



**HAL**  
open science

# Viscosité, auto-diffusion et leur découplage dans des solutions aqueuses de glycérol ainsi que dans l'eau pure surfondue sous pression

Romain Berthelard

► **To cite this version:**

Romain Berthelard. Viscosité, auto-diffusion et leur découplage dans des solutions aqueuses de glycérol ainsi que dans l'eau pure surfondue sous pression. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1182 . tel-02485182

**HAL Id: tel-02485182**

**<https://theses.hal.science/tel-02485182>**

Submitted on 20 Feb 2020

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

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



N° d'ordre NNT :

## THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de

**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

École doctorale n°52 – Physique et Astrophysique de Lyon

**Spécialité du doctorat : Physique**

Soutenue publiquement le 21 octobre 2019, par :

ROMAIN BERTHELARD

---

Viscosité, auto-diffusion et leur découplage  
dans des solutions aqueuses de glycérol ainsi  
que dans l'eau pure surfondue sous pression

---

Devant le jury composé de :

François LADIEU	Chercheur au CEA	Rapporteur
Laurence RAMOS	Directrice de recherche CNRS	Rapporteuse
Rosaria FERRIGNO	Professeure à l'UCBL	Examinatrice
Damien LAAGE	Directeur de recherche CNRS	Examinateur
Frédéric CAUPIN	Professeur à l'UCBL	Directeur de thèse
Bruno ISSENMANN	Maître de conférence à l'UCBL	Co-directeur de thèse



# Remerciements

Ce sont ces pages particulières qui donnent un aperçu sur la vie d'un doctorant, bien plus que tous les chapitres qui vont suivre, lesquels sont pourtant bien plus détaillés. Ce seront probablement les pages plus lues et elles représentent donc une petite forme de pression ultime.

Tout d'abord merci à Frédéric CAUPIN, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait participer à cette grande aventure qui consiste à percer les mystères de l'eau. Sa connaissance presque encyclopédique de la bibliographie a été précise et précieuse à de nombreuses reprises, ainsi que sa grande rigueur scientifique permettant de déceler les petits éléments jusque-là passés inaperçus et qui méritaient qu'on s'y attarde.

Merci à Bruno ISSENMANN, mon co-directeur de thèse, pour son encadrement régulier et bienveillant. Le Maître a surveillé de près son Disciple et dispensé avec parcimonie les coups de tromblon fourrés de chevrotine. J'ai servi la science et ce fût ma joie (si, si!), c'est en bonne partie grâce à toi, ta présence, tes conseils, ton humour qui ont accompagné les pires déconvenues expérimentales comme les instants de succès.

Merci Sandrine DENIS-QUANQUIN pour la partie RMN de cette thèse. Ta rigueur, ton endurance devant l'écran à attendre que les molécules diffusent, ta patience envers les instruments de mesure pourtant assez capricieux et ton enthousiasme ont été précieux.

Merci à Laurence RAMOS et François LADIEU d'avoir accepté de lire et examiner cette synthèse de mon travail. Merci à Rosaria FERRIGNO et Damien LAAGE d'avoir accepté de faire partie du jury en tant qu'examinateurs.

Merci Alexandre MUSSA, vaillant stagiaire qui a réussi à maîtriser l'expérience sous pression (hahaha!) pour compléter ce que je n'avais pas le temps de faire.

Merci Corinne AUGIER et Jean-Michel BENOÎT, pour m'avoir laissé passer des heures à me mêler de l'UE BASES DE LA PHYSIQUE POUR LA SVT alors que personne ne m'avait rien demandé. Votre confiance et votre écoute signifiaient beaucoup pour moi et m'ont honoré. Bises loyales!

Merci à toute l'équipe Liquides et Interface et à celle de Biophysique, au sein de l'ILM. Votre bonne humeur et votre gentillesse à tous fait que j'aurai passé beaucoup de temps dans ce labo (deux stages et une thèse!). Merci pour les repas de Noël, les barbecues de fin d'année, les apéros et les petites gourmandises qui apparaissent de temps en temps en salle café; autant de moments conviviaux qui sont le coeur (ou l'estomac du coup?) de ces équipes. C'était agréable de travailler entouré de sourires et de gens toujours prêts à s'intéresser à tout, à la fois pour le plaisir de faire fonctionner ses méninges mais aussi pour donner un coup de main avec une suggestion, une idée.

Merci à tous les thésards et amis, anciens comme nouveaux. Que de temps passé à s'expliquer nos manip ou nos calculs en pause repas/café ou en séminaire TeamDoc... mais aussi à compatir, rigoler et sortir! Merci Alexandra, Marie-Émeline, Ronan, Quentin, les anciens qui

m'ont accueilli dans cette grande famille. Merci Audrey (depuis la première heure!), Florine, Victor, mes co-bureaux toujours enclins à quelques minutes d'évasion ou de compassion. Merci Amira, Gaëtan, Justine, Kevin, Mathilde, Samir, pour Team Doc'. C'était un joli projet et je suis très content d'avoir participé à ces événements qui ont permis aux doctorants (et post-docs) de se rencontrer et de partager dans la joie et la bonne humeur. Merci Lucile, Mehdi, Nicolas, Romain, Simon pour les pauses midi qui finissaient en long long café et discussions épistémologiques, géopolitiques, ou culture internet douteuse. Merci Cassandre pour ce fantastique binôme du projet Ampère, les trajets en vélo jusqu'à Polémieux, les longues discussions, et ce soutien mutuel du début à la fin. Merci Antony pour toutes ces pauses en salle café (et les autres) et toutes ces heures à refaire les mondes : celui où l'on vit, les nôtres, ceux créés par des gens pétris de rêves. Il y a tous ceux dont je ne cite pas le nom mais qui ont aussi été là à un moment où un autre. Je ne vous oublie pas, vous faites partie de ces gens qui ont rendu ce labo un lieu où il fait bon travailler et partager.

Merci à mes parents, à mon frère Valentin et à Anaïs, ainsi qu'à Didier, Corine, Elsa et Raphaël. Merci aussi à tout le reste de ma famille. Vous avez souvent demandé où j'en étais, si j'allais bien, comment ça se passait. Votre soutien a été précieux et vous avez supporté sans sourciller les mini-conférences parce que je peux pas raconter ma vie sans donner les détails inutiles.

Merci à mes amis. Vous êtes là depuis un moment maintenant, d'une manière ou d'une autre. Merci d'être toujours là, pas loin, toujours prêts pour un midi, un après-midi ou une soirée. Vous êtes si nombreux, vous faites de moi un homme heureux. Je ne vous rends pas justice avec ces quelques lignes, mais on doublerait facilement la taille de tout ce document si je devais tout dire alors sachez juste vous avez été là à l'écoute. Même si vous ne voyiez pas comment m'aidez en fait vous l'avez fait.

Merci Sara. On a fait un joli bout de chemin tous les deux depuis 2008 et tu es mon plus grand soutien. Ta présence et ton amour sont tout pour moi. Tu es là pour me féliciter quand je sors (enfin) des résultats et là pour me remonter le moral quand y a rien qui va et me suggérer comment contourner ou surmonter le problème. Merci d'avoir courageusement essayé de t'attaquer à la relecture de ce manuscrit! En fait tu es tout le temps là et heureusement pour moi parce que je sais pas bien ce que je ferais sans toi. La suite du chemin est là, devant nous et j'ai hâte de l'emprunter avec toi.

Merci à Néodyme, petit chat facétieux et câlin qui ne comprenait pas pourquoi je ne venais pas toujours jouer avec lui en écrivant ce travail, mais dont l'intelligence l'a conduit à faire ses (rares) siestes à côté de mon travail et non pas dessus.

Il y a 24 « merci » dans ces deux pages, dont ce dernier. Chacun d'eux n'est qu'une infime manifestation de la reconnaissance que vous porte à tous.



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Contexte et théorie</b>	<b>15</b>
I.1	L'eau et le polyamorphisme . . . . .	15
I.1.1	L'eau . . . . .	15
I.1.2	Diagramme de phase de l'eau . . . . .	16
I.1.3	Les états métastables et la nucléation . . . . .	19
I.1.4	L'état vitreux . . . . .	22
I.1.5	L'hypothèse du second point critique . . . . .	24
I.1.6	Stratégies et observations expérimentales . . . . .	27
I.2	La relation de Stokes-Einstein . . . . .	30
I.2.1	Diffusion et sédimentation . . . . .	30
I.2.2	Diffusion dans un milieu confiné . . . . .	34
I.2.3	Cas de l'auto-diffusion . . . . .	35
I.3	La relation de Stokes-Einstein et l'eau . . . . .	36
I.3.1	Résultats expérimentaux . . . . .	36
I.3.2	Simulations . . . . .	37
I.3.3	Buts de la thèse . . . . .	37
<b>II</b>	<b>Viscosité par DDM</b>	<b>41</b>
II.1	Dispositif et matériaux . . . . .	42
II.1.1	Platines de contrôle en température . . . . .	42
II.1.2	Calibration en température . . . . .	44
II.1.3	Les solutions colloïdales . . . . .	49
II.2	DDM . . . . .	52
II.2.1	Présentation . . . . .	52
II.2.2	Mise en œuvre . . . . .	53
II.2.3	Paramètres d'acquisition . . . . .	56
II.2.4	Influence du grossissement de l'objectif . . . . .	57
II.2.5	Interactions entre les particules et les parois . . . . .	58
II.2.6	Obtention de la viscosité . . . . .	62
II.2.7	Influence de la taille des billes . . . . .	63
II.3	Résultats . . . . .	65
II.3.1	Synthèse graphique des mesures . . . . .	65
II.3.2	Comportement de la viscosité et discussion . . . . .	66

<b>III</b>	<b>Auto-diffusion par RMN</b>	<b>73</b>
III.1	La méthode PGSE-NMR	73
III.1.1	Signal RMN	73
III.1.2	Séquences écho de spin	76
III.1.3	De l'écho de spin à la spectroscopie DOSY	77
III.2	Matériel et méthodes	83
III.2.1	Instrumentation	83
III.2.2	Préparation de l'échantillon	83
III.2.3	Rôle du méthanol	84
III.2.4	Expériences préliminaires	85
III.2.5	Calibration et facteur correctif	86
III.3	Résultats	88
III.3.1	Résultats sur l'eau	88
III.3.2	Résultats pour les solutions eau-glycérol	92
<b>IV</b>	<b>La RSE pour eau-glycérol</b>	<b>101</b>
IV.1	Obtention de la relation de Stokes-Einstein	101
IV.2	Résultats et discussion	104
IV.2.1	Interprétation par le rayon hydrodynamique	104
IV.2.2	Interprétation de la relation de Stokes-Einstein	106
IV.3	Conclusion des mesures sur les solutions aqueuses	109
<b>V</b>	<b>DDM eau pure surfondue sous pression</b>	<b>111</b>
V.1	Contexte	111
V.2	Modifications du montage DDM	111
V.2.1	La pompe	111
V.2.2	Matériel	113
V.2.3	Préparation d'un échantillon	116
V.2.4	Déroulement des mesures	117
V.3	Résultats et discussion	118
V.3.1	Viscosité	118
V.3.2	La relation de Stokes-Einstein en fonction de la pression	121
<b>A</b>	<b>Théorie du mouvement brownien</b>	<b>133</b>
A.1	Histoire du mouvement brownien	133
A.2	Interactions subies par la particule et équations du mouvement	133
<b>B</b>	<b>Viscosités mesurées par DDM</b>	<b>137</b>
B.1	Viscosité du glycérol à pression ambiante	137
<b>C</b>	<b>Coefficients d'auto-diffusion et d'intra-diffusion</b>	<b>139</b>
C.1	Solution de glycérol à 1%	140
C.2	Solution de glycérol à 10%	141
C.3	Solution de glycérol à 30%	142
C.4	Solution de glycérol à 50%	143

