi} t\right)$$

Pour une fraction volumique donnée, la cinétique de croissance des agrégats dépend du groupe adimensionnel $\dot{\gamma}t$ "nombre de Camp"

Thomas et Camp (1953)

Agitation turbulente:

Camp & Stein, 1943

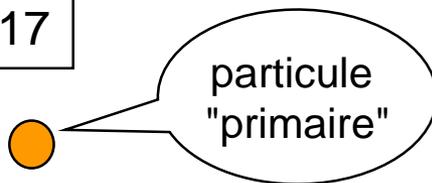
$$\langle \dot{\gamma} \rangle = \sqrt{\rho \frac{\varepsilon}{\mu}}$$

puissance d'agitation
par kg de fluide

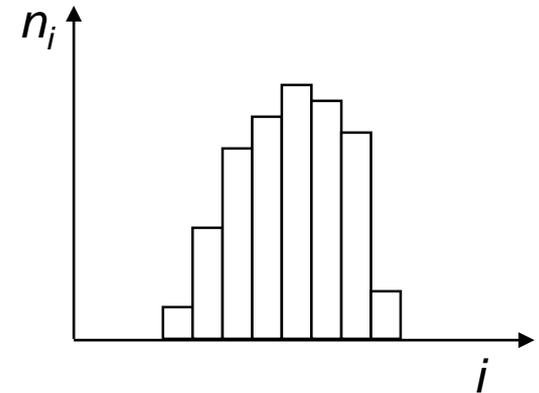
Agrégation et bilan de population

Problème : distribution de taille modifiée au cours du temps
(approche précédente valide pour les premiers temps de l'agrégation)

Smoluchowski 1917

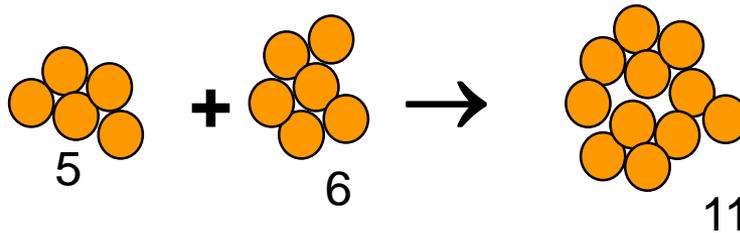


n_i = nombre de particules contenant i particules primaires



Il est nécessaire de tenir compte de l'agrégation d'agrégats !

Collisions entre
2 corps



constante de cinétique
de 2^e ordre

Nombre de collisions entre particules de taille i et
particules de taille j ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

$$\dot{n}_{ij} = k_{ij} n_i n_j$$

Agrégation et bilan de population

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i+j=k \\ i=1}}^{i=k-1} k_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{k=1}^{\infty} k_{ik} n_i$$

- toutes les collisions sont "efficaces"
- chaque agrégation est irréversible

collisions de particule de taille i
avec particule de taille j
pour former une particule de taille k

collisions de particules de taille k
qui forment des particules
d'autres tailles

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_{11} n_1^2 - k_{12} n_1 n_2 - k_{13} n_1 n_3 \dots$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{2} k_{11} n_1^2 - k_{12} n_1 n_2 - k_{23} n_2 n_3 \dots$$

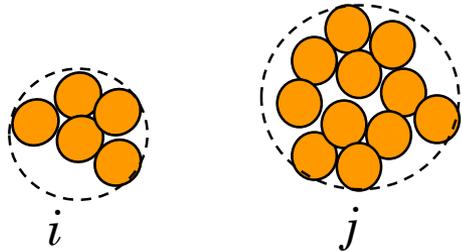
$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{1}{2} k_{12} n_1 n_2 - k_{13} n_1 n_3 - k_{23} n_2 n_3 \dots$$

Concentration totale en particules:

$$\frac{dn}{dt} = -k_a n^2 \quad \text{si } k_{ij} = k_{11} = 2k_a$$

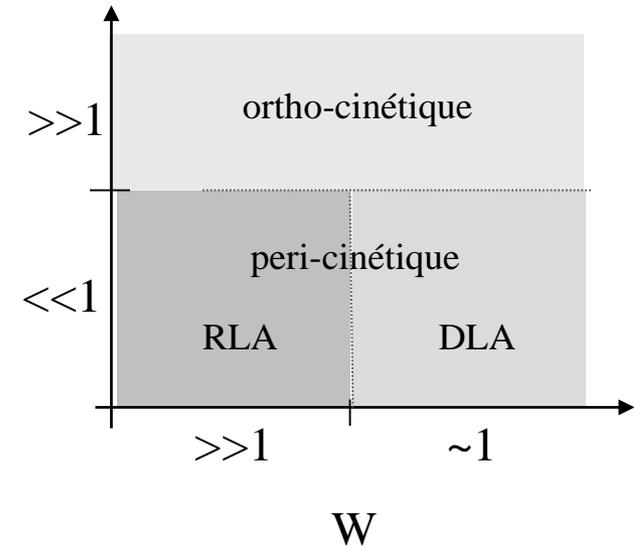
$$n = \frac{n_0}{1 + k_a n_0 t} \quad \text{à } t = 0: n = n_1 = n_0$$

Comparaison des modes d'agrégation



$$Pe = \frac{F_{hydr}}{F_{br}} = \frac{6\pi\mu_w \dot{\gamma} a_i^3}{kT}$$

$$= 4.6 \cdot 10^{18} \dot{\gamma} a_i^3$$



- diffusion Brownienne (agrégation péricinétique), $Pe \ll 1$

$$k_{ij} = \frac{1}{W} \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(a_i + a_j)^2}{a_i a_j}$$

- mouvement du fluide (agrégation orthocinétique), $Pe \gg 1$

$$k_{ij} = \frac{4}{3} \dot{\gamma} (a_i + a_j)^3$$

- sédimentation différentielle

$$k_{ij} = \left(\frac{2\pi g}{9\mu_w} \right) (\rho_s - \rho) (a_i + a_j)^3 (a_i - a_j)$$

Application à la coagulation/floculation (1)

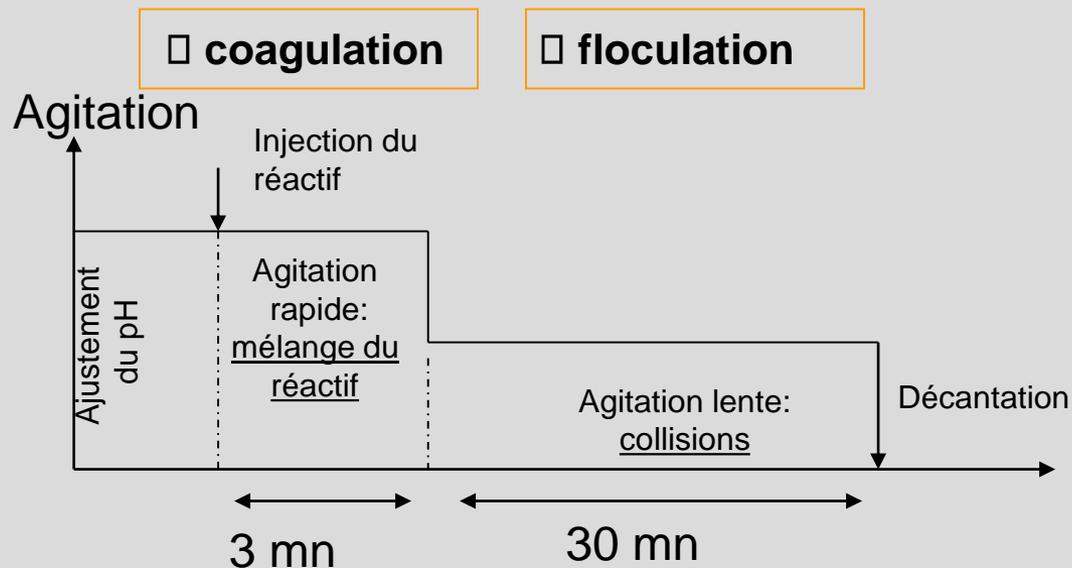
Pour le traitement d'eau, l'agrégation se décompose en deux étapes successives

□ **coagulation**

déstabilisation des particules colloïdales en agrégats (agitation rapide) par neutralisation des charges (ex Chlorure ferrique)

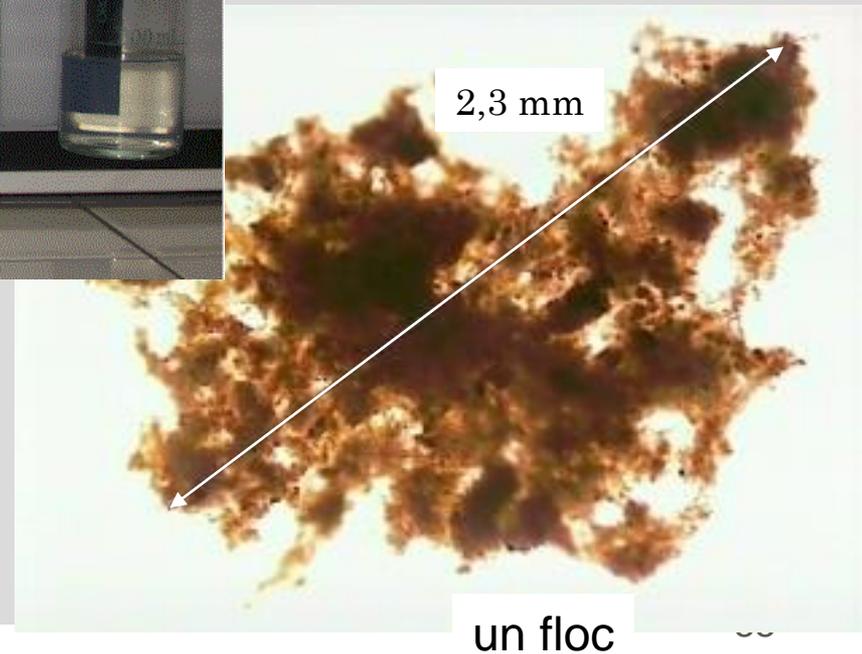
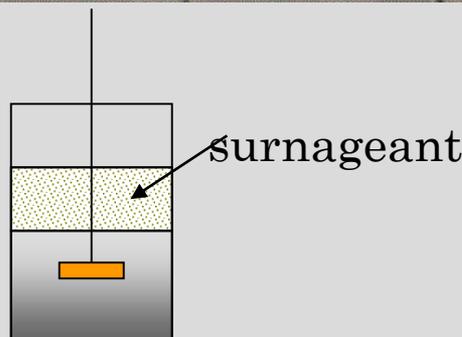
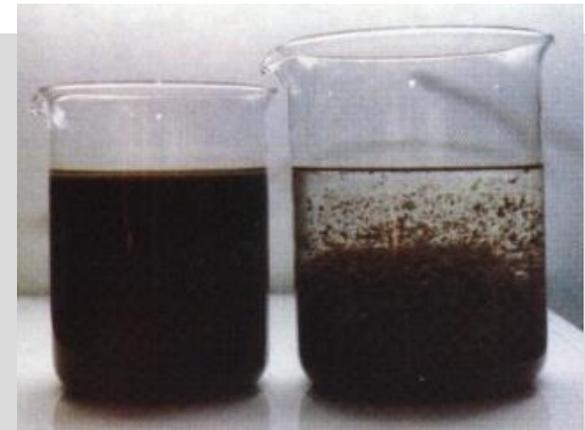
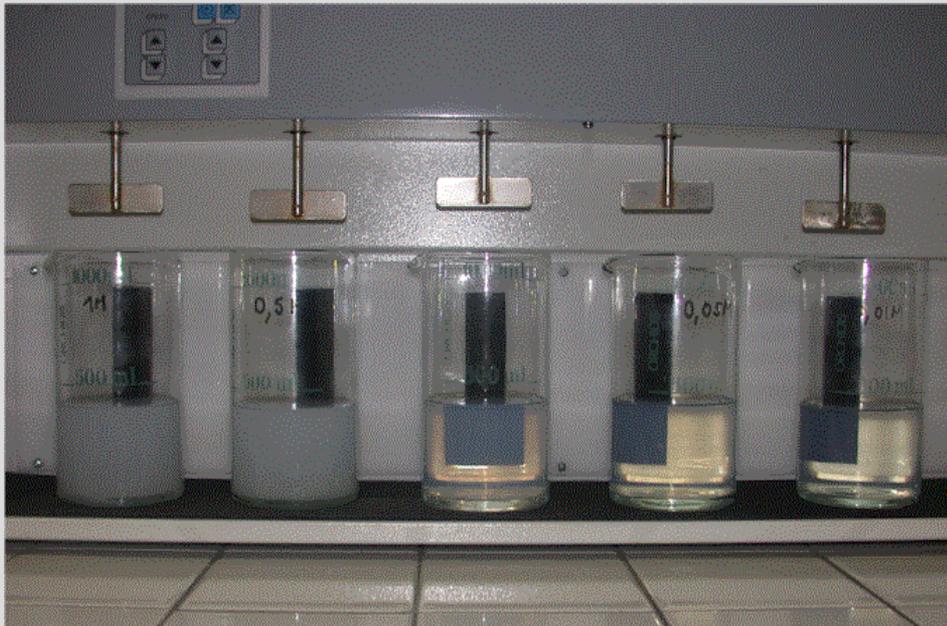
□ **floculation**

formation réversible de flocs entre particules coagulées (agitation lente) par pontage inter-particules (ex polymère)



