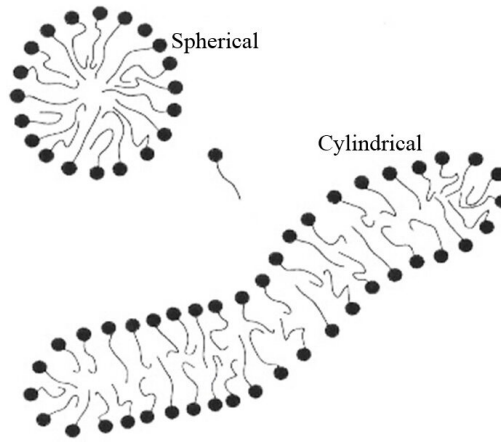


# Corrigé 11

Dans cette série d'exercice, on étudie le comportement d'un tensioactif qui forme des micelles cylindriques, ainsi que son effet sur la tension de surface. On considère une solution aqueuse de tensioactif à volume  $V$  et température  $T$  fixés. On note  $n_\alpha$  le nombre de micelles de taille  $\alpha$  et  $N_\alpha$  le nombre de monomères contenus dans des micelles de taille  $\alpha$  ( $N_1$  est le nombre de monomères libres). On définit également les fractions moléculaires  $x_\alpha = N_\alpha/N_{\text{tot}}$ , où  $N_{\text{tot}}$  est le nombre de molécules total (solvant et soluté). On propose d'abord de retrouver par une méthode différente la relation obtenue en cours entre les fractions moléculaires à l'équilibre :

$$x_\alpha = \alpha x_1^\alpha e^{\alpha(\epsilon_1 - \epsilon_\alpha)/k_B T}. \quad (1)$$



1. On considère le système de  $n_\alpha$  micelles de taille  $\alpha$ , qui forment par supposition une solution idéale (équivalente à un gaz parfait). Donner la fonction de partition canonique du système, en faisant intervenir la fonction de partition interne d'une micelle  $z_{\alpha,\text{int}}$ .

*Solution :*

On considère un système dont l'unité est la micelle. Toutes les différentes configurations que peut adopter une micelle, qui dépendent des monomères la composant, sont dès lors rassemblées dans les degrés de liberté internes de la micelle  $z_{\alpha,\text{int}}$ . Avec l'hypothèse d'indépendance et d'indiscernabilité des micelles, la fonction de partition canonique d'un gaz parfait de  $n_\alpha$  micelles est ainsi :

$$Z_{n_\alpha} = \frac{z_\alpha^{n_\alpha}}{n_\alpha!} = \frac{(z_{\alpha,\text{trans}} z_{\alpha,\text{int}})^{n_\alpha}}{n_\alpha!} = \frac{1}{n_\alpha!} \left( \frac{V z_{\alpha,\text{int}}}{\Lambda_T^3} \right)^{n_\alpha} \quad (2)$$

où l'on a finalement exprimé la composante translationnelle de la fonction de partition d'une micelle avec sa longueur d'onde de de Broglie thermique.

2. En déduire l'énergie libre des micelles de taille  $\alpha$ .

*Solution :*

L'expression de l'énergie libre découle de la fonction de partition. A l'aide de l'approximation de Stirling,

$$F = -k_B T \ln(Z_{n_\alpha}) = -k_B T \ln \left( \frac{1}{n_\alpha!} \left( \frac{V z_{\alpha,\text{int}}}{\Lambda_T^3} \right)^{n_\alpha} \right) \quad (3)$$

$$= -n_\alpha k_B T \ln \left( \frac{V z_{\alpha, \text{int}}}{\Lambda_T^3} \right) + k_B T \ln(n_\alpha!) \quad (4)$$

$$= -n_\alpha k_B T \ln \left( \frac{V z_{\alpha, \text{int}}}{\Lambda_T^3} \right) + k_B T [n_\alpha \ln(n_\alpha) - n_\alpha] \quad (5)$$

$$= n_\alpha k_B T \left[ \ln \left( \frac{\Lambda_T^3 n_\alpha}{V z_{\alpha, \text{int}}} \right) - 1 \right] \quad (6)$$

3. Le potentiel chimique  $\mu_\alpha$  d'un monomère dans une micelle de taille  $\alpha$  est donné par  $\mu_\alpha = \partial F / \partial N_\alpha$ . Montrer que

$$\mu_\alpha = \frac{k_B T}{\alpha} \log \frac{x_\alpha}{\alpha} + \epsilon_\alpha, \quad (7)$$

et donner l'expression de  $\epsilon_\alpha$ . On introduira la densité moyenne de la solution  $\rho = N_{\text{tot}}/V$ .