<b>D Expériences à haute pression</b>	<b>145</b>
D.1 Protocoles sur la pompe . . . . .	145
D.1.1 Présentation complète de la pompe . . . . .	145
D.1.2 Protocole de vidange . . . . .	145
D.1.3 Protocole de remplissage . . . . .	146
D.1.4 Protocole d'équilibrage des pressions . . . . .	147
<b>E Méthode ajustements de données</b>	<b>149</b>
E.1 Méthode des moindres carrés . . . . .	149
E.2 Exemple . . . . .	150
E.3 Prise en compte des incertitudes en abscisse . . . . .	151
<b>F Incertitudes</b>	<b>153</b>
F.1 Introduction et notations . . . . .	153
F.2 Types d'incertitudes . . . . .	154
F.2.1 Incertitude de type A . . . . .	154
F.2.2 Incertitudes de type B . . . . .	154
F.3 Combinaison d'incertitudes . . . . .	155
F.3.1 Cas de plusieurs sources d'incertitudes pour une même grandeur . . . . .	155
F.3.2 Cas d'une relation explicite . . . . .	155
F.4 Compatibilité entre différentes mesures . . . . .	155



# Table des figures

I.1	Représentation schématique de liaisons hydrogènes dans l'eau . . . . .	16
I.2	Diagramme de phase de l'eau (wikipedia.org) . . . . .	18
I.3	Températures d'intérêt pour l'eau liquide à pression ambiante. Les lignes pleines indiquent des transitions de phase entre états thermodynamiques stables. Les lignes en tirets indiquent les transitions de nature cinétique. Schéma adapté de [20]. . . . .	20
I.4	Variation de l'enthalpie libre externe d'un germe solide en fonction de son rayon.	21
I.5	Scénarios pouvant rendre compte des anomalies de l'eau par rapport aux liquides classiques [29]. ① : conjecture de la limite de stabilité [85]. ② : hypothèse du second point critique [69]. ③ : scénario sans point critique [68]. ④ : scénario sans singularité [79]. Acronymes de la figure : LDM : maximum de densité; $LM_{\chi T}$ : maximum de compressibilité; HDL : liquide haute densité; LDL : liquide basse densité; LLCP : point critique de la transition liquide-liquide. Adapté de [29]. . . . .	25
I.6	Diagramme de phase des états désordonnés de l'eau [20]. $T_H$ est la température de nucléation homogène, $T_X$ est celle de cristallisation. Les états de haute densité (HDL) et basse densité (LDL) et la ligne de coexistence représentés sont hypothétiques. . . . .	26
I.7	Diagramme de phases désordonnées du système binaire eau-glycérol. L'acronyme « R. & K. » désigne la combinaison des références [76] [52]. Les autres valeurs proviennent de [56] et [49] . . . . .	29
I.8	Pouvoir surfondant du glycérol . . . . .	29
I.9	Cycles de compression (en rouge) et décompression (en bleu) d'émulsions eau-glycérol pour différentes fractions massiques ( $m_f$ ) en glycérol. Adapté de [89]. . . . .	30
I.10	Évolution de la position moyenne de la particule au cours du temps. La zone colorée est encadrée par l'écart à la moyenne d'une déviation standard. . . . .	32
I.11	Schéma de la diffusion géométriquement contrainte. . . . .	34
I.12	Violation de la relation de Stokes-Einstein dans l'eau pure simulée (TIP5P) corrélées à la traversée de la ligne de Widom [55] . . . . .	38
II.1	Diagramme de phases désordonnées du mélange binaire eau-glycérol, indiquant les températures auxquelles la viscosité a été mesurée. ■ : littérature ([81],[33]); ○ : ce travail. . . . .	41
II.2	Vue en coupe longitudinale d'un capillaire contenant la suspension colloïdale. . . . .	42
II.3	Vue d'ensemble du montage . . . . .	43

II.4	Représentation schématique de la lame de microscope incluse dans le montage dans sa variante « refroidissement Peltier » . . . . .	44
II.5	$R(t)$ pendant la fusion d'un bain eau-glace . . . . .	45
II.6	Schéma du montage de mesure de température de fusion . . . . .	46
II.7	Mesure de la résistance au point de fusion du tétradécane. . . . .	47
II.8	Séquence de détermination de la température de fusion . . . . .	48
II.9	En haut : résidus entre les points de mesure et l'ajustement linéaire final. En bas : température de fusion réelle en fonction de la température (réduite) affichée par le contrôleur Linkam. . . . .	49
II.10	Processus de soustraction des images . . . . .	54
II.11	Ajustement de $\mathcal{F}_{\delta I}(q, \Delta t)$ par rapport aux données expérimentales pour $q$ donné. . . . .	55
II.12	Temps typique de décorrélation en fonction du nombre d'onde diffusé . . . . .	56
II.13	Schéma représentant l'influence des parois entre $z = 0$ et $z = h$ sur la mesure du coefficient de diffusion. . . . .	59
II.14	Distribution des mesures de viscosité autour de leur valeur moyenne. . . . .	63
II.15	Mesures de viscosité pour deux tailles de billes différentes et comparaison. . . . .	64
II.16	Viscosité en fonction de la température pour différentes concentrations ( $w$ ) en glycérol. Représentation d'Arrhénius. . . . .	66
II.17	Exemple de la procédure d'ajustement par la loi VTF pour la viscosité d'une solution de glycérol de concentration $w = 30\%$ . . . . .	68
II.18	Critère de bon ajustement d'une loi de comportement aux données de viscosité ( $\chi_r^2$ ) en fonction de la concentration en glycérol. . . . .	69
II.19	Écart relatif entre les valeurs calculées par Trejo Gonzalez [33] et les valeurs obtenues expérimentalement. . . . .	69
II.20	Paramètres d'ajustement (équation II.34) de la viscosité en fonction de la concentration en glycérol. . . . .	70
III.1	Représentation schématique de la répartition énergétique des spins, de moment magnétique $\mu$ dans un échantillon soumis à un champ magnétique $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ à l'équilibre thermique (température : $T$ ). . . . .	74
III.2	Relaxation de l'aimantation de spin au cours du temps. Chaque $t_i$ représente une date depuis le début de la relaxation et $t_{i+1} > t_i$ . . . . .	75
III.3	Représentation schématique de la séquence d'écho de spin. Les impulsions de $\vec{B}_1$ sont considérées comme instantanées. . . . .	76
III.4	Schéma d'une séquence d'écho de spin à impulsion de gradient (PGSE) . . . . .	77
III.5	Atténuation du signal d'écho de spin ( $S$ , en ordonnée, unité arbitraire) en fonction du gradient de champ appliqué ( $g$ , en abscisse). . . . .	79
III.6	Exemple de spectre issue d'une expérience DOSY pour une solution eau-glycérol ( $w = 30\%$ ) à 298 K en présence de méthanol deutéré servant à la calibration en température. . . . .	80
III.7	Spectres protons à différentes températures d'une solution eau-glycérol ( $w = 50\%$ ), montrant l'évolution du pic d'échange de protons entre l'eau et de le glycérol selon la température. . . . .	82
III.8	Schéma d'un tube RMN. . . . .	83

III.9	Facteur correctif permettant de faire coïncider l'auto-diffusion mesurée aux valeurs obtenues par Mills [58] . . . . .	88
III.10	Coefficients d'auto-diffusion de l'eau en fonction de la température. Les résidus ( $\epsilon_D$ ) sont calculés par rapport à l'ajustement des données de Mills [58] (en rouge pointillés), une fois le facteur correctif moyen $f$ appliqué. . . . .	89
III.11	Coefficients d'auto-diffusion de l'eau en fonction de la température, mesurés par NMR-PGSE. . . . .	90
III.12	Relation entre les écarts de déplacement chimique des pics de CH <sub>3</sub> OH et CD <sub>3</sub> OD. . . . .	90
III.13	Coefficients d'auto-diffusion de l'eau en fonction de l'écart de déplacement chimique entre les pics du méthanol- $d_4$ . . . . .	91
III.14	Au-dessous : intra-diffusion en fonction de la température pour différentes concentrations en glycérol (en masse). Les pointillés représentent un ajustement en loi de puissance. Au-dessus : résidus entre les données et l'ajustement . . . . .	92
III.15	Évolution des paramètres d'ajustement des coefficients ( $D$ ) d'intra-diffusion en fonction de la température ( $T$ ) selon une loi de puissance de la forme $D = D_0 \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^\gamma$ . . . . .	93
III.16	Coefficients d'intra-diffusion de l'eau et du glycérol mesurés et simulés (Chen [18]) dans des mélanges binaires. . . . .	95
III.17	Évolution du coefficient d'intra-diffusion du glycérol en fonction de la température. Comparaison entre mesures et simulations [2]. . . . .	97
III.18	<i>Ratio</i> entre l'intra-diffusion du soluté et celle du solvant en fonction de la température, pour différentes concentrations massiques en glycérol. Comparaison avec les prédictions théoriques de Bearman [5] et Rah [75]. . . . .	97
III.19	Masse volumique de l'eau et du glycérol en fonction de la température. Les lignes en pointillés sont des ajustements, respectivement linéaire et polynomial d'ordre 4. . . . .	99
IV.1	Fraction volumique de glycérol en fonction de la température pour une solution contenant $w = 1\%$ de glycérol. . . . .	102
IV.2	Comparaison entre la viscosité de l'eau et celle d'une solution de glycérol à $w = 1\%$ calculée par la relation IV.2 en extrapolant la densité du glycérol à températures inférieures à 273 K. En haut : les viscosités en fonction de la température. En bas : l'écart relatif entre la correction de Schültz et la viscosité de l'eau pure. . . . .	103
IV.3	Rayon hydrodynamique de l'eau et du glycérol en fonction de la température, pour diverses concentrations en glycérol. Le rayon physique de chaque molécule est indiqué en tant que référence. . . . .	104
IV.4	Évolution du <i>ratio</i> d'Einstein de l'eau en fonction de la température pour différentes concentrations en glycérol (en masse). . . . .	107
IV.5	Évolution du <i>ratio</i> d'Einstein du glycérol en fonction de la température pour différentes concentrations en glycérol (en masse). . . . .	108
V.1	Photographie du montage DDM sous pression. . . . .	112
V.2	Schéma de principe de la pompe du montage sous haute pression . . . . .	112
V.3	Schéma d'une vue en coupe transversale d'un capillaire pour les expériences à haute pression et système de coordonnées. . . . .	113

V.4	Facteur d'Oseen mesuré dans un capillaire de section carrée à 293.15 K pour différentes pressions . . . . .	116
V.5	Photographie du raccord entre la pompe et la Linkam (CAP 500) avec le capillaire installé pour une expérience avant de refermer le couvercle . . . . .	117
V.6	Viscosité ( $\eta$ ) de l'eau pure en fonction de la pression ( $p$ ) pour diverses températures. Les points à 0.1 MPa sont issus de l'ajustement de la référence [22]. En pointillés : ajustement par une loi de puissance. Graphe du haut : résidus des ajustements. . . . .	119
V.7	Viscosité réduite de l'eau pure en fonction de la pression ( $p$ ). . . . .	120
V.8	À gauche : résidus entre les valeurs de Singh [82] et l'ajustement de ses données par une loi de puissance dont les paramètres sont ceux du tableau V.2. À droite : les mêmes résidus mais en modifiant les paramètres d'ajustement. . . . .	121
V.9	Relation de Stokes-Einstein (notée $\mathcal{R}$ dans le texte) normalisée à la température $T_{\max} = 323.15$ K commune pour toutes les pressions explorées. . . . .	122
V.10	Relation de Stokes-Einstein analogue à la figure V.9 mais en fonction de $T - T_s$ où $T_s$ est le paramètres de divergence de la viscosité (équation V.11) . . . . .	123
A.1	Schéma de l'étude mécanique de la particule. . . . .	135
D.1	Représentation schématique complète de la pompe permettant de réaliser le montage DDM sous pression. . . . .	145
D.2	Schéma du dispositif pour remplir les compartiments de la pompe. . . . .	146
E.1	Deux ajustements à un même ensemble de données expérimentales. . . . .	151