Application à la coagulation/floculation (2)

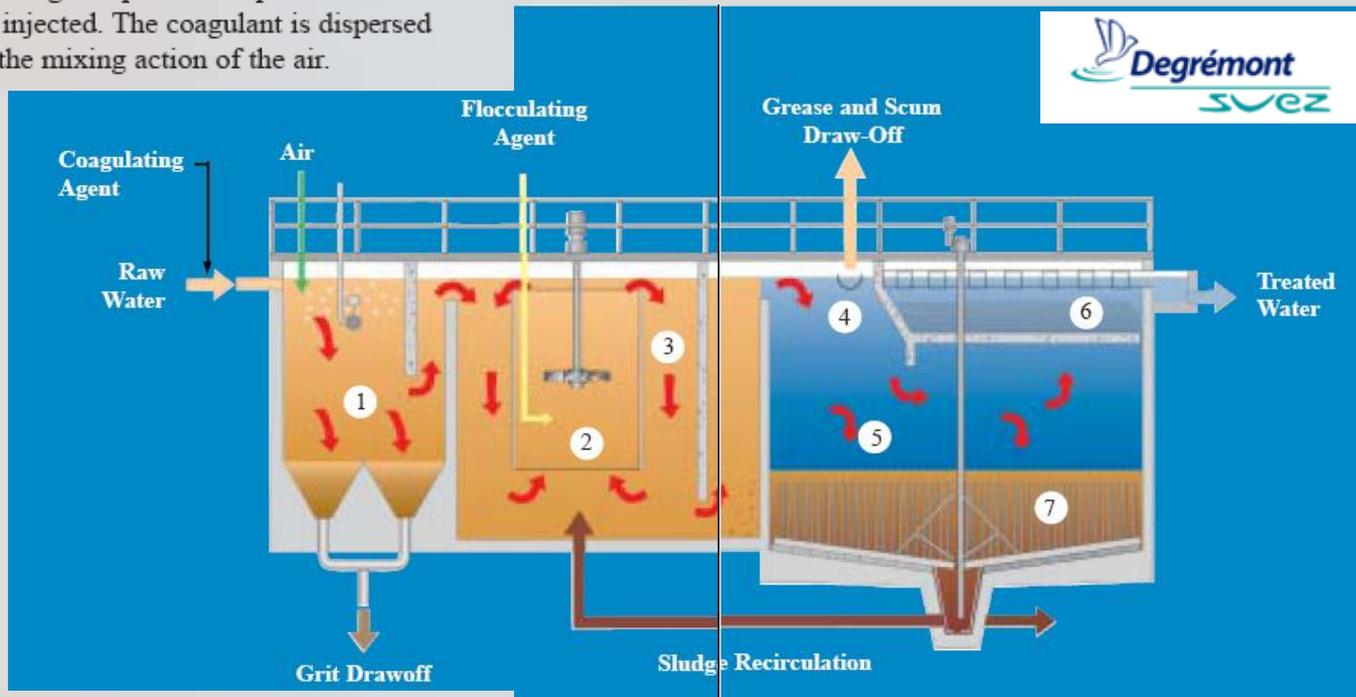
A l'échelle laboratoire :
Le jar test



Application à la coagulation/floculation (3)

Operating Diagram

Zone 1: Grit removal/coagulation The raw water enters an air-mixing zone where grit separation is performed and a coagulating agent is injected. The coagulant is dispersed in the storm water by the mixing action of the air.



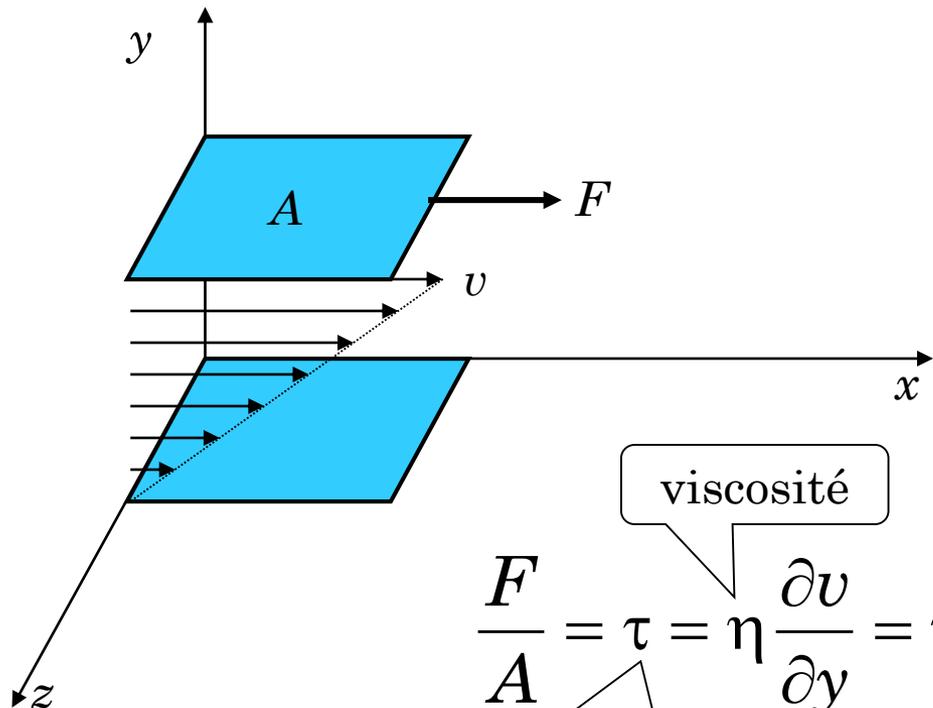
Zone 2: Flocculation, first stage

The water then flows into a second zone for intense internal recirculation and mixing by an axial-flow turbine. Here, a flocculating agent is added, together with thickened sludge recirculated through an external system. The recirculated sludge accelerates the flocculation process and ensures the formation of dense floc particles of homogeneous size.

Zone 3: Flocculation, second stage

The transition to the settling stage is accomplished in this zone. The process is a plug-flow reactor where the flocculation process continues and the grease and scum start to separate out.

Viscosité : loi de Newton



	Pa.s
Air	10^{-5}
Eau	10^{-3}
Huile d'olive	10^{-1}
Glycérine	1
Miel	10
Polymères fondus	10^3
Bitume	10^8

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta \frac{\partial v}{\partial y} = \eta \dot{\gamma}$$

contrainte de cisaillement

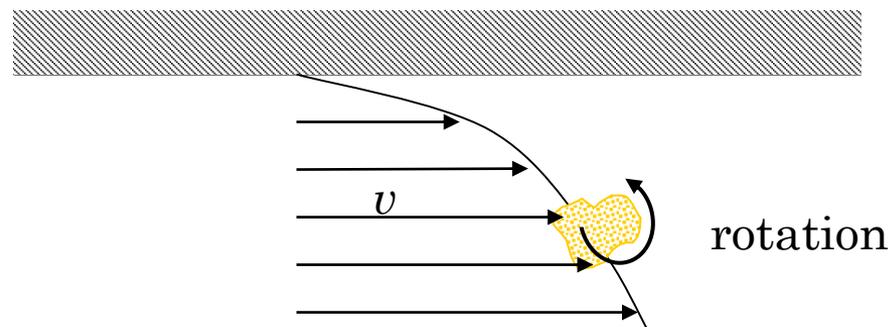
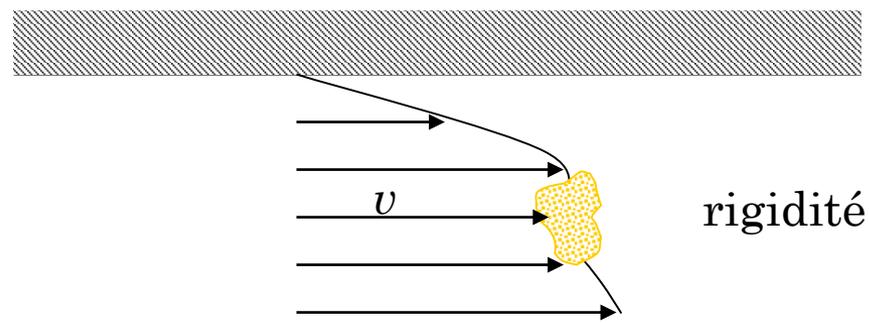
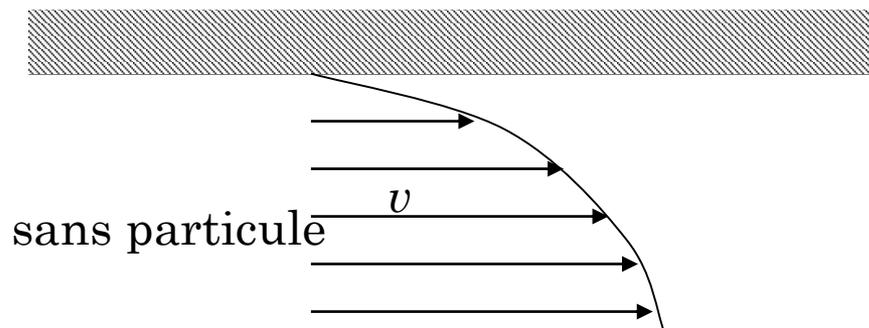
η constante:
loi de Newton

taux de cisaillement
(vitesse de déformation)

Définitions

Formule	Symbole	Nom	Limite ($\phi \rightarrow 0$)
—	η	viscosité	η_w
η/η_w	η_r	viscosité relative	.
$\eta/\eta_w - 1$	η_{sp}	viscosité spécifique	.
$(\eta/\eta_w - 1) / \phi$	η_{red}	viscosité réduite	$[\eta]$
$\ln(\eta/\eta_w) / \phi$	η_{inh}	viscosité inhérente	$[\eta]$
$\lim_{\phi \rightarrow 0} \eta_{red}$ $\lim_{\phi \rightarrow 0} \eta_{inh}$	$[\eta]$	viscosité intrinsèque	.