*Solution :*

$N_\alpha$  monomères sont dévolus à constituer  $n_\alpha$  micelles, qui contiennent chacune  $\alpha$  monomères. Ainsi,  $N_\alpha = \alpha n_\alpha$ . Cette dernière égalité permet de déterminer le potentiel chimique d'un monomère dans une micelle de taille  $\alpha$  :

$$\mu_\alpha = \frac{\partial F}{\partial N_\alpha} = \frac{\partial}{\partial N_\alpha} \left( \frac{N_\alpha}{\alpha} k_B T \left[ \ln \left( \frac{\Lambda_T^3 N_\alpha}{V \alpha z_{\alpha, \text{int}}} \right) - 1 \right] \right) \quad (8)$$

$$= \frac{k_B T}{\alpha} \left[ \ln \left( \frac{\Lambda_T^3 N_\alpha}{V \alpha z_{\alpha, \text{int}}} \right) - 1 \right] + \frac{N_\alpha k_B T}{\alpha} \frac{\partial}{\partial N_\alpha} \left[ \ln \left( \frac{\Lambda_T^3 N_\alpha}{V \alpha z_{\alpha, \text{int}}} \right) - 1 \right] \quad (9)$$

$$= \frac{k_B T}{\alpha} \left[ \ln \left( \frac{\Lambda_T^3 N_\alpha}{V \alpha} \right) - \ln(z_{\alpha, \text{int}}) - 1 \right] + \frac{k_B T}{\alpha} \quad (10)$$

$$= \frac{k_B T}{\alpha} \left[ \ln \left( \frac{\Lambda_T^3 N_\alpha}{V \alpha} \right) - \ln(z_{\alpha, \text{int}}) \right] \quad (11)$$

On définit l'énergie libre interne par particule dans une micelle,  $f_{\alpha, \text{int}} = -k_B T \ln(z_{\alpha, \text{int}})/\alpha$ . On introduit également la densité moyenne de la solution  $\rho$  ainsi que la fraction moléculaire  $x_\alpha$ , le potentiel chimique devient

$$\mu_\alpha = \frac{k_B T}{\alpha} \ln \left( \frac{\Lambda_T^3 N_\alpha}{V \alpha} \right) + f_{\alpha, \text{int}} \quad (12)$$

$$= \frac{k_B T}{\alpha} \ln \left( \frac{\Lambda_T^3}{\alpha} \frac{N_\alpha}{N_{\text{tot}}} \frac{N_{\text{tot}}}{V} \right) + f_{\alpha, \text{int}} \quad (13)$$

$$= \frac{k_B T}{\alpha} \ln \left( \frac{\Lambda_T^3 x_\alpha \rho}{\alpha} \right) + f_{\alpha, \text{int}} \quad (14)$$

$$= \frac{k_B T}{\alpha} \left[ \ln \left( \frac{x_\alpha}{\alpha} \right) + \ln(\rho \Lambda_T^3) \right] + f_{\alpha, \text{int}} \quad (15)$$

$$= \frac{k_B T}{\alpha} \ln \left( \frac{x_\alpha}{\alpha} \right) + \epsilon_\alpha \quad (16)$$

$$\text{si } \epsilon_\alpha = \frac{k_B T}{\alpha} \ln(\rho \Lambda_T^3) + f_{\alpha, \text{int}}.$$

4. A l'équilibre, il y a égalité du potentiel chimique du monomère entre toutes les tailles de micelles : les  $\mu_\alpha$  sont tous égaux. En déduire la relation (1).

*Solution :*

*A l'équilibre chimique entre les monomères libres et ceux présents dans les micelles de taille  $\alpha$ ,  $\mu_1 = \mu_\alpha$  et*

$$\frac{k_B T}{1} \ln\left(\frac{x_1}{1}\right) + \epsilon_1 = \frac{k_B T}{\alpha} \ln\left(\frac{x_\alpha}{\alpha}\right) + \epsilon_\alpha \Rightarrow \ln\left(\frac{x_\alpha}{\alpha}\right) = \alpha \ln(x_1) + \frac{\alpha(\epsilon_1 - \epsilon_\alpha)}{k_B T} \quad (17)$$

*En prenant l'exponentielle de cette dernière égalité, on obtient bien la relation entre les fractions moléculaires à l'équilibre*

$$x_\alpha = \alpha x_1^\alpha e^{\alpha(\epsilon_1 - \epsilon_\alpha)/k_B T} \quad (18)$$

5. Dans une micelle cylindrique, l'énergie libre  $\epsilon_\infty$  d'un monomère situé au milieu du cylindre ne dépend pas de la taille de ce dernier. Les terminaisons semi-sphériques apportent cependant une contribution non-négligeable (notée  $\delta f$ ) à l'énergie libre totale du cylindre. L'énergie libre par particule d'un cylindre contenant  $\alpha$  monomères vaut donc  $\epsilon_\alpha = \epsilon_\infty + \delta f/\alpha$ . Peut-on se limiter à considérer une seule taille de micelles ?