# Liste des tableaux

I.1	Anomalies bien connues de l'eau liquide . . . . .	17
I.2	Quelques caractéristiques physique de l'eau et du glycérol . . . . .	28
I.3	Conversion du titre massique $w$ vers le titre molaire $x$ en glycérol pour des mélanges eau-glycérol . . . . .	31
I.4	Propriétés statistiques de la vitesse. $A$ : champ de force extérieur; $m$ : masse de la particule, $k_B$ : constante de Boltzmann; $T$ : température; $\gamma$ : coefficient de frottement . . . . .	31
I.5	Propriétés statistiques de la position. $A$ : champ de force extérieur; $m$ : masse de la particule, $k_B$ : constante de Boltzmann; $T$ : température; $\gamma$ : coefficient de frottement; $t$ : temps . . . . .	32
II.1	Température de fusion ( $T_f$ ) et température de fusion apparente ( $T_L$ ) pour différentes espèces chimiques . . . . .	48
II.2	Indice optique de la suspension colloïdale en fonction du facteur de dilution. . .	51
II.3	Valeurs des coefficients de diffusion (en $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) mesurés par DDM. . . . .	58
II.4	Coefficient de diffusion (en $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) mesurés par DDM et prédiction théorique. . .	60
II.5	Grandeurs thermodynamiques et mécaniques. $\alpha$ : dilatation isobare; $E$ : module d'Young; $\nu$ : coefficient de Poisson; $\chi$ : compressibilité isotherme . . . . .	60
II.6	Bilan d'incertitudes . . . . .	61
III.1	Identification des pics sur le spectre $^1\text{H}$ (figure III.6) . . . . .	81
III.2	Différents modes de préparation des échantillons pour les expériences de RMN .	85
III.3	Coefficients d'auto-diffusion de l'eau ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) mesurés sur le Bruker 400 MHz . .	86
V.1	Bilan d'incertitudes . . . . .	115
V.2	Paramètres d'ajustement de la loi de puissance décrivant la viscosité en fonction de la température . . . . .	120
B.1	Viscosité (en $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) mesurée par DDM dans des solutions de glycérol . . . . .	137
C.1	Paramètres d'ajustement pour l'ajustement en loi de puissance des coefficients d'intra-diffusion de l'eau et du glycérol. . . . .	139
C.2	Coefficients d'intra-diffusion (en $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) à $w = 1\%$ en glycérol. . . . .	140
C.3	Coefficients d'intra-diffusion (en $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) à $w = 10\%$ en glycérol. . . . .	141
C.4	Coefficients d'intra-diffusion (en $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) à $w = 30\%$ en glycérol. . . . .	142
C.5	Coefficients d'intra-diffusion (en $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) à $w = 50\%$ en glycérol. . . . .	143

- F.1 Relation entre le facteur d'élargissement ( $k$ ) et la probabilité ( $p_x$ ) que la valeur vraie de  $X$  se trouve dans l'intervalle  $[x - ku_x, x + ku_x]$  . . . . . 153

# Glossaire

**DDM** Microscopie Dynamique Différentielle. 42

**HDA** *High density amorphous*. 23

**HDL** liquide à haute densité. 26

**LDA** *Low density amorphous*. 23

**LDL** liquide à basse densité. 26

**LLCP** point critique liquide-liquide. 25

**LLT** transition liquide liquide. 25

**MCT** théorie du couplage de modes. 24

**PGSE** *pulsed gradient spin echo*. 73

**RMN** résonance magnétique nucléaire. 73

**suspension** Une suspension est un liquide contenant des particules (généralement solides) assez petites ou peu denses, de sorte que l'agitation thermique contribue largement à leur mouvement et cause leur répartition dans tout le liquide en dépit de l'action de champs de force comme la gravité ou la poussée d'Archimède. 42



# Chapitre I

## Contexte et théorie

Ce travail de thèse trouve sa justification dans l'exploration des propriétés exotiques que l'eau liquide manifeste, tant dans des conditions de pression et température courantes que soumise à des conditions extrêmes. Des recherches actives sont menées sur ce liquide des plus communs, dont la compréhension profonde n'est toujours pas acquise. Les domaines de basses températures ont fait l'objet d'une attention toute particulière depuis quelques décennies et nous rappelons dans un premier temps les développements qui ont été réalisés en I.1. Notre approche du problème consiste à sonder le lien entre des grandeurs microscopiques et macroscopiques caractérisant le liquide et de discerner l'existence ou non d'un découplage entre elles alors que la température diminue. Ce lien est assuré par la relation de Stokes-Einstein qui sera utilisée comme « sonde » du comportement dynamique à basse température. L'utilisation de cette relation et ses limites sont développées (I.2) avant de faire état de son interprétation et son importance vis à vis de la compréhension de l'eau (I.3).

### I.1 L'eau et le polyamorphisme

#### I.1.1 L'eau

En langage courant, l'eau désigne l'état liquide du corps pur moléculaire formé d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}$ ). En sciences physiques ce terme peut aussi désigner l'état gazeux (vapeur d'eau) et l'eau vitreuse (solide mais amorphe). Lorsque ce corps passe à l'état solide stable cristallin, on lui préfère le terme de « glace », mais la molécule est toujours la même. Au sein de cette dernière, les atomes sont liés par une liaison covalente, c'est-à-dire impliquant le recouvrement des nuages électroniques de chaque atome, ces derniers interagissant de manière attractive. L'énergie de liaison est de  $465 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  tandis que sa longueur, assimilée à la distance entre les centres des atomes, est de 96 pm. La molécule d'eau est considérée comme ayant un diamètre moléculaire d'environ 343 pm dans l'approximation où sa forme serait sphérique.

Bien qu'électriquement neutre, la molécule d'eau est cependant polaire : le centre de charges positives n'est pas situé au même endroit que celui des charges négatives. Cette polarité est due à l'agencement spatial de la molécule, comportant un atome central (l'oxygène) doté de deux doublets non liants et lié à deux autres atomes selon une hybridation d'orbitales de type  $sp^3$ . La méthode VSEPR<sup>1</sup> issue de la théorie de Gillespie prévoit alors que la molécule est coudée.

---

1. Valence Shell Electron Pair Repulsion

De fait, dans le cas de l'eau, l'angle entre les deux axes formés par l'atome d'oxygène et un hydrogène est d'environ  $104.5^\circ$ . En outre, lorsqu'un atome d'hydrogène est lié à un atome plus électronégatif que lui (exemples : halogènes, oxygène, azote), la liaison est légèrement polarisée et le voisinage électronique de l'hydrogène est appauvri. L'oxygène porte donc un excès de charge négative, tandis que les hydrogènes portent un excès de charge positive. En conséquence, vu la forme coudée de la molécule, le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne sont pas au même endroit et la molécule d'eau est polaire.

Outre ces interactions intramoléculaires, d'autres types d'interactions surviennent entre différentes molécules d'eau ; en particulier les liaisons hydrogènes. Leur nature est toujours soumise à débat car les liaisons hydrogènes peuvent présenter des caractéristiques typiques d'interactions électrostatiques, mais aussi un caractère covalent [32]. Il en existe en fait plusieurs types, différenciés par la symétrie et la force de la liaison, mais détailler toutes ces possibilités sort du cadre de ce travail et on indiquera seulement des propriétés générales. Précisons que les liaisons hydrogènes peuvent être intramoléculaires comme intermoléculaires dans le cas général. Leur nombre et l'intensité des liaisons peut modifier les propriétés physiques d'une espèce par rapport à ce qu'on attendrait d'un composé similaire n'en comportant pas. Les températures de fusion et d'ébullition sont modifiées, la solubilité dans l'eau est accrue, la résistance mécanique de matériaux moléculaires est accrue. L'eau présente ce type de liaisons car l'hydrogène d'une molécule A, appauvri en électrons à cause de l'électronégativité supérieure de l'oxygène, se trouve propice à interagir avec les doublets non liants de l'oxygène d'une molécule B (voir figure I.1). Étant donné la petite taille des molécules d'eau, ces interactions supplémentaires font qu'elles ont tendance à se lier à leurs voisines, même si les liaisons intermoléculaires ont une intensité moins élevée ( $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) que les intramoléculaires covalentes. En outre, l'énergie de la liaison hydrogène est assez élevée pour que cette dernière ne soit pas anéantie par l'agitation thermique ( $2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Si des liaisons sont brisées au hasard des collisions, elles sont aisément reformées par la suite.

Étant donné que chaque molécule d'eau peut former deux liaisons hydrogènes et qu'elle dispose de deux sites permettant d'en accueillir, on s'attend à ce que chaque molécule d'eau puisse être liée jusqu'à quatre autres molécules par des liaisons hydrogènes (voir figure I.1). On peut imaginer que les molécules forment alors un pentamère tétraédrique (une molécule au centre, les autres au sommet du tétraèdre), mais cette structure de coordination demeure locale dans l'eau et a une durée de vie faible. De plus, elle est d'autant moins probable que la température est élevée.

### I.1.2 Diagramme de phase de l'eau

L'état liquide est un état dense de la matière pour lequel les composants microscopiques sont dotés d'une grande mobilité, au contraire du solide dans lequel ils oscillent en moyenne autour d'une position fixe. Une manifestation macroscopique de cette mobilité est la capacité de s'écouler, ainsi que de manifester une résistance réduite au cisaillement. Les composants microscopiques d'un liquide ne présentent pas d'ordre à longue portée en translation. Un liquide

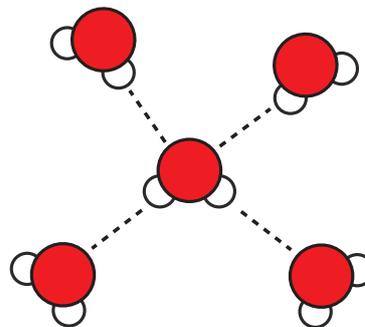


FIGURE I.1 – Représentation schématique de liaisons hydrogènes dans l'eau

n'a pas de structure microscopique ordonnée au contraire de la plupart des solides, en dépit du fait que les composants microscopiques se trouvent à des distances similaires à celles que l'on trouve pour l'état solide. L'état liquide est donc un état intermédiaire entre l'état gazeux (désordonné, grande mobilité des molécules, peu dense) et l'état solide (ordonné, pas ou peu de mobilité des molécules, dense). Toutefois, l'affirmation d'absence de structure pour un liquide est nuancée par le fait que l'on peut observer [63] un ordre à très courte portée (à l'échelle de quelques atomes ou molécules) grâce aux techniques de diffraction (rayons X ou neutrons).

Parmi les liquides, l'eau présente un certain nombre de propriétés hors-normes. À date, plus de soixante-dix anomalies [16] ont été recensées et quelques-unes parmi les plus célèbres sont regroupées dans le tableau I.1.

TABLEAU I.1 – Anomalies bien connues de l'eau liquide

Propriété	Cas général	Cas de l'eau
Densité à pression ambiante	Diminue quand la température augmente.	Maximum à 277 K.
Compressibilité à pression ambiante	Augmente quand la température augmente.	Minimum à 319 K.
Viscosité à température ambiante	Diminue quand la pression augmente.	Minimum à 71 MPa.
Changement d'état	Solide plus dense que le liquide	Solide (glace) moins dense que le liquide.

La dernière anomalie citée est partagée avec d'autres espèces (le bismuth par exemple) mais c'est loin d'être le cas général et aucun autre liquide ne présente autant d'anomalies simultanément. Les anomalies de l'eau s'expriment *via* le comportement de ses fonctions de réponse thermodynamique. Ces dernières caractérisent la façon dont un système réagit à une modification des conditions extérieures dans lesquelles il se trouve. On peut montrer [24] que dans le cas d'un fluide, toutes les fonctions réponses peuvent s'exprimer en fonction de trois seulement. En général, il s'agit de la compressibilité isotherme ( $\chi_T$ ), de la chaleur spécifique ( $C_p$ ) et du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ), qui sont des grandeurs facilement mesurables.

De manière générale, l'état liquide ne peut être trouvé que dans un domaine de températures et de pressions plus limité que ceux que présentent l'état gazeux et l'état solide. Par exemple, à pression ambiante, l'eau liquide stable se trouve à des températures comprises entre 273.15 K et 373.15 K. Afin de représenter les différents états de la matière, on utilise un diagramme de phases. Une phase désigne un état de la matière dans lequel les propriétés mécaniques, thermodynamiques, électriques et magnétiques sont homogènes, isotropes, et varient continûment quand les conditions extérieures au système sont modifiées. Le diagramme représente les différentes phases rencontrées en fonction de plusieurs variables thermodynamiques. Dans le cas usuel, on utilise la pression (en ordonnée) et la température (en abscisse).