Viscosité d'une suspension



effet de la concentration
pour une suspension
diluée de sphères dures :

$$\frac{\eta}{\eta_w} = 1 + \frac{5}{2}\phi$$

$$[\eta] = \frac{5}{2}$$

Viscosité et rayon de giration

Pour les polymères flexibles

$$\text{Einstein : } \frac{\eta}{\eta_w} = 1 + \frac{5}{2} \phi$$

$$\text{plus généralement : } \frac{\eta}{\eta_w} = 1 + \alpha \phi$$

$$\phi = N_A \frac{cV_p}{M_p} = 1 + \alpha N_A \frac{cV_p}{M_p}$$

$$[\eta] = \frac{4}{3} \frac{\alpha \pi N_A}{M_p} R_g^3$$

$$\approx \frac{10}{3} \frac{\pi N_A}{M_p} R_g^3$$

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_w}{\eta_w c} = \frac{\alpha N_A V_p}{M_p}$$

$$V_p = \frac{4}{3} \pi R_g^3$$

Polymères: $[\eta] = kM^a$ équation de *Staudinger-Mark-Houwink*

Extension de la loi d'Einstein

Mooney & Krieger 1972

$$\frac{\eta - \eta_w}{\eta_w} = 2,5\phi$$

$$\frac{\delta\eta}{\eta} = 2,5 \delta\phi$$

$$\frac{\delta\eta}{\eta} = 2,5 \frac{\delta\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}}$$

$$\int_{\eta_w}^{\eta} \frac{d\eta}{\eta} = 2,5 \int_0^{\phi} \frac{d\phi}{1 - \phi/\phi_{\max}}$$

volume disponible

$$\frac{\eta}{\eta_w} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-2,5\phi_{\max}}$$

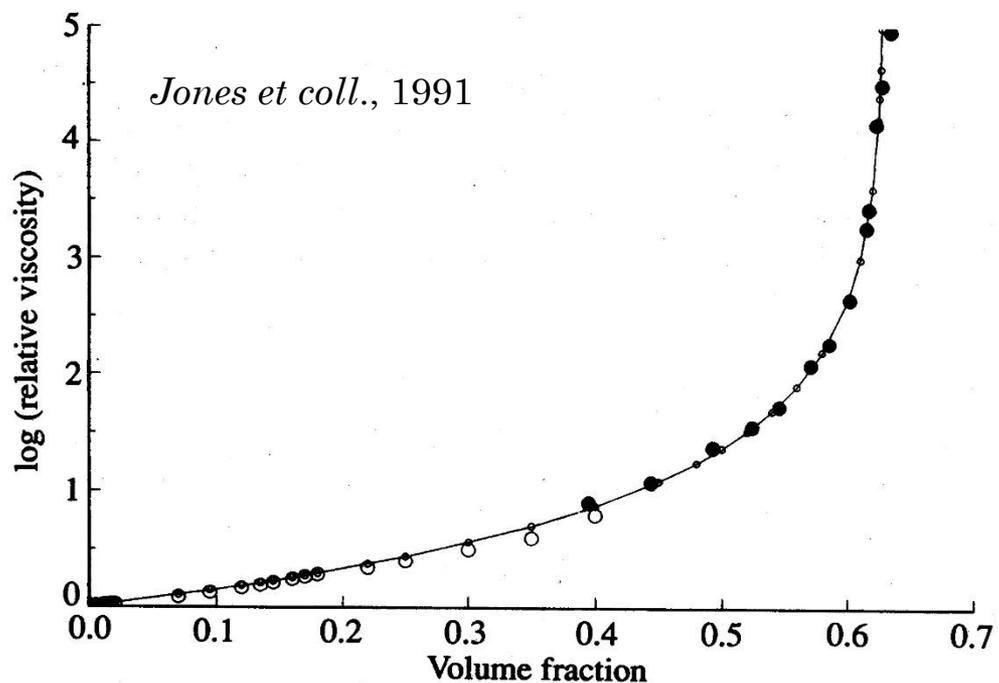
$$\phi_{\max} \square 0,605$$

Empilement désordonné de sphères

Extension de la loi d'Einstein

Mooney & Krieger

Viscosité à faible cisaillement



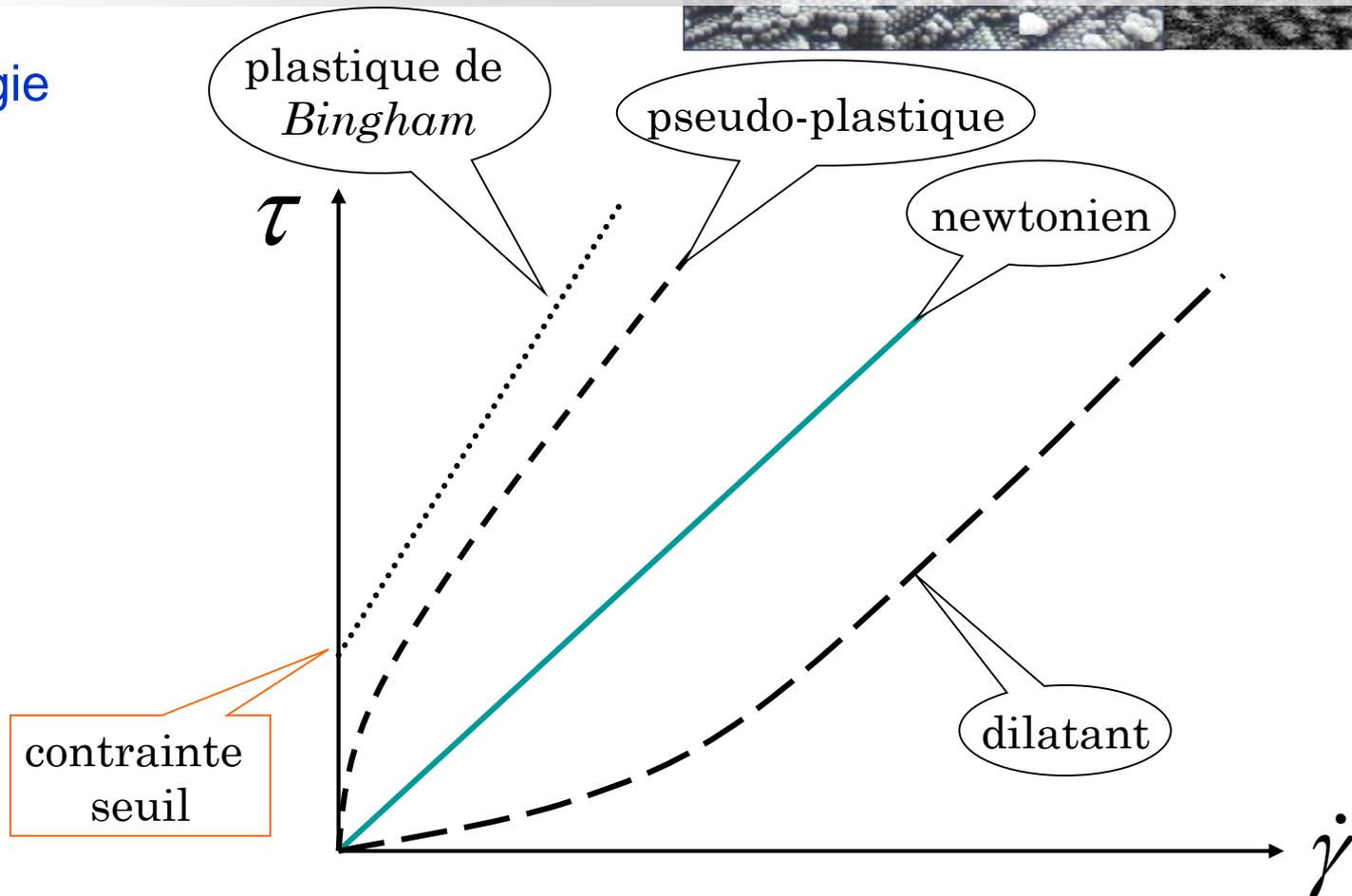
$$\frac{\eta}{\eta_w} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \right)^{-[\eta]\phi_{\max}}$$

particules de silice $\alpha = 25$ nm

$$\phi_{\max} = 0,631$$

$$[\eta] = 3,17$$

Rhéologie

**3 Types de comportement non-newtoniens:**

- contrainte fonction de la vitesse de déformation
- contrainte dépendante de la contrainte passée et donc du temps (par ex. thixotrope)
- contrainte fonction de la vitesse de déformation et de la déformation (par ex. viscoélastique)

Modèles de comportement

Ostwald-de Waele

$$\tau = m\dot{\gamma}^n$$

m : index de consistance

$n < 1$: pseudo-plastique (rhéo-fluidifiant)

$n = 1$: newtonien

$n > 1$: dilatant (rhéo-épaississant)

Herschel-Buckley

$$\tau < \tau_c : \dot{\gamma} = 0$$

$$\tau > \tau_c : \tau = \tau_c + m\dot{\gamma}^n$$

Les différentes phases colloïdales

Gas phase : free and random move of particles in the solvent

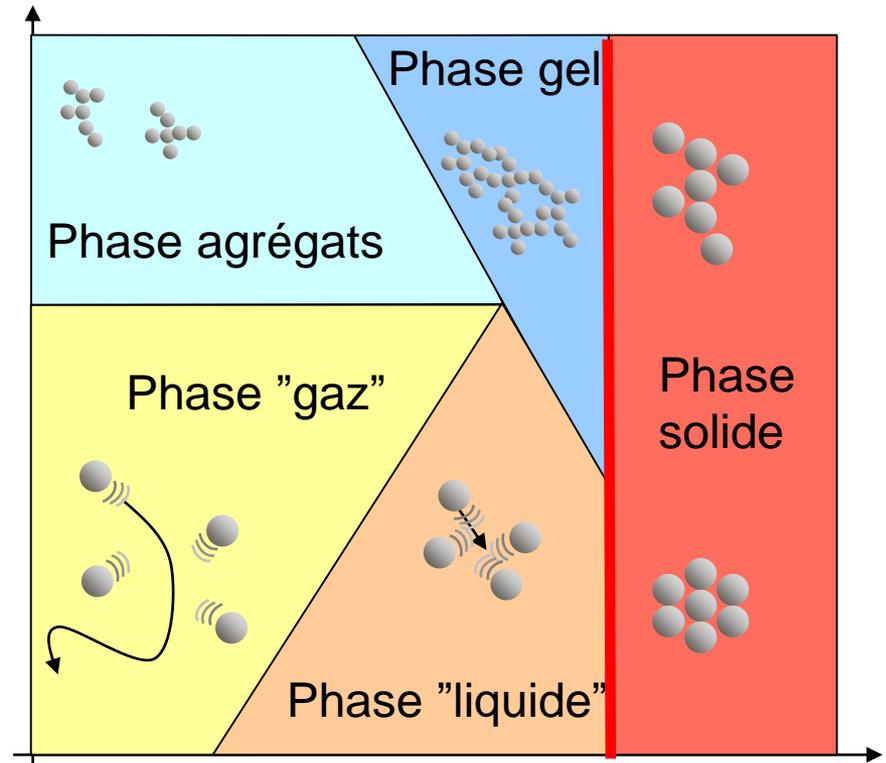
Aggregate phase : free and random Move of aggregates in the solvent

Liquid phase : network of ordered repulsive particles (move from and towards equilibrium position)