*Solution :*

*Pour considérer une seule taille de micelles, il faudrait que l'un des  $\epsilon_\alpha$  soit très inférieur à tous les autres. Ici, ce n'est pas le cas :  $\epsilon_\alpha$  est minimal pour  $\alpha \rightarrow \infty$ , et les  $\epsilon_\alpha$  sont très proches quand  $\alpha$  est grand. Il va donc falloir considérer toutes les tailles de micelles.*

6. En écrivant la conservation de la matière, montrer que

$$x_s = \frac{x_1}{(1 - x_1 e^{\beta \delta f})^2}, \quad (19)$$

où  $x_s$  est la fraction moléculaire totale de tensioactif.

*Indication : voir le formulaire pour calculer la somme.*

*Solution :*

*La conservation de la matière implique que la fraction moléculaire totale est la somme des fractions moléculaires correspondant à chacune des tailles de micelles. On obtient la fraction moléculaire totale en insérant l'énergie libre par particule d'un cylindre  $\epsilon_\alpha$  donnée au point précédent dans l'équation (18) :*

$$x_s = \sum_{\alpha=1}^{\infty} x_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \alpha x_1^\alpha e^{\alpha(\epsilon_1 - (\epsilon_\infty + \delta f/\alpha))/k_B T} \quad (20)$$

$$= e^{-\beta \delta f} \sum_{\alpha=1}^{\infty} \alpha x_1^\alpha e^{\beta \alpha (\epsilon_1 - \epsilon_\infty)} \quad (21)$$

$$= e^{-\beta \delta f} \sum_{\alpha=1}^{\infty} \alpha (x_1 e^{\beta \delta f})^\alpha \quad (22)$$

$$= \frac{e^{-\beta \delta f} x_1 e^{\beta \delta f}}{(1 - x_1 e^{\beta \delta f})^2} \quad (23)$$

$$= \frac{x_1}{(1 - x_1 e^{\beta \delta f})^2} \quad (24)$$

*puisque'en choisissant  $\alpha = 1$ ,  $\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \delta f/1 \Rightarrow \epsilon_1 - \epsilon_\infty = \delta f$  et  $\sum_{\alpha=1}^{\infty} \alpha u^{\alpha-1} = \alpha/(1-u)^2$ .*

7. Déterminer la concentration micellaire critique (CMC).

*Solution :*

A la concentration micellaire critique  $x_c$ ,  $x_s - x_1 = x_1$  et donc  $x_c = x_s = 2x_1$ . L'équation (24) s'écrit alors

$$x_c = \frac{x_c/2}{(1 - (x_c/2)e^{\beta\delta f})^2} \Rightarrow (1 - (x_c/2)e^{\beta\delta f})^2 = \frac{1}{2} \Rightarrow x_c = e^{-\beta\delta f}(2 - \sqrt{2}) \quad (25)$$

L'équation admettrait aussi comme solution  $x_c = e^{-\beta\delta f}(2 + \sqrt{2})$ , mais celle-ci ne serait pas physique (elle impliquerait  $x_1 > e^{-\beta\delta f}$ , hors du rayon de convergence de la série que l'on a sommée).

8. Que devient la concentration de monomères libres au-delà de la CMC ? Comparer au cas des micelles sphériques. Que se passe-t-il pour la courbe  $\gamma = f(\log c_s)$  ?

*Solution :*

En regardant l'équation (24) on voit que quand  $x_s \rightarrow \infty$ ,  $x_1 \rightarrow e^{-\beta\delta f}$ . Donc la concentration en monomère va saturer à une valeur finie au-delà de la CMC. C'est différent du cas des micelles sphériques, où la concentration en monomère continue à augmenter, bien que lentement. La courbe  $\gamma = f(\log c_s)$  aura donc un plateau au-delà de la CMC, et pas seulement une pente réduite. Cette courbe nous renseigne ainsi sur la nature des micelles formées par le tensioactif.