Lorsque les conditions extérieures changent, un corps peut connaître une transition de phase (on parle aussi de changement d'état) au cours de laquelle une phase disparaît et laisse place à une autre qui n'existait pas auparavant. On distingue deux types de transitions de phase :

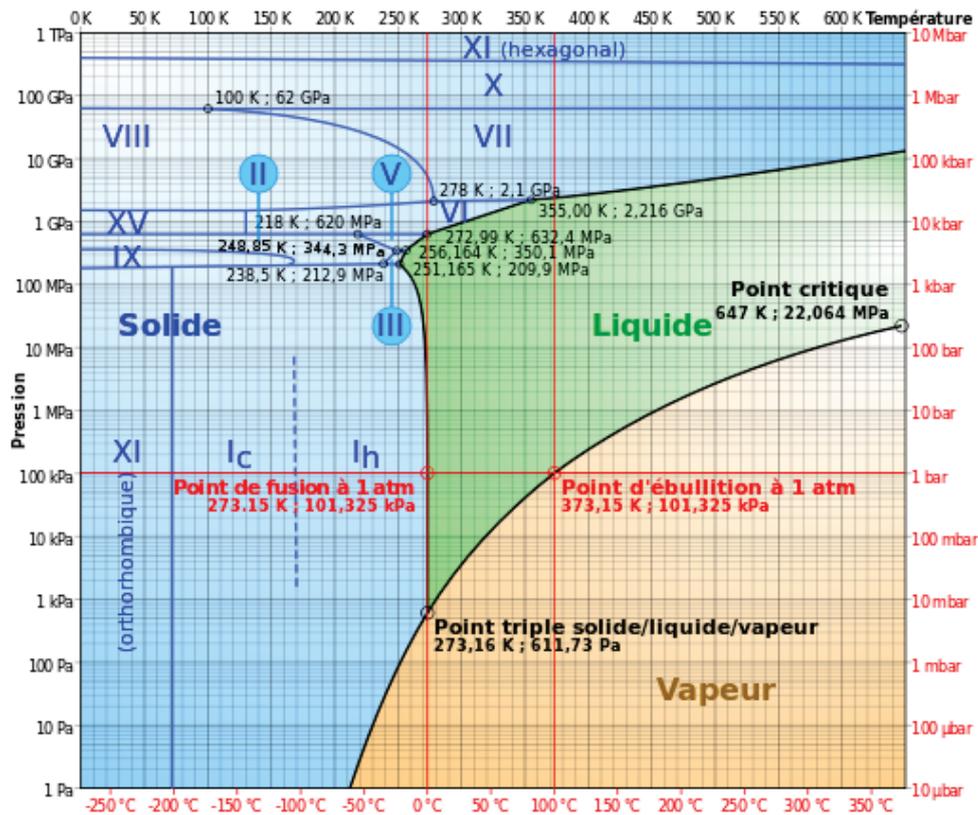


FIGURE I.2 – Diagramme de phase de l'eau (wikipedia.org)

- la transition du premier ordre pour laquelle deux phases peuvent coexister à l'équilibre et qui s'accompagne d'une discontinuité d'au moins une des dérivées premières de la fonction thermodynamique qui décrit le système ;
- la transition du second ordre où le passage d'une phase à l'autre se fait de façon continue, donc sans coexistence, et qui s'accompagne d'une discontinuité des dérivées secondes de la fonction thermodynamique qui décrit le système.

La classification des types de transitions de phase peut varier selon les phénomènes que l'on veut voir ressortir, mais elles conduisent globalement au même ordre à quelques subtilités près qu'il est inutile d'évoquer ici [64]. Dans le diagramme de phase, les transitions de phase du premier ordre sont indiquées par une ligne pleine qui donne les lieux de coexistence des phases qu'elle sépare. Le point critique (*C*) désigne où se trouve la transition de phase du second ordre pour le corps pur. À son voisinage, les deux phases (auparavant séparées d'une transition du premier ordre) ne peuvent plus être distinguées l'une de l'autre. On parle d'un état fluide supercritique. Il est alors possible de passer continûment d'une phase à l'autre en contournant ce point critique. En outre, à proximité du point critique les fonctions réponses thermodynamiques montrent un comportement divergent, ce qui permet de le localiser. Au-delà de ce point, les fonctions ne présentent plus de divergence mais on peut quand même repérer des maxima de la longueur de corrélation. L'ensemble de ces lieux « prolongent » la ligne de transition de phase au-delà du point critique. On appelle ce prolongement **la ligne de Widom** [96].

Dans le cas de l'eau, le fait que la phase solide (glace *I<sub>h</sub>*, voir figure I.2) soit moins dense que la phase liquide a une conséquence sur son diagramme de phase. Lors du changement d'état, on peut écrire la relation de Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = \frac{L}{T\Delta V_m} \quad (\text{I.1})$$

$p$ : pression
$T$ : température
$L$ : chaleur latente de changement d'état
$\Delta V_m$ : variation de volume molaire

Si l'on considère le passage de la phase solide à la phase liquide,  $L > 0$  car le système doit recevoir de l'énergie pour changer d'état. Mais alors  $\Delta V_m < 0$  car l'eau liquide est moins dense que la glace. En conséquence,  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) < 0$  et donc la pente de la ligne de transition liquide-solide dans le diagramme de phase  $(T, p)$  est de signe opposé au cas de la plupart des autres espèces. Au-delà de 0.2 GPa, la glace n'a pas la même structure et sa densité est plus élevée que celle de l'eau, ce qui conduit donc à observer une pente de nouveau positive pour la pression de transition de phase en fonction de la température.

À part cela, comme les autres espèces, l'état solide prédomine dans le diagramme de phase aux basses températures et hautes pressions. La glace présente différentes phases correspondant à des structures cristallines différentes. On parle d'allotropisme. Ces états cristallins sont des états stables de la matière et leur grande diversité enrichit encore le diagramme de phase de l'eau qui commence à s'avérer complexe pour un corps pur de constitution moléculaire très simple.

### I.1.3 Les états métastables et la nucléation

On peut observer des « retards à la transition de phase » pour celles du premier ordre, dévoilant l'existence d'états dits métastables. Prenons l'exemple de l'eau liquide à pression ambiante : lorsqu'on la refroidit et que l'on passe sous la température de fusion ( $T_f$ ), la forme liquide peut persister à des températures bien inférieures à celle du changement d'état. On parle d'eau **surfondue**. Cette forme liquide est dite métastable au sens où une perturbation peut provoquer sa transition brusque et irréversible vers l'état d'équilibre stable (état solide en l'occurrence) associé aux conditions extérieures (pression et température ici). On ne peut alors retrouver l'eau liquide qu'en augmentant la température jusqu'à  $T_f$  et en provoquant la transition solide-liquide. De manière assez générale, les anomalies de l'eau sont exacerbées lorsqu'elle se trouve dans l'état surfondu. Aussi par la suite allons-nous nous concentrer sur la partie du diagramme de phase impliquant l'eau à des températures proches ou inférieures à sa température de fusion. Cette dernière caractérise la température à laquelle l'eau passe de l'état solide à l'état liquide.

Ces états métastables associés à des retards de transition sont caractérisés par une durée de vie. Ce temps de relaxation, plus ou moins élevé, dépend de nombreux paramètres comme la pureté du corps considéré, la présence de sites de nucléation associés au contenant ou bien présents *in situ* (volontairement ou non). L'introduction d'une impureté, voire d'un germe de la phase solide, constitue d'ailleurs la meilleure méthode pour faire cesser la métastabilité. Nous y reviendrons plus loin en discutant brièvement le phénomène de nucléation. On retient surtout que les états métastables ne peuvent être maintenus indéfiniment, surtout lorsqu'on s'éloigne sensiblement de la température à laquelle se produit la transition de phase. Dans le cas de l'eau, les températures extrêmes dans lesquelles l'eau liquide a pu être maintenue à pression atmosphérique sont 231 K et 553 K [34] [20]. Le domaine de métastabilité de l'eau liquide (voir figure I.3) est donc deux fois plus étendu que celui de l'eau stable !

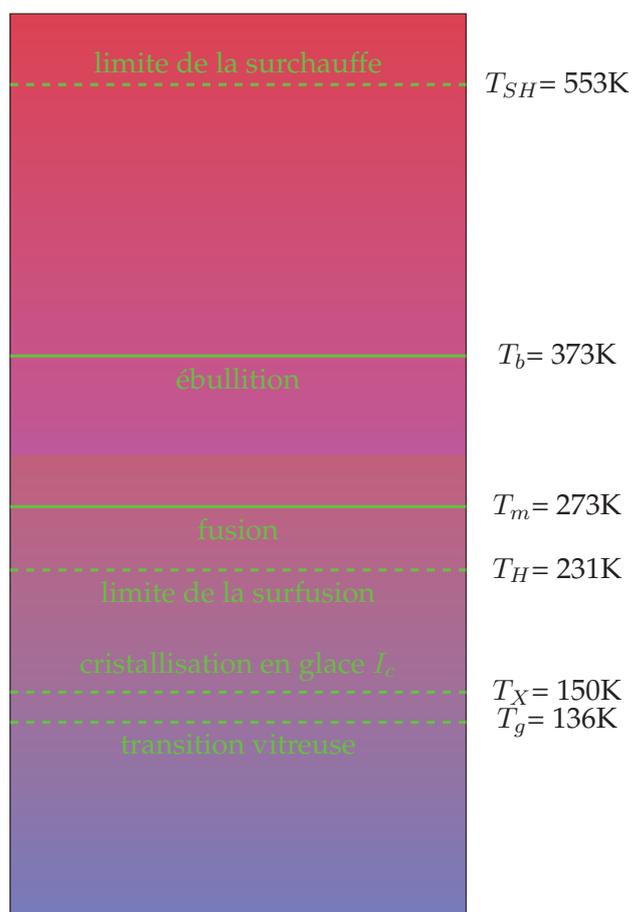


FIGURE I.3 – Températures d'intérêt pour l'eau liquide à pression ambiante. Les lignes pleines indiquent des transitions de phase entre états thermodynamiquement stables. Les lignes en tirets indiquent les transitions de nature cinétique. Schéma adapté de [20].

Considérons à présent les facteurs qui peuvent mettre fin à la métastabilité d'un liquide. La description de ce phénomène fait appel à la théorie de la nucléation, dont on rappelle brièvement le principe et les principaux résultats ici. On s'intéresse à la cristallisation d'un liquide se trouvant à pression  $p_0$  et température  $T_0$  fixées. Dans le liquide, l'agitation moléculaire incessante fait que des fluctuations de densité et de structure peuvent localement se produire. C'est d'autant plus pertinent dans le cas du liquide que la distance moyenne entre les composants microscopiques (atomes ou molécules le constituant) n'est pas très différente de celle du solide. Les fluctuations peuvent engendrer l'apparition au sein du liquide d'un germe solide de rayon  $r$ . La description du système « germe solide » est faite à l'aide de son enthalpie libre externe  $G_0$  qui se comporte ici comme un potentiel thermodynamique. Cette quantité varie selon que les molécules constituant le germe passent de l'état liquide à l'état solide. Le système ne change d'état que si  $\Delta G_0 < 0$ . En l'occurrence, la variation d'enthalpie libre externe s'exprime :

$$\Delta G_0 = n (\mu_s(T_0, p_0) - \mu_\ell(T_0, p_0)) + 4\pi\gamma r^2 \quad (\text{I.2})$$

$n$  : quantité de matière du germe  
 $\mu_s$  : potentiel chimique du solide  
 $\mu_\ell$  : potentiel chimique du liquide  
 $\gamma$  : tension superficielle solide/liquide  
 $r$  : rayon du germe  
 $T_0$  : température du liquide  
 $p_0$  : pression du liquide

Le premier terme de cette expression représente la variation d'énergie associée au changement d'état. Le second traduit l'accroissement énergétique du fait de la présence d'une interface solide/liquide. La quantité de matière du germe solide (considéré comme sphérique) apparu spontanément est reliée à son rayon par le volume molaire ( $V_s(T_0, p_0)$ ) de sorte que l'on peut en fait écrire :

$$\Delta G_0 = \frac{4\pi r^3}{3V_s(T_0, p_0)} (\mu_s(T_0, p_0) - \mu_\ell(T_0, p_0)) + 4\pi\gamma r^2 \quad (\text{I.3})$$

Dans le cas où  $\mu_s > \mu_\ell$ , l'état solide est moins favorable et quel que soit le rayon  $r$  du germe,  $\Delta G_0 > 0$ . La présence du germe est défavorable et il ne peut que décroître jusqu'à disparaître. C'est le cas où la forme liquide est la forme stable à  $p_0$  et  $T_0$ . En revanche, si  $\mu_s < \mu_\ell$  (l'état solide est stable à  $p_0$  et  $T_0$ ), deux situations sont possibles du fait de la forme (voir figure I.4) que prend  $\Delta G_0(r)$ .