Gel phase : network of elastic attractive particles

Solid phase : network of Particles in contact

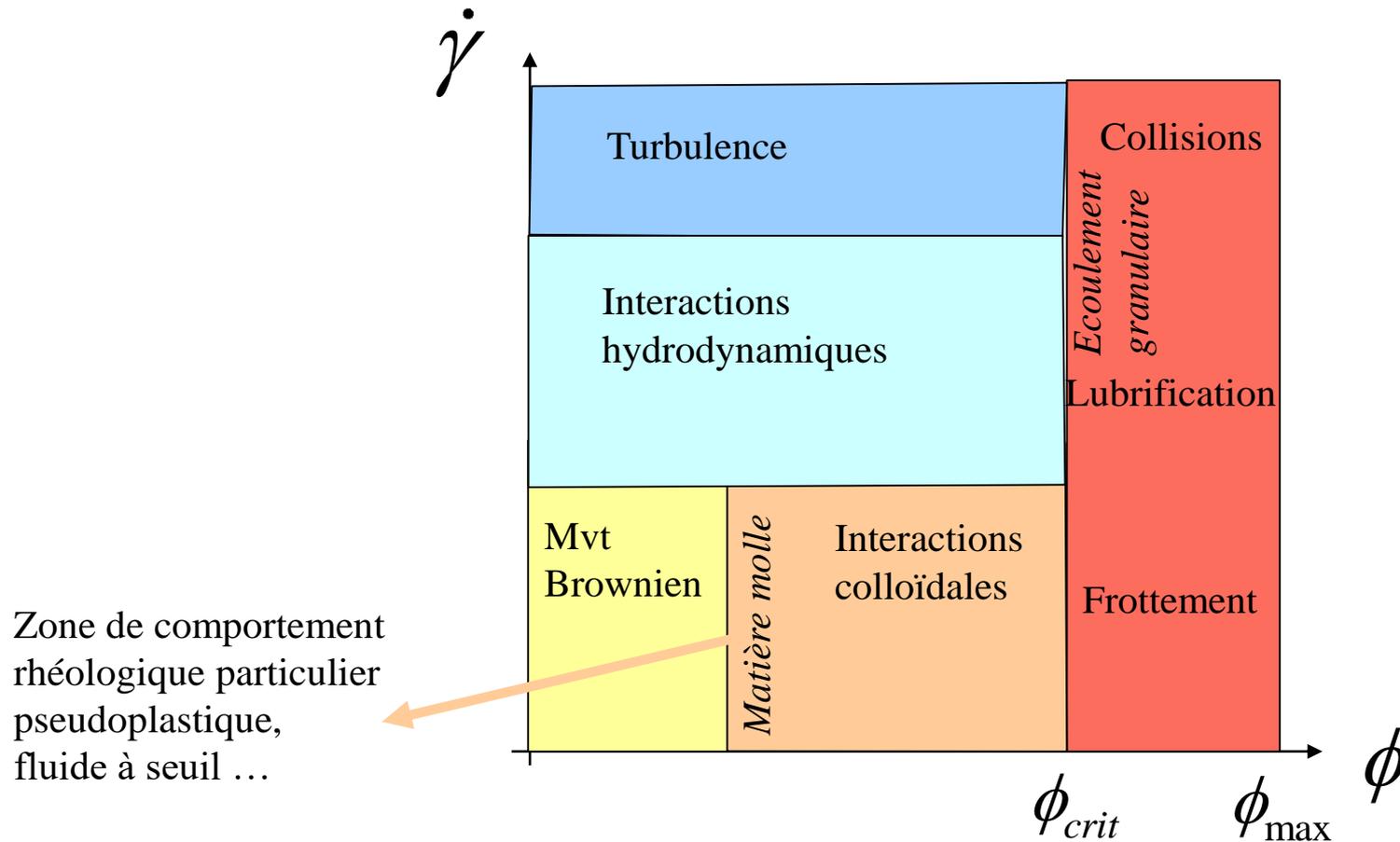
Déstabilisation



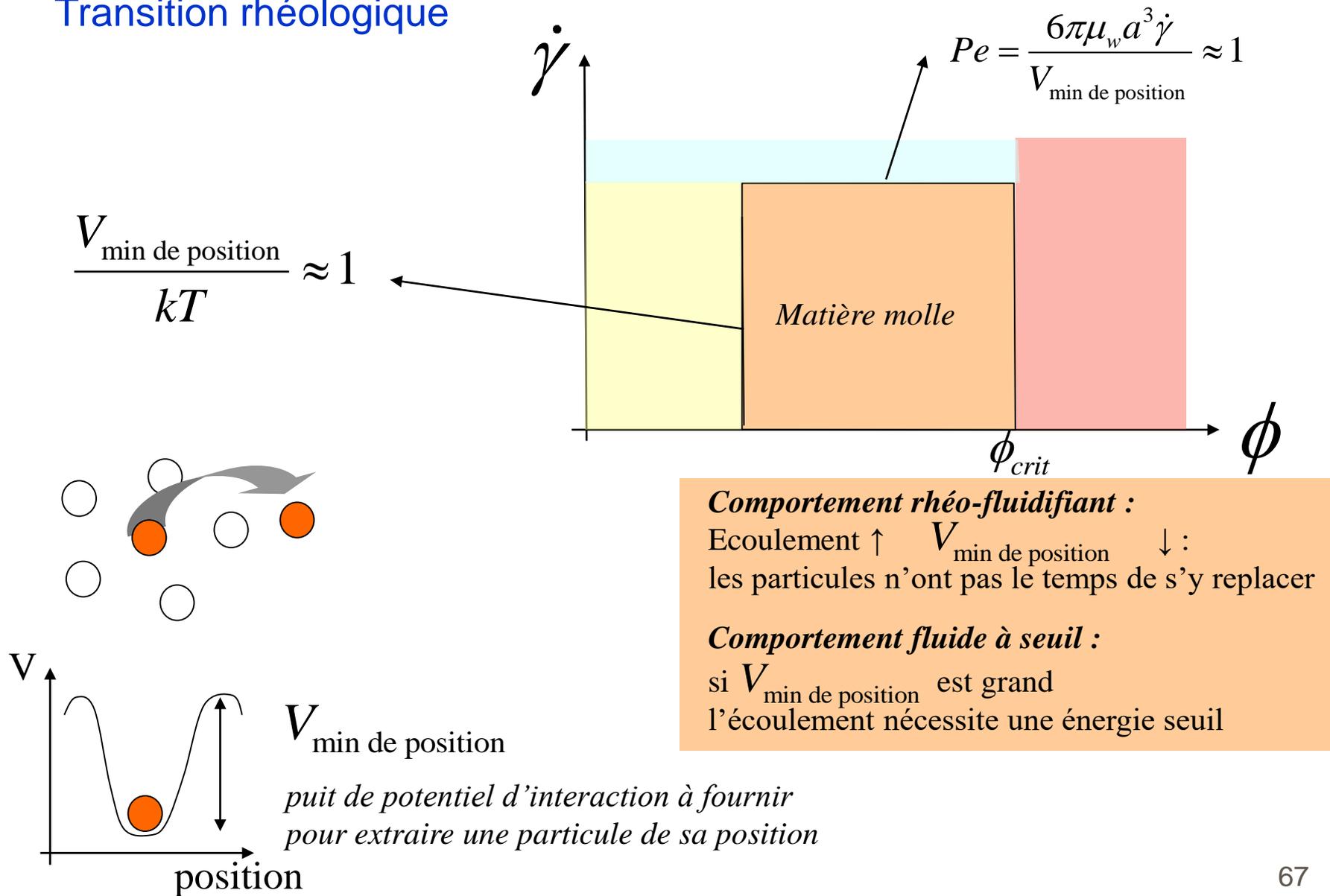
Concentration

Rhéologie et diagramme de phases

Prédominance des types d'interactions selon le régime d'écoulement

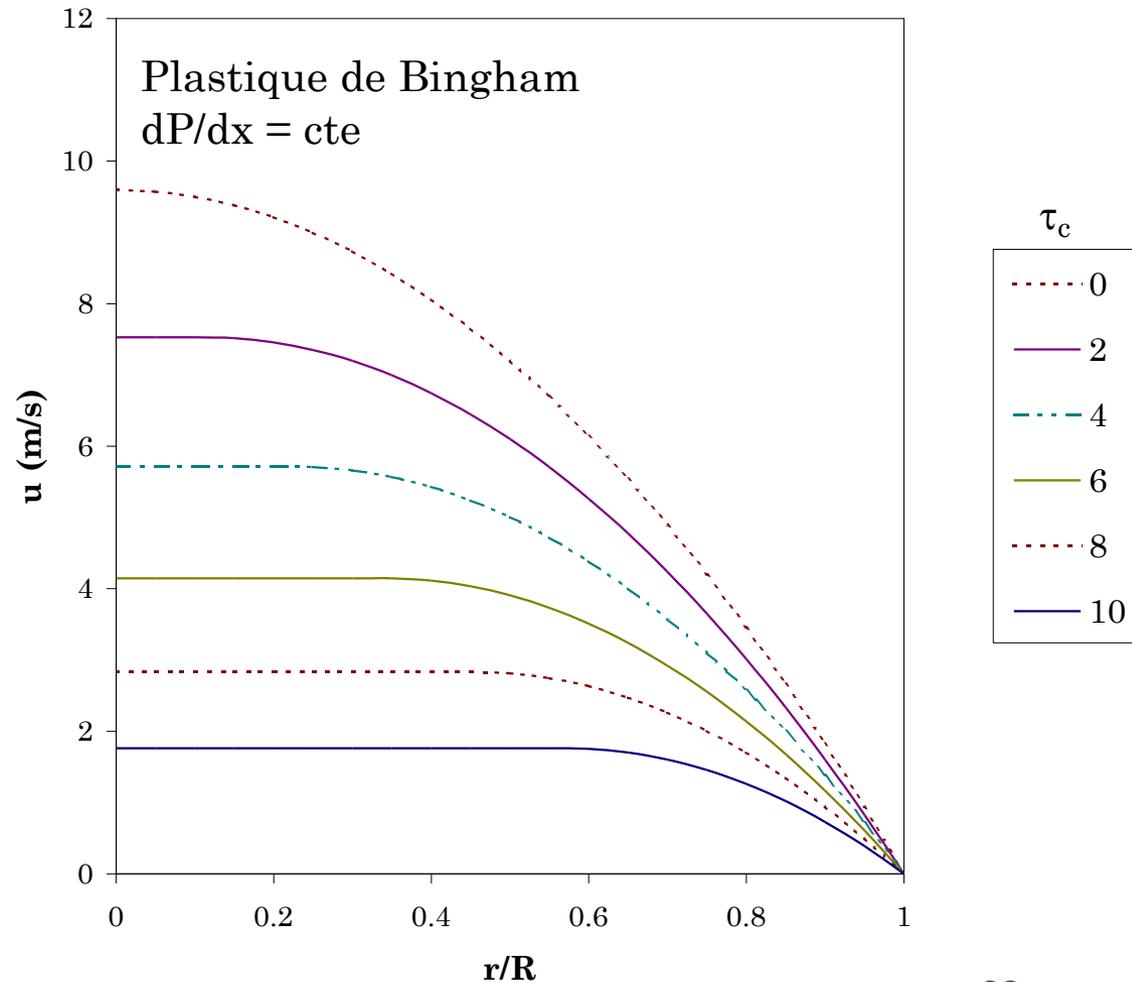
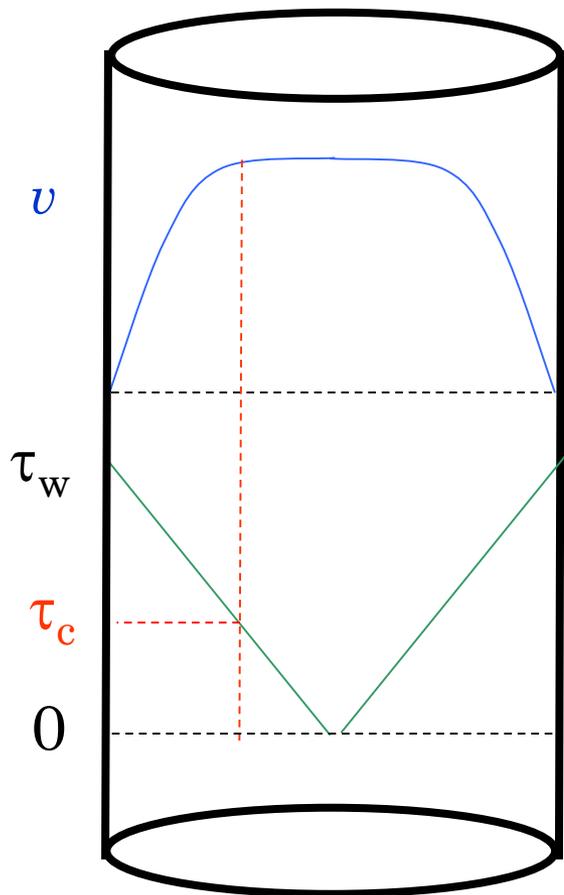