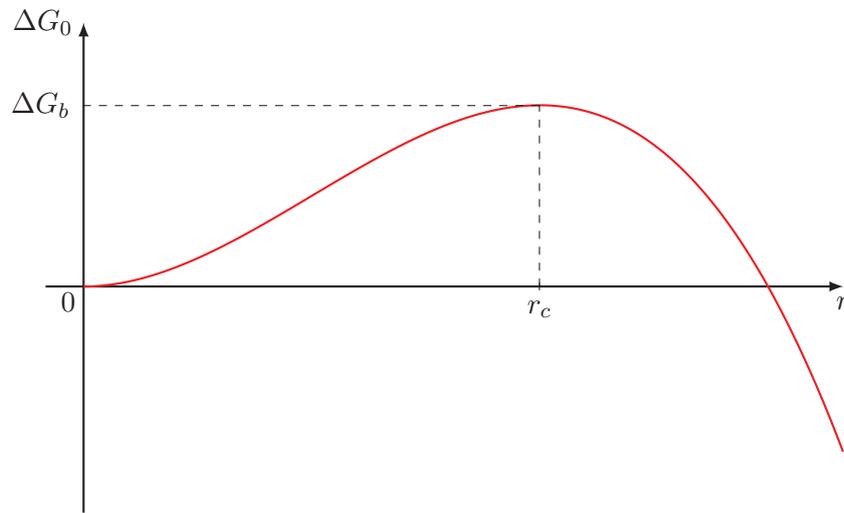


FIGURE I.4 – Variation de l'enthalpie libre externe d'un germe solide en fonction de son rayon.

Si le germe a un rayon inférieur à  $r_c$ , sa diminution entraîne celle de  $\Delta G_0$  et il a donc tendance à rétrécir et à disparaître; le liquide retrouve sa constitution homogène jusqu'à la prochaine fluctuation. En revanche, si  $r > r_c$  alors son accroissement rend la diminution d'enthalpie libre d'autant plus forte. L'augmentation de taille du germe est donc favorable et il grossit jusqu'à ce que la phase solide ait entièrement remplacé la phase liquide. On parle de **nucléation homogène**. Cette nucléation, comme on vient de le voir, ne peut se produire que si des fluctuations au sein du liquide créent des germes solides assez gros, la taille critique correspondant à une énergie  $\Delta G_b$  que l'on appelle la **barrière de nucléation**. L'apparition de germes ayant une taille dépassant le diamètre critique peut être considérée comme un phénomène statistique dont la probabilité est régie par une distribution de Boltzmann. La fréquence d'apparition  $\Gamma$  d'un germe solide est donc telle que :

$$\Gamma \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_b}{k_B T_0}\right) \quad (\text{I.4})$$

où  $k_B$  désigne la constante de Boltzmann. Si la barrière de nucléation est trop élevée par rapport à l'énergie thermique, la fréquence d'apparition spontanée d'un germe diminue et la probabilité de nucléation est faible.

N'oublions pas de discuter le cas assez courant où le liquide se trouve au contact avec une

paroi. Si le germe se forme au niveau de la paroi, on peut montrer que le rayon critique ne change pas de valeur, et le raisonnement sur les conséquences en termes de stabilité sont les mêmes. Toutefois, à rayon égal, le fait que le germe soit formé sur la paroi ou non ne met pas en jeu la même quantité d'eau à l'état solide. Or, la probabilité de formation d'un germe du fait des fluctuations est d'autant plus élevée que la masse du germe est petite. En fait, bien que le rayon critique soit identique, la géométrie du germe formé (non sphérique, potentiellement étendu sur la paroi) fait que la barrière de nucléation est abaissée. La cristallisation est donc rendue plus facile dans un milieu offrant des sites de nucléation hétérogènes (parois, particules, impuretés diverses). Un cas tout à fait concret<sup>2</sup> de ce phénomène est le déclenchement de précipitations solides (neige, grésil, grêle) en présence de particules dans l'atmosphère, ces dernières pouvant être dues à une activité naturelle (volcanique par exemple) ou industrielle (pollution).

La nucléation, qu'elle soit homogène ou hétérogène, est donc le phénomène qui met fin à la surfusion. Il est difficile de mesurer la température associée expérimentalement car la moindre impureté change la nature de la nucléation. À date, les expériences de Goy *et al.* [34] mettent en jeu un protocole où une goutte s'évapore dans le vide, causant une forte décroissance de la température et permettant de sonder profondément l'état surfondu. L'état liquide est maintenu jusqu'à  $(230.6 \pm 0.6)$  K et marque pour le moment la limite où la nucléation se produit trop rapidement pour que l'eau liquide reste observable. La cristallisation, une fois déclenchée, ne pouvant être ralentie, cette limite marque le début d'un domaine de l'eau liquide pour le moment inaccessible.

#### I.1.4 L'état vitreux

##### Glace amorphe et polyamorphisme

Jusqu'ici, chaque fois que la glace a été évoquée il était entendu qu'elle était dotée d'une structure microscopique régulière et ordonnée. Cependant, la variété de glace probablement la plus répandue dans l'univers [20] est la glace amorphe, qui ne présente pas d'ordre à longue portée dans sa structure microscopique. On parle aussi d'un **état vitreux** en référence au verre (silice amorphe) qui est une forme solide très répandue et ne présentant aucune structure cristalline ordonnée à longue portée. La glace amorphe est formée lorsque les conditions extérieures connaissent des variations importantes et brutales, comme un refroidissement très rapide par exemple. Dans de telles conditions, les molécules au sein du liquide n'ont pas le temps de former une structure ordonnée et se retrouvent « figées » au cours de ce qu'on appelle une transition vitreuse. Dans le cas de l'eau pure, la température de transition vitreuse communément admise est  $T_g = 136$  K, bien que cette valeur soit soumise à discussion [54] en raison des difficultés rencontrées pour la mesurer. En effet, la nature de la phase formée à  $T \geq T_g$  est incertaine, puisque cette transition n'est pas aussi « franche » que le serait une transition du premier ordre. Il s'agit d'un état métastable et il ne peut être maintenu au-dessus d'une température dite de cristallisation (notée  $T_X$ , voir figure I.3) où la glace retrouve une structure ordonnée quasi instantanément. Ce domaine entre les températures de cristallisation (150 K) et de nucléation homogène (232 K) est appelé le *no man's land* car un état désordonné (vitreux ou liquide métastable) ne peut y exister. Récemment cependant le *no man's land* semble avoir été en partie (entre 180 K et 232 K) exploré [97] [84] en recourant à un processus dit *stop-motion*. De la

2. Outre les difficultés expérimentales relatées dans les chapitres suivants.

glace amorphe est chauffée par des *pulses* laser, suffisamment pour repasser dans l'état liquide surfondu sur lequel la glace ordonnée (en substrat) cristallise alors. Cette procédure a permis de déterminer un taux de formation de la glace et d'en déduire des propriétés dynamiques sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Elle n'éclaircit pas pour autant le lien mystérieux entre l'eau liquide surfondue et la forme solide amorphe.

Il a été prouvé expérimentalement [65] qu'il est possible d'obtenir au moins deux types de glace amorphe différant l'une de l'autre par leur densité qui varie d'environ 20%. La forme moins dense est appelée *Low density amorphous* (LDA) et est préparée par refroidissement rapide ( $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ) de l'eau liquide ou de vapeur d'eau [20]. La forme amorphe plus dense, nommée *High density amorphous* (HDA), est préparée en compressant la LDA ou bien en induisant l'amorphisation à partir de glace I par compression. Ce polyamorphisme ne constitue pas la moindre des anomalies que présente l'eau car ce fait expérimental ouvre la voie à bien des conjectures sur le diagramme de phases de l'eau liquide, sur lesquelles aucun consensus n'est encore clairement établi [29]. En effet, plus encore que l'existence de deux formes amorphes distinctes, une transition réversible entre elles a été observée [65] lorsque l'on exécute des cycles de pression entre 0.1 GPa et 0.3 GPa à une température d'environ 135 K.

### Fragilité

La transition vitreuse n'est pas un phénomène que l'on rencontre dans tous les liquides. Dans la suite, on appellera « liquide vitrifiable »<sup>3</sup> un liquide susceptible de prendre une forme solide amorphe. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est difficile à définir sans ambiguïté. Expérimentalement parlant, on peut la déterminer par calorimétrie [3] en repérant un saut de chaleur spécifique lors du refroidissement imposé pour solidifier le liquide sans que ses composants moléculaires puisse s'arranger selon une structure ordonnée à longue portée. Un « bon » liquide vitrifiable n'a pas besoin d'une rampe de température trop rapide pour se solidifier en évitant la cristallisation. Lorsque des modèles et des simulations numériques sont employés pour étudier des liquides vitrifiables, il est commun de lier la température de transition vitreuse à une valeur élevée (mais arbitraire) de la viscosité ( $\eta$ ). On rencontre par exemple  $\eta(T_g) = 10^{12.5} \text{ mPa} \cdot \text{s}$  [33].

Au sein même des liquides vitrifiables, différents types de comportements ont pu être observés et ont mené à les classer en deux groupes. Les grandeurs généralement utilisées pour caractériser les liquides vitrifiables sont des temps de relaxation vis à vis de l'une ou l'autre grandeur, comme le cisaillement, l'excitation diélectrique, la conductivité. Tous ces phénomènes sont de nature différente mais peuvent être comparés entre eux en déterminant un temps de relaxation associé. Dans le cas de la viscosité, souvent inaccessible en simulation, on se réfère au temps de relaxation de structure  $\tau_s$  qui est lié à la viscosité par le module de cisaillement. Il est généralement considéré que le temps de relaxation  $\tau_s$  et la viscosité ont des comportements similaires. Sont dits « forts » les liquides dont le temps de relaxation suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau_s = \tau_A \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (\text{I.5}) \quad \left. \begin{array}{l} E_A : \text{énergie d'activation} \\ k_B : \text{constante de Boltzmann} \\ T : \text{température} \end{array} \right\}$$

3. En anglais : *glass former*.

La silice ( $\text{SiO}_2$ ) et le dioxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ ) sont deux exemples typiques [19] de liquides « forts ». À l'inverse, des liquides vitrifiables pour lesquels  $\tau_s$  (ou la viscosité) augmente plus vite qu'une loi d'Arrhénius quand la température décroît sont qualifiés de « fragiles ». On parle d'un comportement « super-Arrhénius », dont la description est généralement bien faite par la loi Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{BT_0}{T - T_0}\right) \quad (\text{I.6})$$

où  $\eta_0$ ,  $B$  et  $T_0$  sont des constantes, généralement déterminées en réalisant un ajustement des données à cette loi et dont l'interprétation physique peut se montrer délicate. Ce type de comportement survient typiquement pour des solutions aqueuses de  $\text{LiCl}$  ou de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  hydraté [3].

Les raisons pour lesquelles certains liquides vitrifiables sont « fragiles » ou non ne sont pas élucidées pour le moment. Ces deux comportements sont cependant de nature dynamique et une transition de l'un à l'autre au sein d'un liquide, du fait d'un changement de température par exemple, est observable [3]. Dans le cas de l'eau, des simulations [28] avec le modèle TIP4P permettent de mettre en évidence une transition du comportement fragile au comportement fort sous l'effet d'un abaissement de température. Cette transition est interprétée à l'aide de la théorie du couplage de modes (MCT) [35] qui propose une description de la dynamique « fragile ». Dans le cadre de cette théorie, la transition « fragile-fort » s'interprète comme le fait qu'au sein du liquide, les molécules peuvent se trouver piégées par leurs voisines qui forment une « cage ». Ces « cages » sont formées grâce aux liaisons hydrogènes et empêchent temporairement la molécule piégée de diffuser au sein du liquide selon un mouvement brownien classique. Dans un liquide « fragile », les cages se forment et disparaissent au gré de l'agitation thermique qui est suffisamment forte pour rendre temporaire les structures formées par les liaisons hydrogènes. Lorsque le liquide devient « fort », les cages sont en quelque sorte figées et la diffusion des molécules se produit par « sauts » d'une cage à une autre. Le comportement super-Arrhénius serait une conséquence de ces sauts et la transition fragile-fort le passage d'un liquide idéal décrit par la MCT à un liquide où les « sauts » brusques dominent la dynamique.

### I.1.5 L'hypothèse du second point critique

En sus des nombreuses curiosités évoquées au sujet de l'eau, il en reste une notable. Un fait expérimental en grande partie responsable de l'engouement quant à l'étude des états de l'eau et constaté en 1976 [86] par une équipe cherchant à garder l'eau liquide à la température la plus basse possible : la compressibilité isotherme ( $\chi_T$ ) présenta un comportement divergent. La cristallisation empêcha bien sûr de pousser l'expérience aussi loin que voulu, mais l'extrapolation des données, ainsi qu'un comportement similaire relevé pour d'autres fonctions réponses, conduisit les auteurs à supposer qu'une singularité pouvait se produire aux environs de 228 K. Un tel comportement, comme cela a été indiqué plus tôt, est typique de l'approche d'une transition de phase ou d'un point critique. Mais de quelle transition peut-il s'agir ?

Pour interpréter cet ensemble de comportements exotiques, différents scénarios ont été envisagés [29] et sont représentés en figure I.5.

1. La « conjecture de limite de stabilité » propose une représentation dans le diagramme de phase de la ligne spinodale (limite de stabilité) de l'eau liquide partant du point critique

$C$  et plongeant dans le domaine de pressions négatives avant de se redresser et émerger dans le domaine de l'eau surfondue. L'inversion de sa pente se ferait au croisement de la ligne représentant les lieux du maximum de densité.

2. Le scénario du second point critique propose l'existence de deux phases liquides de l'eau, séparées par une transition de phase du premier ordre et se terminant par un point critique.
3. Un scénario légèrement différent du précédent propose aussi l'existence de deux formes liquides séparées d'une transition liquide-liquide mais pour laquelle le point critique serait situé dans le domaine des pressions négatives.
4. Enfin un dernier scénario exclut l'existence de singularités (point critique) et propose plutôt un ensemble de lignes où la compressibilité atteindrait simplement un maximum au lieu de diverger.

Le lecteur intéressé par plus de détails sur ces scénarios peut se reporter à [29]. Ici, nous allons développer la compréhension du deuxième scénario proposant l'existence d'un point critique liquide-liquide (LLCP)  $C'$  et d'une transition liquide-liquide (LLT). C'est en effet le scénario ayant jusqu'ici reçu la plus grande part des investigations menées sur le sujet, bien que la pertinence et l'exactitude de cette description soit toujours sujette à débat.

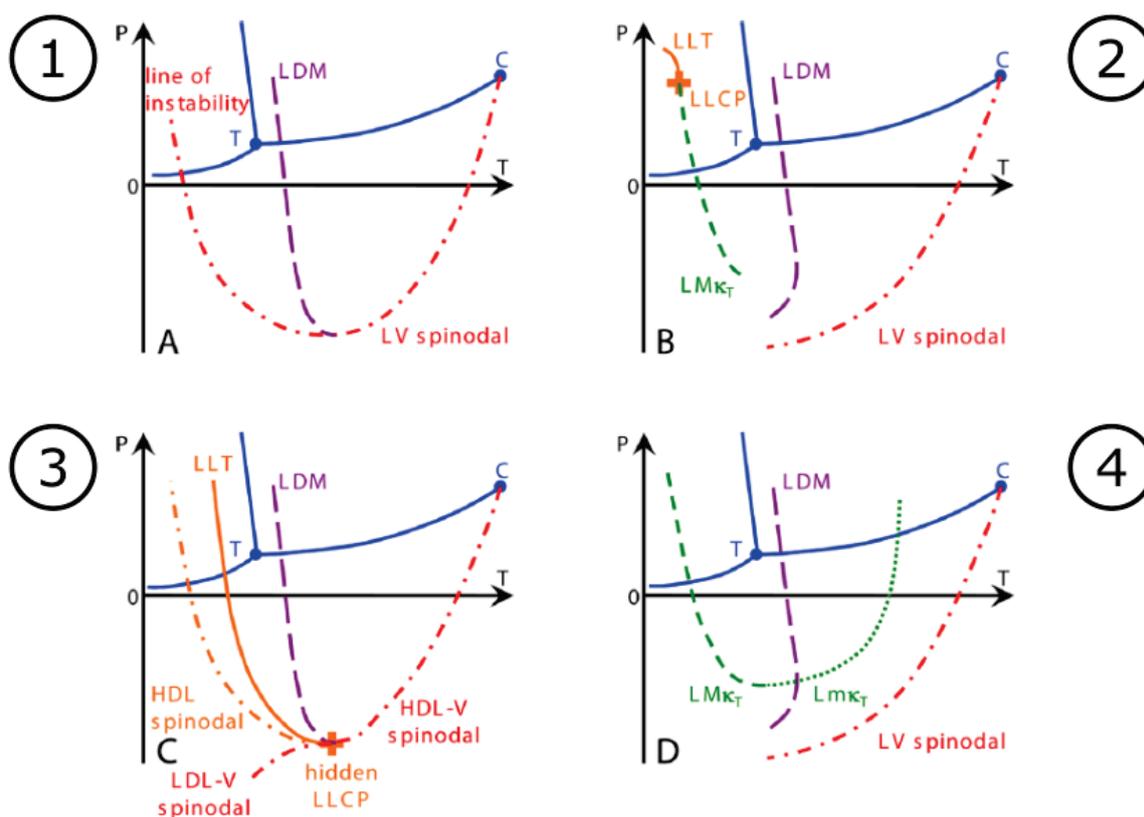


FIGURE I.5 – Scénarios pouvant rendre compte des anomalies de l'eau par rapport aux liquides classiques [29]. ① : conjecture de la limite de stabilité [85]. ② : hypothèse du second point critique [69]. ③ : scénario sans point critique [68]. ④ : scénario sans singularité [79]. Acronymes de la figure : LDM : maximum de densité ;  $LM\chi_T$  : maximum de compressibilité ; HDL : liquide haute densité ; LDL : liquide basse densité ; LLCP : point critique de la transition liquide-liquide. Adapté de [29].

Le scénario du LLCP est initialement fondé sur des simulations numériques [69] procédant

d'un modèle de l'eau dit ST2 [88]. Ce modèle simule un potentiel d'interaction entre les molécules, considérant que ces dernières disposent de cinq sites distincts<sup>4</sup>, sources d'interactions. D'autres modèles existent mais le choix de l'auteur (P. H. POOLE) s'explique par la bonne description que fait ce modèle de la ligne du maximum de densité de l'eau. Les calculs réalisés mettent en évidence l'existence d'un second point critique dans le diagramme de phase, marquant le début d'une région où deux formes liquides distinctes peuvent exister. La similitude entre la distribution radiale de la matière dans les glaces amorphes (LDA et HDA) et les formes liquides simulées par le potentiel ST2 apportent un soutien fort à l'hypothèse du point critique. En effet, le caractère amorphe de LDA et HDA n'exclut pas la possibilité de réaliser une transition continue d'une forme à l'autre en contournant un tel point critique. L'existence de ces glaces amorphes serait alors liée à celle de deux formes liquides distinctes : un liquide à haute densité (HDL)<sup>5</sup> et un liquide à basse densité (LDL)<sup>6</sup>. Ces deux liquides seraient séparés par une transition de phase du premier ordre (voir figure I.6), terminée par un point critique au-delà duquel il n'est plus possible de les distinguer l'un de l'autre. L'eau surfondue que l'on connaît serait alors la forme « liquide supercritique » associée à ce point critique. Depuis, d'autres potentiels (variantes du ST2, TIP4P et variantes, TIP5P et variantes) ont également permis de mettre en évidence ce point critique.

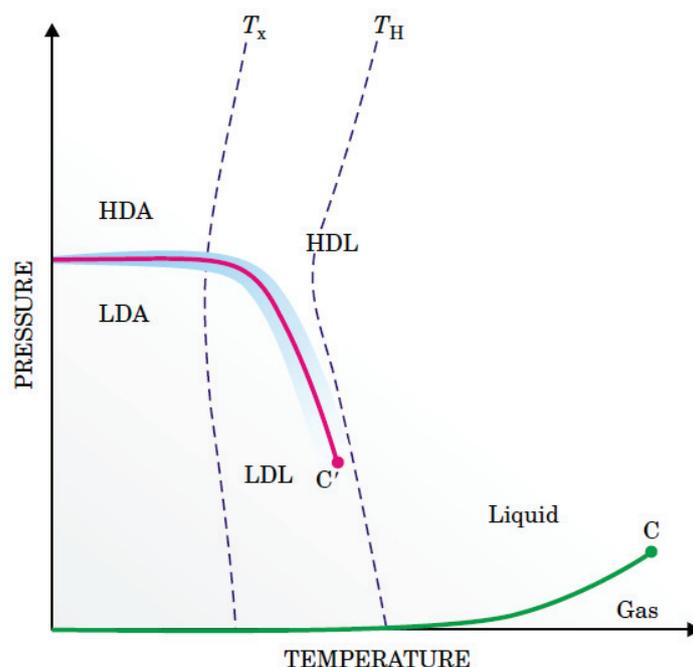


FIGURE I.6 – Diagramme de phase des états désordonnés de l'eau [20].  $T_H$  est la température de nucléation homogène,  $T_X$  est celle de cristallisation. Les états de haute densité (HDL) et basse densité (LDL) et la ligne de coexistence représentés sont hypothétiques.

Discutons maintenant sa localisation. Selon le type de potentiel utilisé [55] [29], on obtient des résultats différents mais on peut retenir que le point critique est annoncé autour de  $p_{C'} \simeq (0.1 - 0.2)$  GPa et  $T_{C'} \simeq (200 - 240)$  K. Nous reviendrons plus loin sur les simulations numériques de l'eau et les résultats qu'elles apportent. On remarque que le LLCP se situe dans le *no man's land*, donc hors de la région du diagramme de phase où l'eau surfondue est obser-

4. Les trois atomes de la molécule et les deux doublets non liants de l'oxygène.

5. En anglais : *high density liquid*

6. En anglais : *low density liquid*

vable, du fait de la cristallisation rapide. Il est également hors d'atteinte par le biais des glaces amorphes pour la même raison. Son observation directe est donc fortement compromise et la communauté scientifique cherche à démontrer (ou réfuter) son existence par des moyens indirects. Un dernier commentaire quant à la localisation du point critique : le désaccord d'un modèle numérique à l'autre rendant toute prédiction exacte pour le moins douteuse, certains auteurs préfèrent parler de « région critique » plutôt que de LLCP tant que la situation n'est pas éclaircie. Une approche phénoménologique [13] considère l'eau comme un mélange de deux états en interconversion, et fait l'hypothèse d'une séparation de phase liquide-liquide à très basse température. Ce modèle permet de reproduire toutes les données thermodynamiques expérimentales pour l'eau au dessous de 300 K et de 400 MPa, y compris les régions surfondues et à pression négative. Le point critique liquide-liquide est alors estimé à 218 K et 72 MPa. Bien que le LLCP soit une hypothèse ayant reçu particulièrement d'attention et d'investissement ces dernières décennies, elle n'en reste pas moins un scénario parmi d'autres.