Transition rhéologique

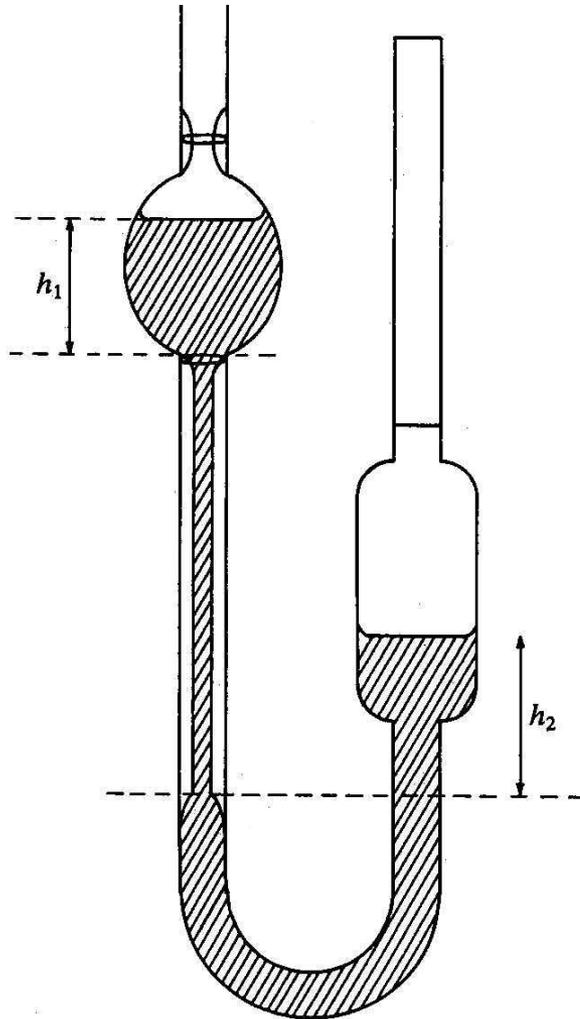


Conséquence : écoulement dans un tube

d'un fluide à seuil



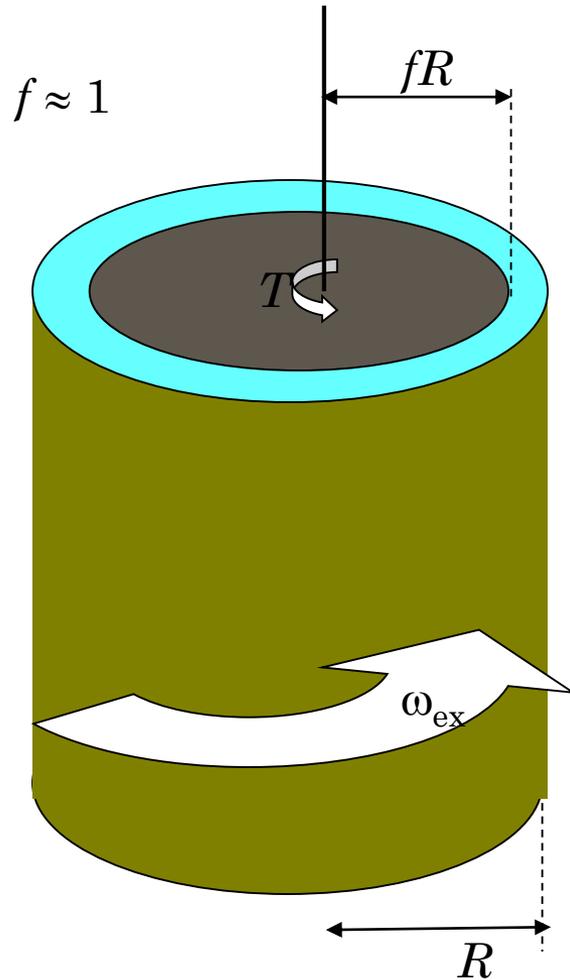
Viscosimètre à capillaire



Viscosimètre d'*Ostwald*
Viscosimètre d'*Ubbelohde*

- Contrainte non uniforme : de 0 à τ_w
- Uniquement pour les liquides newtoniens

Viscosimètre de Couette



Fluide Newtonien

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \dot{\gamma}$$

$$F = \eta A \frac{dv}{dr} = \eta (2\pi r l) \left(r \frac{d\omega}{dr} \right)$$

$$T = Fr = 2\pi\eta l r^3 \frac{d\omega}{dr} = \text{const.}$$

$$2\pi\eta l \int_0^{\omega_{ex}} d\omega = T \int_{fR}^R r^{-3} dr = -\frac{T}{2} \left(\frac{1}{R^2} - \frac{1}{(fR)^2} \right)$$

$$T = 4\pi\eta l R^2 \omega_{ex} \frac{f^2}{1-f^2} = FfR$$

$$\eta = \frac{T}{4\pi l R^2 \omega_{ex}} \frac{1-f^2}{f^2}$$



AN

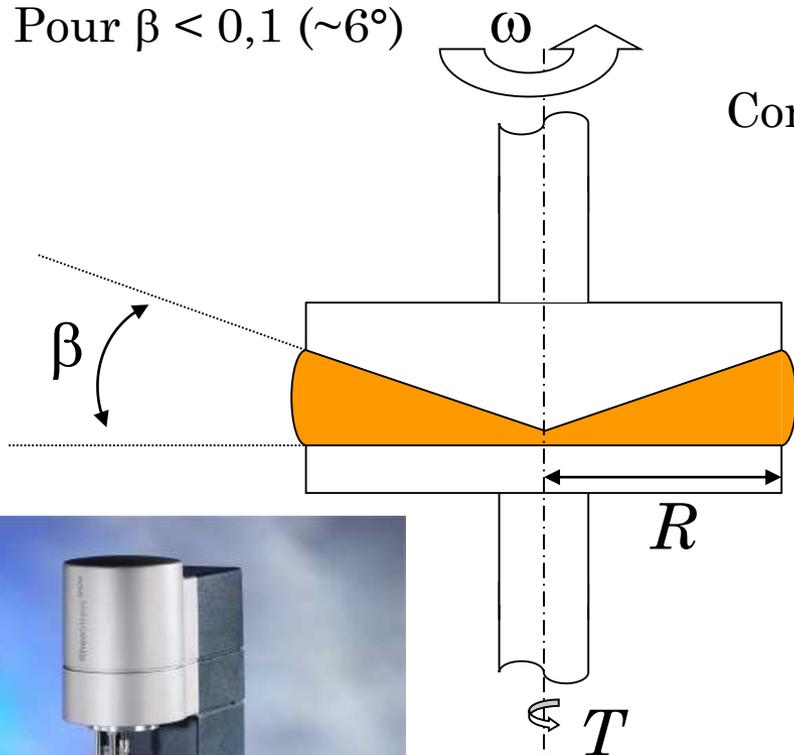
Un viscosimètre à écoulement de Couette est composé de deux cylindres coaxiaux de 20 cm de long. Les faces mouillées sont à un rayon de 5 et 5,2 cm de l'axe de rotation. Le cylindre extérieur est immobile. Quand le cylindre intérieur tourne à 90 tours par minute on mesure au fil de torsion un couple de 0,392 Nm.

Quelle est la viscosité du liquide contenu entre les cylindres en supposant que seules les forces de frottement sur les faces en regard sont à considérer?

On mesure avec le même fluide à 900 tours/min un couple de 1 Nm. Calculer de nouveau la viscosité et tirer des conclusions sur la rhéologie du fluide étudié.

0,5 Pas à 90 trs/min et 0,13 Pas à 900 trs/min (fluide rhéo-fluidifiant)

Viscosimètre cône-plan

Pour $\beta < 0,1$ ($\sim 6^\circ$)

Contrainte de cisaillement à peu près uniforme

$$\tau = \frac{3T}{2\pi R^3}$$

Taux de cisaillement uniforme

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\beta} \left(1 - \beta^2 + \frac{\beta^4}{3} \right) \approx \frac{\omega}{\beta}$$



Pression osmotique et a_w

potentiel chimique :

$$\mu_i = \mu_i^0 + V_i P + RT \ln a_i$$

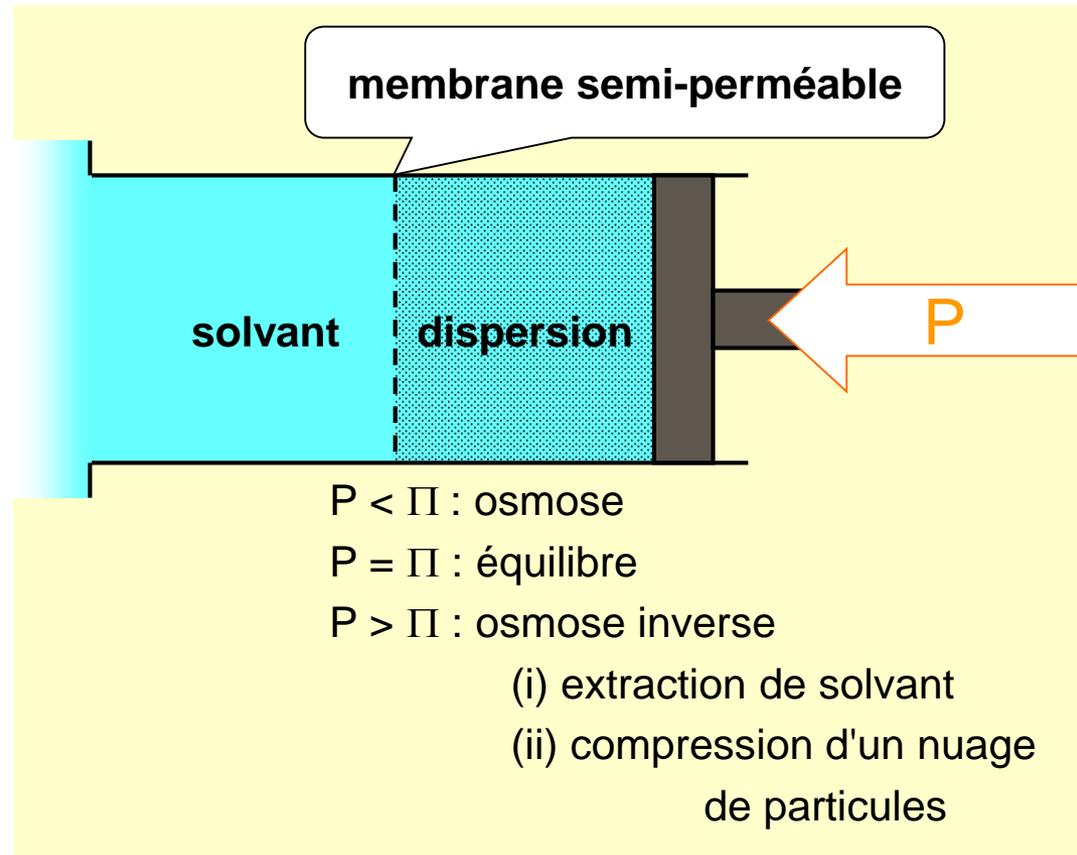
à l'équilibre:

$$\mu_w^s = \mu_w^d$$

$$V_w P_0 = V_w (P_0 + \Pi) + RT \ln a_w$$

$$V_w \Pi = -RT \ln a_w$$

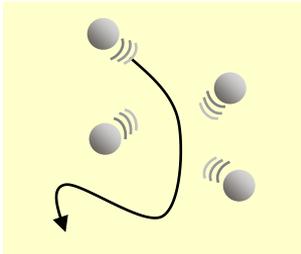
activité de l'eau : traduit la disponibilité de l'eau "eau libre" et donc les interactions entre l'eau et les autres composés



Répulsion entre espèces dispersés ↗	a_w ↘	Π ↗
Attraction entre espèces dispersés ↗	a_w ↗	Π ↘
Attraction eau-composé ↗	Répulsion ↘	a_w ↘ Π ↗

Pression osmotique et interactions

Gaz et solution idéal:



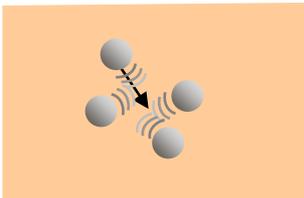
$$\ln a_w \approx \ln x_w = \ln(1 - x_p) \approx -x_p - \frac{x_p^2}{2} - \dots$$

$$\Pi = \frac{x_p}{V_w} RT \approx CRT = nk_B T$$

\downarrow mol/m³ \downarrow m⁻³

"loi" de van't Hoff

Solution non-idéale et dispersion de particules ou de macromolécules :



$$\Pi = nk_B T - \frac{2\pi}{3} n^2 \int_0^{\infty} r^3 g(r) \frac{dV_T}{dr} dr \quad \text{Relation théorique}$$

interactions colloïdales (DLVO)Masse molaire
moyenne en nombre

$$\frac{\Pi \langle M \rangle_n}{cRT} = 1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2 + \dots$$