### I.1.6 Stratégies et observations expérimentales

L'apparente inaccessibilité du LLCP constitue depuis près de trente ans un défi. De nombreuses méthodes ont été élaborées pour mettre en évidence sa présence dans le *no man's land* et on en relate quelques-unes ici. Un fait expérimental nouveau amène naturellement l'élaboration d'une théorie qui cherche à l'expliquer tout en l'incluant dans un cadre déjà éprouvé. La nouvelle théorie doit se montrer cohérente avec ce qui la précède, descriptive vis à vis des faits et si possible prédictive quant à ce qu'on peut espérer observer si l'on pousse les expériences plus avant. L'hypothèse du LLCP a donc généré bien des expériences cherchant à s'en approcher et les observations qui ont été faites ont à leur tour permis d'affiner les modèles élaborés pour décrire l'eau liquide dans toute sa complexité. Bien que le LLCP soit supposé inobservable, nombre d'arguments thermodynamiques, de simulations numériques et d'observations expérimentales [47] tendent à soutenir son existence et celle d'une séparation liquide-liquide, virtuelle certes mais cohérente avec les faits et apportant une explication aux comportements exotiques des propriétés de l'eau liquide surfondu.

Parmi les pistes révélant l'existence d'un LLCP, on peut tenter de trouver la ligne de Widom qui en émane et qui prolonge l'hypothétique LLT. Si cette ligne se prolonge jusqu'à pression ambiante, certaines quantités thermodynamiques peuvent alors montrer un maximum à sa traversée. Hestand [44] recense et discute diverses expériences [70] [97] et simulations dont les résultats tendent à montrer que la ligne de Widom existe bel et bien.

Pour approcher cette ligne, il faut s'enfoncer le plus possible dans le domaine du liquide surfondu, voire repousser les limites de ce dernier en espérant lever le voile sur l'existence de phénomènes « cachés » derrière la barrière de nucléation. Pour étudier l'eau dans des conditions extrêmes tout en se prévenant de la cristallisation précoce il est commun d'ajouter un soluté en faible concentration et/ou de travailler avec de faibles volumes afin de minimiser la probabilité de nucléation. Woutersen *et al.* [95] ont utilisé le trifluoroacetate d'hydrazine ( $N_2H_5TFA$ ) en solution aqueuse et mit en évidence une transition de phase entre deux phases liquides distinctes. Woutersen *et al.* affirment en outre que le réseau de liaisons hydrogènes au sein de la solution est similaire à celui que l'on observerait pour de l'eau pure sous pression. Les similarités de structures entre la solution et l'eau pure sous pression confortent l'hypothèse de l'existence d'une transition liquide-liquide qui pourrait être observée si la cristallisation ne

survenait pas si rapidement.

Un autre solvant a été utilisé à plusieurs reprises afin de sonder les mystères que recèle l'eau : le glycérol (propane-1,2,3-triol, formule brute :  $C_3H_8O_3$ ), dont les solutions aqueuses sont abondamment utilisées en cryobiologie [61] et font l'objet d'études sur leur comportement dynamique [73] [42] et structural [43] [93]. Le glycérol est miscible avec l'eau en toutes proportions du fait de la présence de groupes hydroxyle ( $-OH$ ) permettant la formation de liaisons hydrogène. Il est aussi capable de former un solide amorphe et sa température de transition vitreuse est de 193 K. Sa tendance à surfondre est également remarquable ; il peut facilement être maintenu sous sa température de fusion de 291 K. Les caractéristiques physiques de ces deux liquides moléculaires sont indiquées dans le tableau I.2.

TABLEAU I.2 – Quelques caractéristiques physique de l'eau et du glycérol

Propriété	Eau	Glycérol
Formule semi-développée	$H_2O$	$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$
Masse molaire	$18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$92.094 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Température de fusion	273.15 K	291.4 K
Température de transition vitreuse	136 K	193 K
Diamètre moléculaire	0.343 nm	0.6 nm

Comme cela a été évoqué, l'effet de l'ajout de glycérol dans l'eau est d'en abaisser le point de fusion, tant que la concentration n'est pas trop élevée. On voit sur la figure I.7 que cette tendance prend fin pour le titre massique  $w_{\min} = 66.7\%$ . Dans le domaine des basses concentrations ( $w < w_{\min}$ ), on voit que le point de nucléation homogène est également abaissé à des températures inférieures. De plus, la température de transition vitreuse détermine la frontière du domaine où la solution atteint un état vitreux : désordonné mais considéré comme solide. Le diagramme représenté en figure I.7 met donc en évidence différentes phases désordonnés. La seule phase stable se trouve au-dessus de la ligne des points de fusion ( $T_f$ ). Les autres phases sont métastables par nature. En outre, sous le domaine de la nucléation homogène se trouve un « no man's land » analogue à celui que l'on peut trouver dans le diagramme de phase ( $T, p$ ) de l'eau (figure I.6, entre  $T_X$  et  $T_H$ ). Ses limites dans le cas eau-glycérol ne sont cependant pas aussi bien définies que dans le cas de l'eau et rien n'indique qu'il soit contigu à celui de la forme vitreuse. La température de cristallisation<sup>7</sup> du système binaire eau-glycérol semble difficile à définir à basse concentration ( $w < 55\%$ ) à cause de diverses anomalies associées à des réorientations moléculaires et des cristallisations suivies de dissolution [50]. Aucun point de ce type n'est donc représenté en figure I.7.

On note  $\Delta T_m$  l'abaissement du point de fusion par rapport à l'eau pure et  $\Delta T_h$  l'abaissement du point de nucléation homogène par rapport à l'eau pure. L'écart  $\Delta T_h$  par rapport au point de nucléation homogène de l'eau croît avec  $w$  plus vite que l'écart au point de fusion  $\Delta T_m$ . Si on trace (voir figure I.8)  $\Delta T_h$  en fonction de  $\Delta T_m$  on constate que la relation entre ces deux grandeurs est linéaire pour des concentrations en glycérol inférieures à 40%. Le paramètre d'ajustement linéaire  $\lambda$  représente ce qu'on peut appeler le **pouvoir surfondant** du glycérol. Il s'agit de sa capacité à étendre la gamme de température de l'état surfondu lorsque la concen-

7. La cristallisation est entendue au sens où l'on part d'un système vitreux qui subit une transition pour former un solide cristallin. On se trouve alors dans le « no man's land » des états désordonnés (figure I.7)

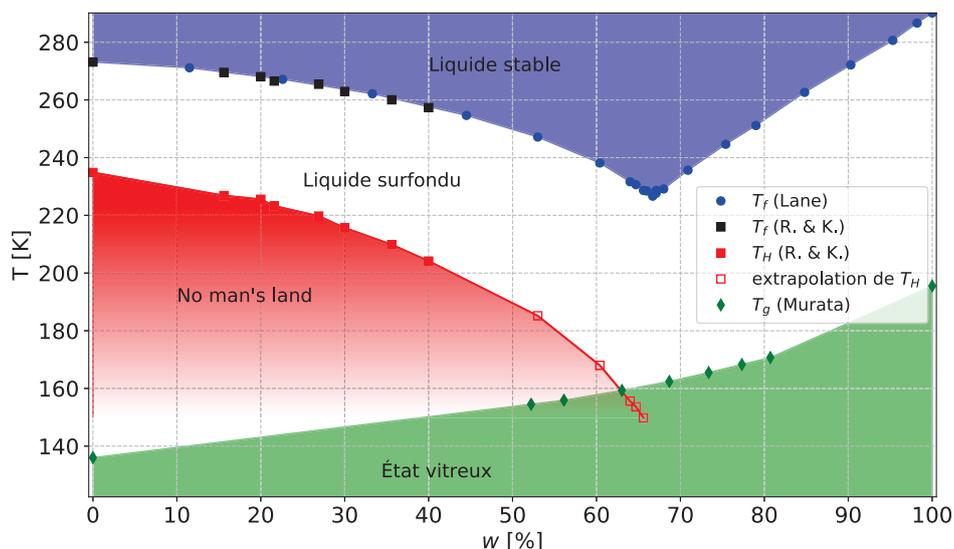


FIGURE I.7 – Diagramme de phases désordonnées du système binaire eau-glycérol. L’acronyme « R. & K. » désigne la combinaison des références [76] [52]. Les autres valeurs proviennent de [56] et [49]

tration augmente. À titre de comparaison, les sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , etc.) ont  $\lambda \simeq 1.6$ , tandis que les sucres (glucose, fructose, maltose, etc.) ont  $\lambda \simeq 2.5$ . Le glycérol est dans une catégorie intermédiaire avec d’autres polyols à courte chaîne carbonée [52] pour lesquels  $\lambda \simeq 2$ .

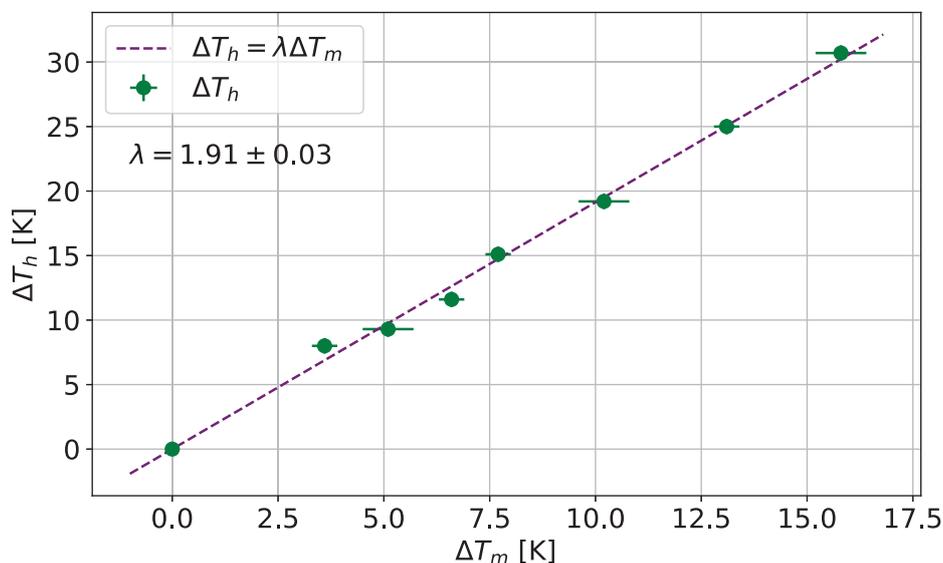


FIGURE I.8 – Pouvoir surfondant du glycérol

Ces considérations mènent à une précision quant à la figure I.7 où les points de nucléation homogène pour  $40\% < w < 66\%$  sont extrapolés afin de déterminer de manière plus complète l’étendue du « no man’s land ». Ils sont estimés à partir des valeurs de  $\Delta T_m$ , accessibles grâce aux données de Lane [56], et du pouvoir surfondant  $\lambda = 1.91$ . Le lecteur est donc invité à prendre ce diagramme de phase comme un simple schéma des phases pouvant être observées pour les mélanges eau-glycérol, les limites de ces dernières pouvant se montrer sujettes à discussion ou bien encore non mesurées.

Suzuki *et al.* [89] recourent à des solutions diluées qu'ils vitrifient avant de les soumettre à des cycles de compression-décompression pour différentes températures et différentes concentrations. Des sauts brusques dans la valeur du volume spécifique surviennent selon que la pression est augmentée ou abaissée, montrant des variations faibles (environ 5%) mais observables. Ces sauts de volume spécifique ne se produisent qu'à faible concentration et deviennent de plus en plus ténus à mesure que la concentration augmente jusqu'à disparaître au-delà d'une concentration d'environ 35% (en masse) de glycérol (voir figure I.9). Une analyse de structure (par spectroscopie Raman) des échantillons montrent que la transition s'apparente de nouveau fortement à celle observée pour les formes LDA et HDA de l'eau pure. Les auteurs mettent toutefois en garde quant au fait qu'ils n'ont pu conclure si l'échantillon le moins dense était bel et bien liquide et non pas solide. Dans un travail ultérieur [90], Suzuki *et al.* utilisent de nouveau des solutions diluées de glycérol vitrifiées afin d'examiner l'influence du polyamorphisme sur les vibrations moléculaires du glycérol. Cette influence est effectivement vérifiée par les auteurs, la réponse spectroscopique du glycérol variant selon la présence la densité du solvant qualifié de « quasi-liquide »<sup>8</sup> et dont la structure locale est rapprochée des formes HDA et LDA de glace.