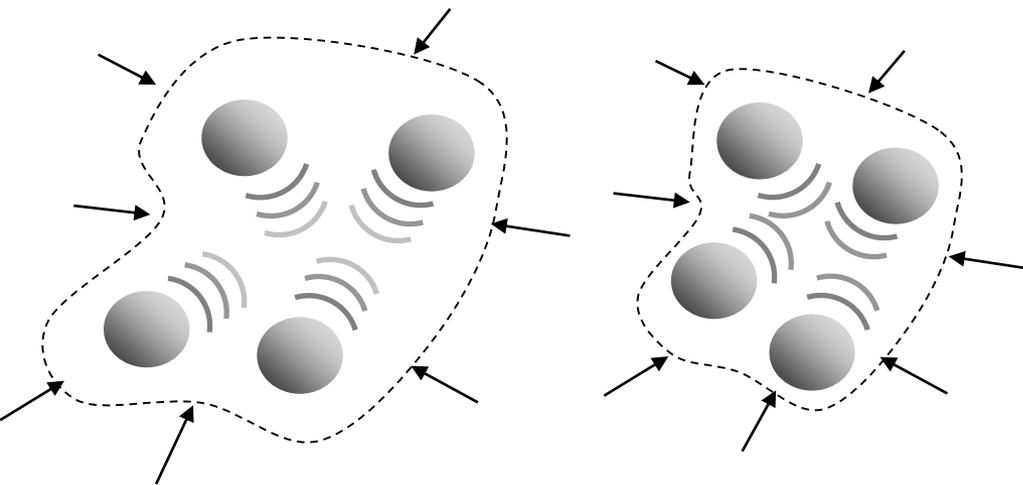
Concentration massique
en g/m³

Coefficients du Viriel

Exemple de relation semi-empirique
pour des macromolécules

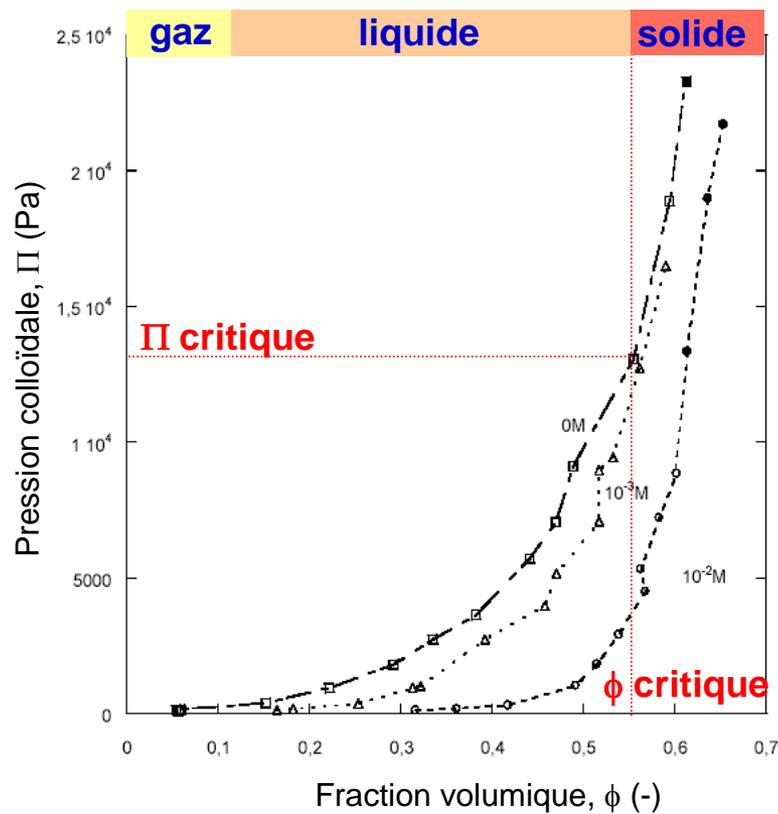
dépendant
des interactions colloïdales, d'hydratation ...

Mise en évidence expérimentale



La pression osmotique
varie avec la teneur en sels

\uparrow
 répulsion \searrow
 Π \searrow
 Résistance à la compression \searrow
 Φ \nearrow (pour une P appliquée)

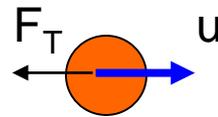


Mobilité, m , d'une dispersion

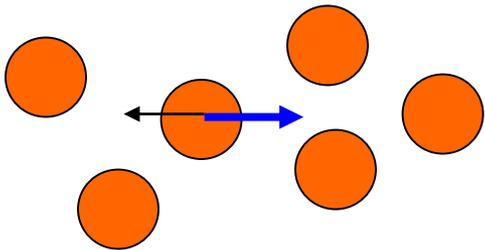
Suspension diluée de sphères

Loi de Stokes $F_T = 6\pi\mu a u$

$$m = \frac{1}{6\pi\mu a}$$



Suspension concentrée de sphères

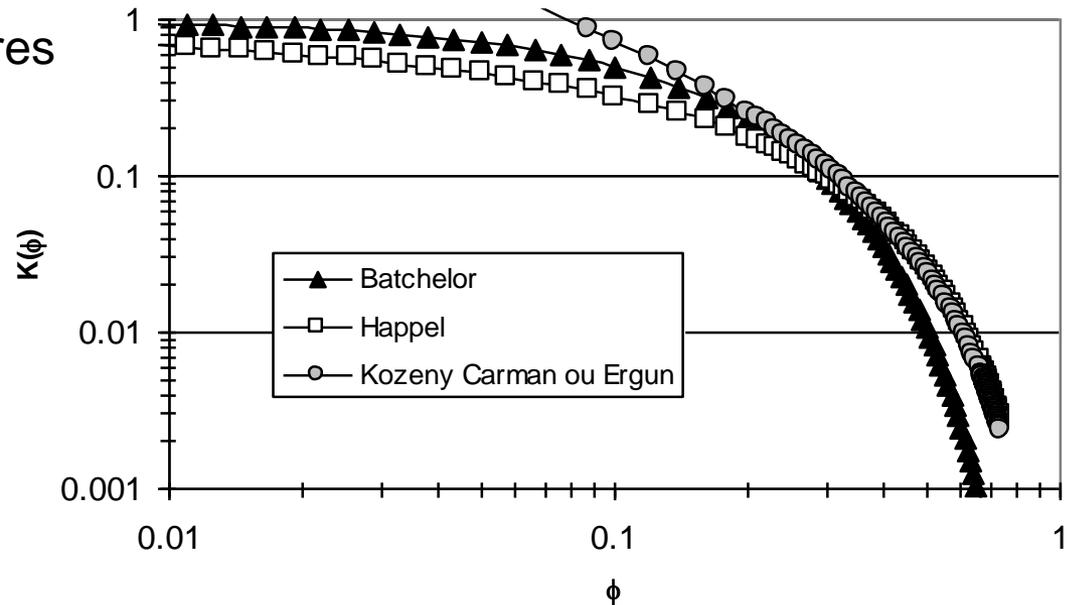


$$F_T = \frac{6\pi\mu a u}{K(\phi)}$$

$$m(\phi) = \frac{K(\phi)}{6\pi\mu a}$$

Coefficient hydrodynamique

$$K(\phi) = \frac{u_{sed}(\phi)}{u_{sed_0}}$$



Fonction de Happel

$$H(\phi) = \frac{1}{K(\phi)} = \frac{6 + 4\phi^{\frac{5}{3}}}{6 - 9\phi^{\frac{1}{3}} + 9\phi^{\frac{5}{3}} - 6\phi^2}$$

Diffusion et la loi de Fick

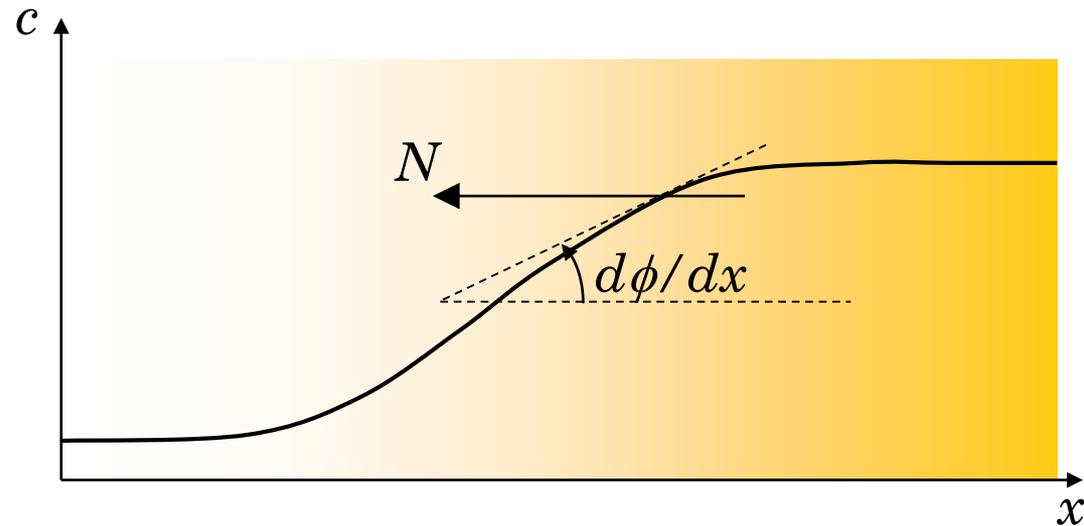
Phénomène de transfert de la matière
des zones concentrées vers les zones diluées :

Sa mission :

le retour à l'équilibre

Ses moyens :

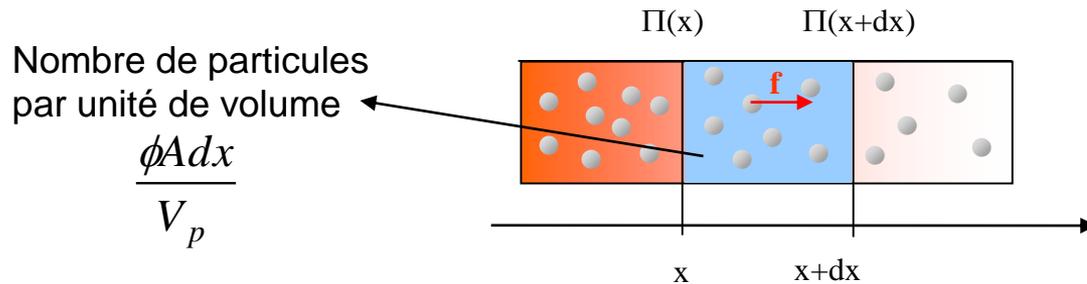
le mouvement Brownien



D : coefficient de diffusion

$$N = -D \frac{d\phi}{dx}$$

Diffusion, mobilité et pression osmotique



Force induite par la pression osmotique

$$(\Pi(x) - \Pi(x + dx))A$$

Force par particule

$$f = -\frac{V_p}{\phi} \frac{\partial \Pi}{\partial x} = -\frac{V_p}{\phi} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

qui induit une vitesse selon x

$$u = m(\phi) f$$

Flux de matière

$$N = u\phi = -m(\phi)V_p \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

Equation de Stokes Einstein généralisée

Diffusion collective (dans un gradient)

$$D = \frac{K(\phi)}{6\pi\mu a} V_p \frac{d\Pi}{d\phi}$$

$$D \xrightarrow{\phi \rightarrow 0} \frac{kT}{6\pi\mu a}$$

Effet des interactions hydrodynamiques & colloïdales

Application à la filtration (1)

$$J = -\frac{k_p}{\mu} \frac{dP}{dx}$$

Coeff. de perméabilité (m²)

Loi de Darcy

Intégration sur la longueur pour une membrane d'épaisseur, e

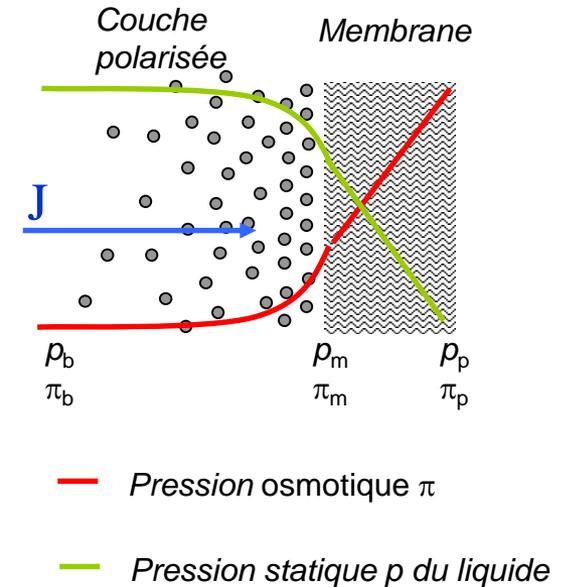
$$J = \frac{k_p}{\mu} \frac{\Delta P}{e} = \frac{L_p}{\mu} \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu R_m}$$

Perméabilité (m)

Résistance hydraulique (m⁻¹)

en présence
de matière accumulée

$$J = \frac{\Delta P - (\Pi_m - \Pi_p)}{\mu R_m}$$

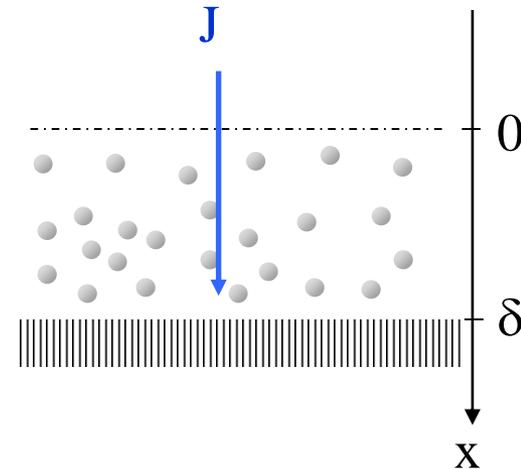


Application à la filtration (2)

En régime permanent :
équilibre entre transport de matière convectif et diffusif

Effet des phénomènes
interfaciaux

$$N = J\phi - \frac{K(\phi)}{6\pi\mu a} V_p \frac{d\Pi}{dx} = 0$$



En filtration tangentielle (accumulation dans une couche limite δ)

En l'absence d'interactions

$$\frac{Jdx}{D_0} = \frac{d\phi}{\phi} \quad Pe = \frac{J\delta}{D_0} = \ln\left(\frac{\phi_m}{\phi_b}\right)$$

En présence d'interactions

$$Pe = \frac{V_p}{kT} \int_{\Pi_b}^{\Pi_m} \frac{K(\phi)}{\phi} d\Pi$$

Application à la sédimentation (1)

Force de pesanteur

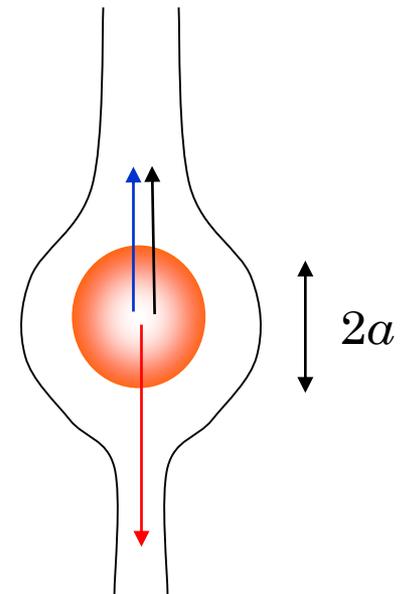
poussée d'Archimède

friction

$$V_p (\rho_p - \rho_w) g = \frac{6\pi\mu a}{K(\phi)} u$$

Suspension diluée de sphères:

$$u = \frac{2 a^2 (\rho_p - \rho_w) g}{9 \mu}$$

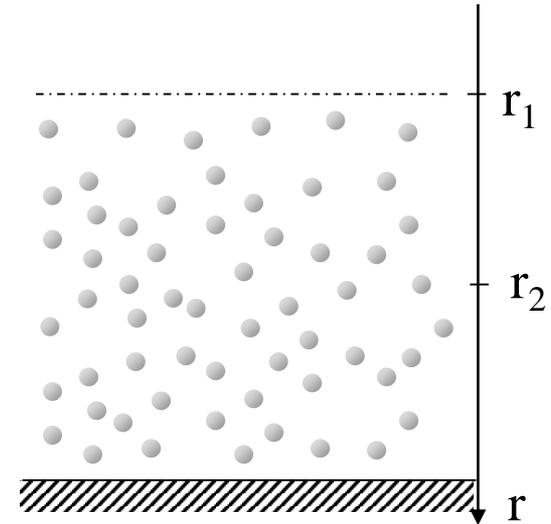


Application à la sédimentation (2)

$$N = u_{sed}\phi - D(\phi)\frac{d\phi}{dx} = 0$$

Effet des phénomènes
interfaciaux

$$(\rho_p - \rho_w)g\phi - \frac{d\Pi}{dr} = 0$$

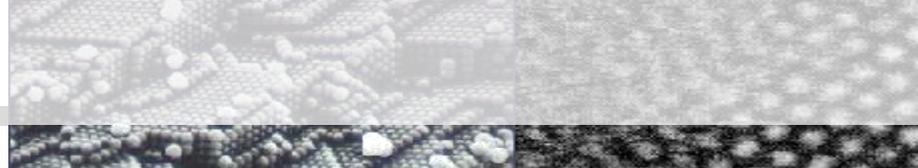


En l'absence d'interactions

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{\phi_2}{\phi_1}\right) &= \frac{V_p(\rho_p - \rho_w)g}{kT}(r_2 - r_1) \\ &= \frac{u_{sed}}{D}(r_2 - r_1) \end{aligned}$$

En présence d'interactions

$$(\rho_p - \rho_w)g(r_2 - r_1) = \int_{\Pi_1}^{\Pi_2} \frac{d\Pi}{\phi}$$



Un récipient contient une suspension à 1 g/L de particules à une hauteur de 10 cm. A 25 °C, l'équilibre s'établit entre la diffusion et la sédimentation sous l'effet de la gravité terrestre ($g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$).

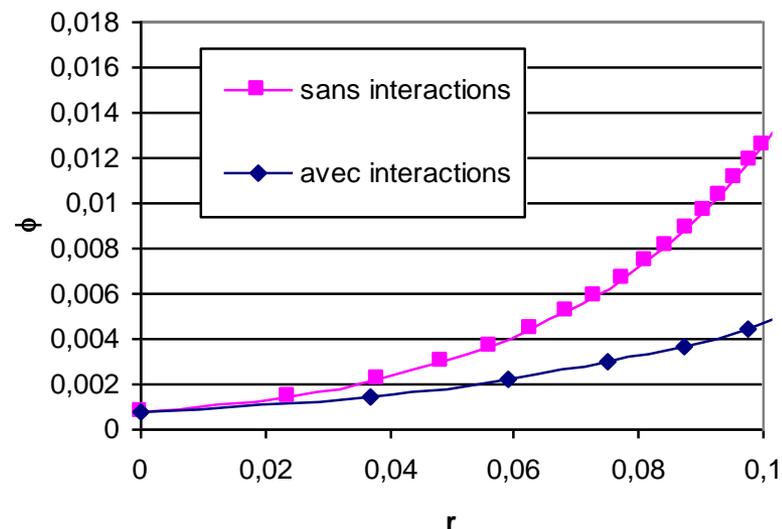
Quel est la concentration en bas du récipient, si ces particules sphériques ont un diamètre de 40 nm et une masse volumique de 1,35 g/mL en l'absence d'interactions ?

Vitesse de sédimentation : $= 3,05 \cdot 10^{-10} \text{ m/s}$

Coefficient de diffusion : $= 1,09 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

$$\ln\left(\frac{\phi_2}{\phi_1}\right) = \frac{u_{sed}}{D} (r_2 - r_1)$$

$$C_2 = 16.4 \text{ g/L}$$

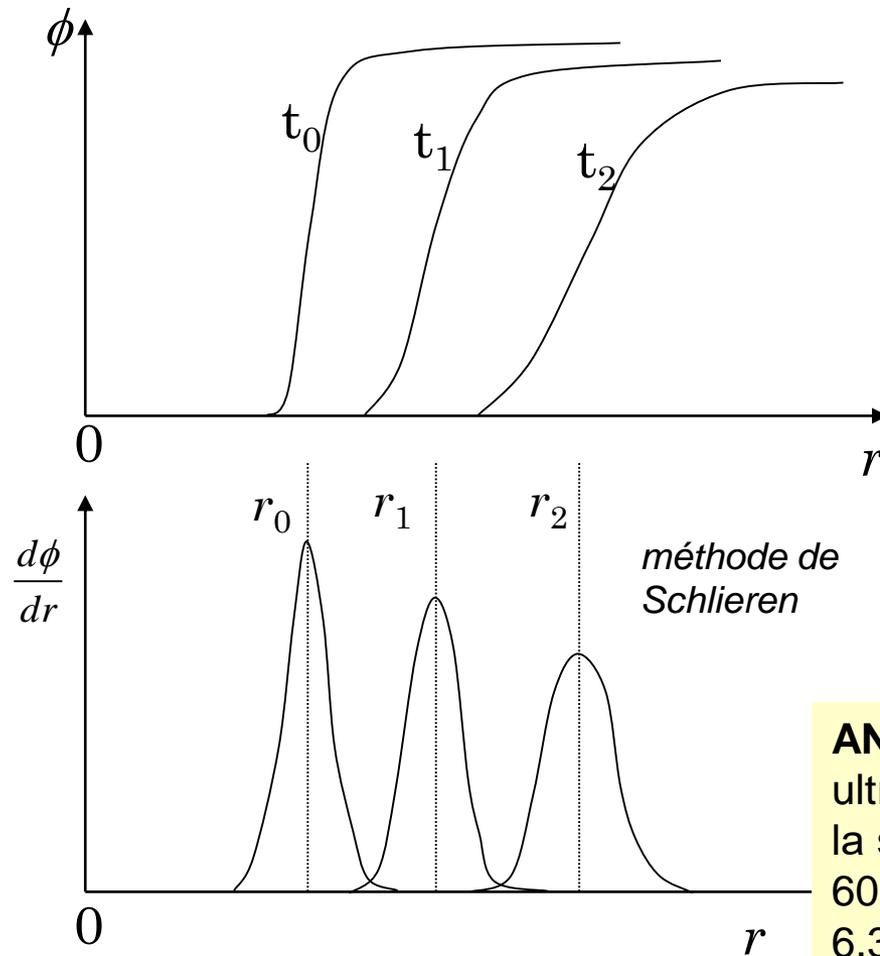


En présence d'interactions répulsives entre les particules, la pression osmotique ne varie plus de façon linéaire avec la concentration mais se traduit par un premier coefficient de Viriel de $0,05 \text{ Pa}/(\text{g/L})^2$.

Recalculer alors la concentration au fond du récipient. Conclure.

$$\Pi = kT \frac{\phi}{V_p} + 0,05(\rho_p \phi)^2 \quad C_2 = 5.1 \text{ g/L}$$

Application à la centrifugation (1)



$$g = \omega^2 r$$

coefficient de sédimentation :

$$s = \frac{v}{g} = \frac{dr / dt}{\omega^2 r}$$

$$s = \frac{\ln(r_2 / r_1)}{\omega^2 (t_2 - t_1)}$$



AN : Quelle doit être la vitesse de rotation d'une ultracentrifugeuse pour que la frontière associée à la sédimentation d'une particule de masse molaire 60 000 g/mol se déplace de $r = 6,314$ cm à $r = 6,367$ cm en 10 min.? Les masses volumiques de la particule et du milieu sont respectivement de 1,368 et 0,998 g/cm³ et le facteur de friction de la molécule est de $5,3 \cdot 10^{-11}$ kg/s.

50 000 tours/min : ultracentrifugeuse

Application à la centrifugation (2)

Effet des phénomènes
interfaciaux

$$(\rho_p - \rho_w)\omega^2 r\phi - \frac{d\Pi}{dr} = 0$$

(en régime permanent)

En l'absence d'interactions

$$\ln\left(\frac{\phi_2}{\phi_1}\right) = \frac{V_p(\rho_p - \rho_w)}{kT} \omega^2 (r_2^2 - r_1^2)$$

En présence d'interactions

$$\frac{V_p(\rho_p - \rho_w)}{kT} \omega^2 (r_2^2 - r_1^2) = \frac{V_p}{kT} \int_{\Pi_1}^{\Pi_2} \frac{d\Pi}{\phi}$$

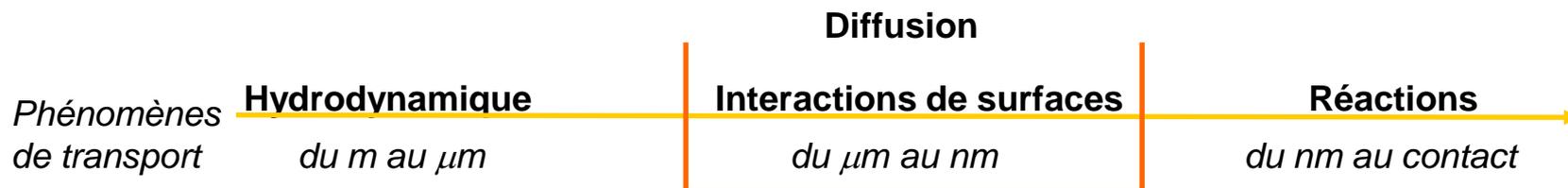
... Important areas of physical chemistry such as interfacial phenomena, colloids, clusters and, more generally, De Gennes “soft matter” should be revisited using the system approach and chemical engineering methods.

Jacques Villiermaux, Future challenges for basic research in chemical engineering
Chemical Engineering Science, 48 (1993)

La physico-chimie des colloïdes et des interfaces

peut permettre - de répondre à des problèmes sur les procédés ou
- de créer des procédés innovants

par une bonne connaissance des **interactions de surface** ...



... et de leurs conséquences sur les transferts.

- La juste argile, M. Daoud, C. Williams, *Les éditions de physique* (1995)
- The colloidal domain : where physics, chemistry, biology and technology meet, *VCH publishers*, D. F. Evans, H. Wennerström (1994)
- Liquides : solutions, dispersions, émulsions, gels, B. Cabane, S. Henon, *Belin* (2003)
- Physicochemical hydrodynamics : An introduction, *Wiley Inter Science*, R. F. Probstein (1994)
- Basic principles of colloid science, *Royal Society of Chemistry*, D.H. Everett (1988)
- Rhéophysique des pâtes et des suspensions, P. Coussot, C. Ancey, *EDP Sciences*, (1999)
- Colloid and surface engineering : applications in the process industries, *Butterworth Heinemann*, R.A. Williams (1992)
- Particle deposition and aggregation : measurement, modelling and simulation, M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, *Butterworth-Heinemann* (1998)
- Forces interfaciales en milieux aqueux, C.J. van Oss, *Masson* (1996)
- De la solution à l'oxyde, JP. Jollivet, InterEditions, CNRS Editions (1994)
- Colloidal dispersions, W.R. Russel, D.A. Saville, W.R. Schowalter, *Cambridge University Press*, (1989)

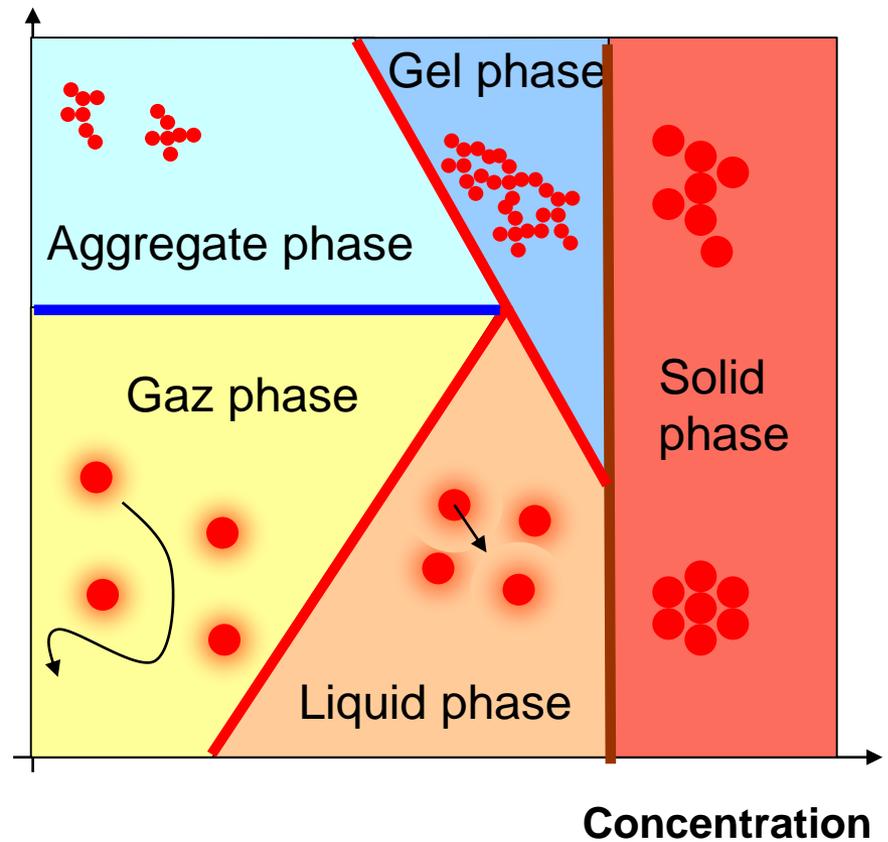
Les différentes transitions de phases

Aggregation :

formation of aggregate

Percolation of attraction or repulsion : formation of a network**Spinodal decomposition :**
irreversible solid formation

destabilisation



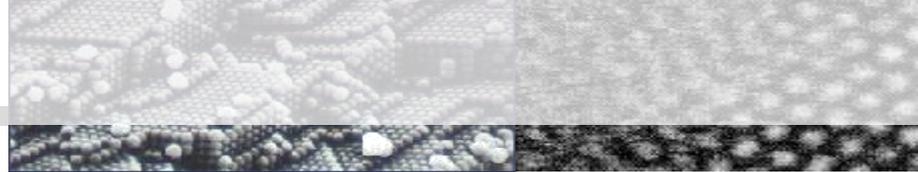
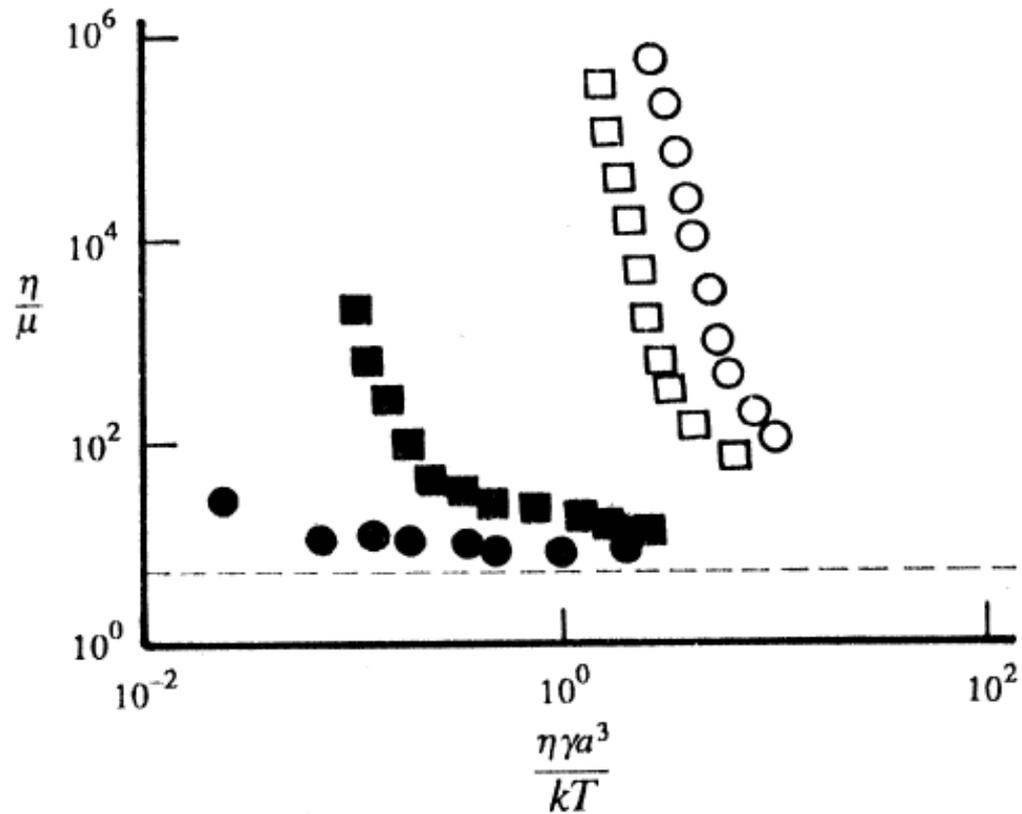
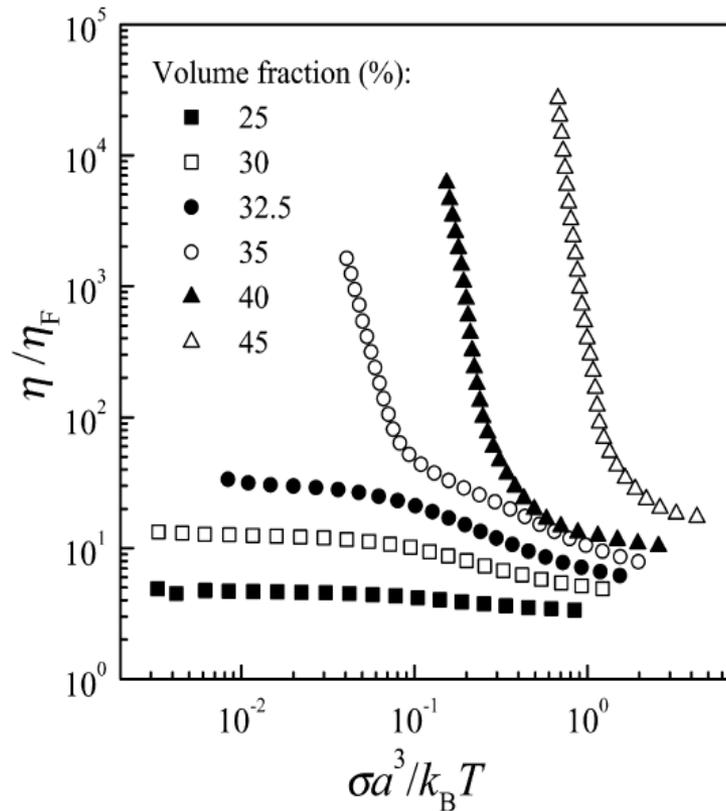


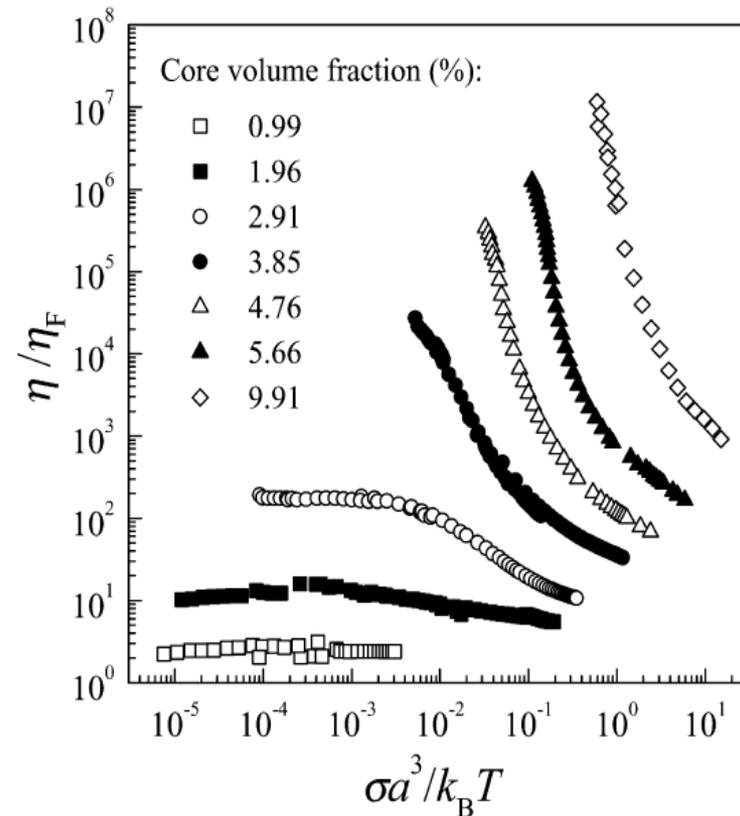
Fig. 14.6. Steady shear viscosities for polystyrene latices ($a=110$ nm) at $\phi=0.40$ in water (Krieger & Eguiluz, 1976): \circ , deionized; \square , 1.9×10^{-4} M HCl; \blacksquare , 1.9×10^{-3} M HCl; \bullet , 1.9×10^{-2} M HCl; $---$, hard spheres.



Rhéologie et diagramme de phases (1)



Latex ($\alpha = 100$ nm) dans
de l'eau, 20 °C, $I = 1$ mM



Microgel ($\alpha = 117$ nm) dans
un bon solvant, 20 °C

Rhéologie et diagramme de phases (2)

log(viscosity)