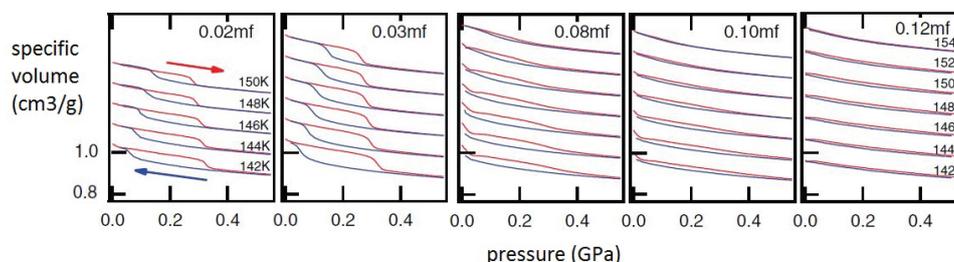


FIGURE I.9 – Cycles de compression (en rouge) et décompression (en bleu) d'émulsions eau-glycérol pour différentes fractions massiques ( $m.f$ ) en glycérol. Adapté de [89].

Terminant cette introduction sur les solutions aqueuses de glycérol, on donne dans le tableau I.3 une liste de conversions pratiques de la concentration massique vers la concentration molaire. La première grandeur est utilisée régulièrement par ceux qui réalisent des mesures expérimentales pour des raisons pratiques. La seconde est appréciée des gens faisant des simulations car elle représente directement la proportion de molécules impliquées.

## I.2 La relation de Stokes-Einstein

### I.2.1 Diffusion et sédimentation

#### Propriétés statistiques

Rappelons ici les principaux résultats d'une approche possible de la description du mouvement brownien [64], procédant d'hypothèses issues de la physique statistique et d'outils de la mécanique newtonienne. Le développement théorique détaillé de cette approche est donné en annexe A. Ces rappels permettront de donner un contexte au vocabulaire et aux grandeurs qui seront utilisées tout au long de ce travail.

La résolution des équations du mouvement d'une particule sphérique dans un fluide homogène et isotrope se fait en intégrant l'équation (A.4) de Langevin. Le résultat est obtenu en

8. *Liquide-like* dans le texte.

TABLEAU I.3 – Conversion du titre massique  $w$  vers le titre molaire  $x$  en glycérol pour des mélanges eau-glycérol
$$x = \frac{w}{w + (1-w)\frac{M_g}{M_e}}$$

$w$	$\rightarrow$	$x$
0.01		0.002
0.10		0.021
0.20		0.047
0.30		0.077
0.40		0.12
0.50		0.16
0.70		0.31
0.90		0.64

considérant que le régime permanent est établi, ce qui se traduit par :

$$t \gg \frac{m}{\gamma} \quad (I.7) \quad \left\{ \begin{array}{l} t : \text{temps} \\ m : \text{masse de la particule} \\ \gamma : \text{coefficient de frottement} \end{array} \right.$$

Dans le cadre de nos expériences, où la particule est constituée de polystyrène, de masse volumique  $\rho_b = 1050 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , a un rayon  $a \simeq 350 \text{ nm}$  et baigne dans un fluide de viscosité minimale  $\eta = 1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , on trouve que le temps doit être grand devant la nanoseconde. Les expériences que l'on réalise ayant des durées typiques allant de quelques minutes à quelques heures, le régime permanent est bel et bien établi.

En exploitant les solutions de l'équation de Langevin et en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, il est possible de déterminer les propriétés statistiques de la vitesse de la particule. Elles sont résumées dans le tableau I.4.

TABLEAU I.4 – Propriétés statistiques de la vitesse.  $A$  : champ de force extérieur ;  $m$  : masse de la particule,  $k_B$  : constante de Boltzmann ;  $T$  : température ;  $\gamma$  : coefficient de frottement

$\langle v \rangle$	$\sigma_v^2$	$\langle v^2 \rangle$
$\frac{A}{\gamma}$	$\frac{k_B T}{m}$	$\frac{k_B T}{m} + \frac{A^2}{\gamma^2}$

On voit qu'en présence d'un champ de force extérieur, la vitesse moyenne de la particule n'est pas nulle. Il s'agit du phénomène de sédimentation. On montrera plus loin que ce phénomène, bien que présent dans la plupart des expériences réalisées (chapitre II), n'a aucune influence sur les résultats. D'autre part, la variance de la vitesse<sup>9</sup> représente ses fluctuations

9. Définie par :  $\sigma_v^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2$

autour de la valeur moyenne. On constate que ces fluctuations ont pour origine la température non nulle du milieu. La température ayant pour interprétation cinétique le mouvement microscopique des molécules, on retrouve l'origine du mouvement aléatoire brownien de la particule ici.

L'obtention de la position se fait par intégration de l'expression de la vitesse. Les propriétés statistiques de la position sont regroupées dans le tableau I.5.

TABLEAU I.5 – Propriétés statistiques de la position.  $A$  : champ de force extérieur;  $m$  : masse de la particule,  $k_B$  : constante de Boltzmann;  $T$  : température;  $\gamma$  : coefficient de frottement;  $t$  : temps

$\langle z \rangle$	$\sigma_z^2$	$\langle z^2 \rangle$
$\frac{A}{\gamma}t$	$\frac{2k_B T}{\gamma}t$	$\frac{2k_B T}{\gamma}t + \frac{A^2}{\gamma^2}t^2$

La position moyenne évolue linéairement avec le temps; c'est le phénomène de sédimentation. La variance de la position a encore pour origine la température du milieu, c'est-à-dire les chocs de la particule avec les molécules du milieu. On voit cependant que contrairement au cas de la vitesse où la variance est fixe, elle évolue ici linéairement avec le temps, ce qui signifie que l'écart-type de la position évolue comme  $\sqrt{t}$ .

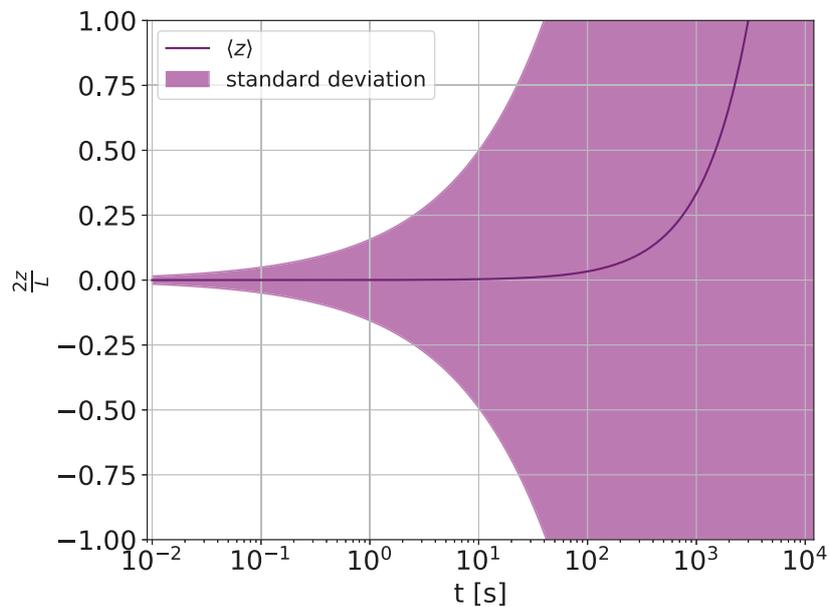


FIGURE I.10 – Évolution de la position moyenne de la particule au cours du temps. La zone colorée est encadrée par l'écart à la moyenne d'une déviation standard.

Afin de fixer les idées, on considère une particule de polystyrène plongée dans l'eau pure à température ambiante. Elle subit le champ de forces extérieur correspondant au champ de gravité et à la poussée d'Archimède. Le frottement est incarné par la force de Stokes s'exerçant sur une sphère. Le graphe de la figure I.10 propose une représentation des propriétés de la position au cours du temps. On considère que la particule se trouve à l'origine des temps à la position  $z = 0$  entre des parois situées en  $z = \pm \frac{L}{2}$ . Cette situation de confinement entre parois, on le verra plus loin, se produit dans la plupart des expériences qui ont été menées au cours

de ce travail et il est donc naturel de la prendre en compte dans la résolution du problème de sédimentation. La grandeur représentée en ordonnée est donc une « position réduite » par l'espacement entre les parois. L'abscisse est représentée en échelle logarithmique afin de mettre en évidence l'évolution du système sur plusieurs échelles de temps. La courbe  $\langle z \rangle (t)$  permet en particulier de conclure que la sédimentation est un phénomène que l'on peut négliger jusqu'à un certain point. Le phénomène devient perceptible quand  $t > 10^2$  s, mais les fluctuations de la position, représentées par la zone colorée, sont telles que l'on peut en fait considérer que la particule peut se trouver n'importe où entre les deux parois. Si la particule rencontre une paroi, elle rebondit *a priori* contre elle, ce qui met fin à sa phase de diffusion libre. La durée typique d'une acquisition dans les conditions considérées est d'environ 10 s, ce qui confirme que la sédimentation est négligeable.

Intéressons-nous au temps qui peut s'écouler avant que la sédimentation domine le mouvement brownien de manière plus générale. On peut écrire comme critère quantitatif comparant l'intensité de la sédimentation et de la diffusion :

$$\frac{\sigma_z}{\langle z \rangle} \gg 1 \Leftrightarrow t \ll \frac{2k_B T \gamma}{A^2} = \frac{27k_B T \eta}{4\pi r^5 g^2 (\rho_f - \rho_b)^2} \quad (\text{I.8})$$

$T$ : température
$k_B$ : constante de Boltzmann
$r$ : rayon de la particule
$\eta$ : viscosité du fluide
$g$ : accélération de la pesanteur
$\rho_f$ : masse volumique du fluide
$\rho_b$ : masse volumique de la particule

Autrement dit, les fluctuations dues au mouvement brownien dominant le phénomène de sédimentation tant que les temps impliqués restent faibles devant un temps caractéristique dont l'expression dépend des caractéristiques physiques du problème. Il est facile de vérifier que pour les valeurs impliquées lors des expériences, on trouve un temps caractéristique extrêmement long, allant typiquement de l'ordre de quelques heures à plusieurs jours. On considère donc en bonne approximation que le système demeure stochastique suffisamment longtemps pour que la sédimentation n'ait pas à être prise en compte. On peut réaliser plusieurs mesures d'affilée sans que leur reproductibilité soit affectée par la sédimentation. On notera au passage l'influence très forte du rayon des particules qui, dans l'équation I.8, pilote le temps caractéristique en  $r^{-5}$ . Diminuer le rayon des particules est un moyen très efficace d'allonger ce temps caractéristique.

Au final, on retient ceci : des particules de taille microscopique plongées dans un fluide montrent un mouvement aléatoire dit brownien. Ce mouvement est accompagné d'un mouvement moyen global, c'est la sédimentation. Néanmoins, la sédimentation est un phénomène dont la dynamique est très lente dans le cadre de nos expériences, essentiellement du fait de la taille réduite des particules et on peut donc la négliger et considérer que les particules sont purement soumises au mouvement brownien.

### La relation de Stokes-Einstein

Il reste à caractériser le mouvement aléatoire et la dispersion qu'il engendre avec une grandeur physique pertinente. La variance ( $\sigma_z^2$ ) est une bonne manière de caractériser le mouvement, puisqu'elle mesure l'écart quadratique moyen d'une particule par rapport à une position

de départ. On définit alors le coefficient de diffusion (noté  $D$ ) tel que :

$$\sigma_z^2 = 2Dt \quad (\text{I.9})$$

Le coefficient de diffusion a alors pour expression générale :

$$D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (\text{I.10})$$

Il s'agit de la relation d'Einstein. Dans le cas d'une particule sphérique plongée dans un fluide visqueux, cette relation devient la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (\text{I.11}) \quad \left\{ \begin{array}{l} k_B : \text{constante de Boltzmann} \\ T : \text{température} \\ \eta : \text{viscosité dynamique} \\ a : \text{rayon de la particule} \end{array} \right.$$

Cette relation est vérifiée pour des particules solides tant que le milieu fluide peut être considéré comme continu quelle que soit sa température.

## I.2.2 Diffusion dans un milieu confiné

On va discuter brièvement de quelques conséquences qu'a la présence de parois sur la mesure du coefficient de diffusion. Les parois imposent une contrainte géométrique au mouvement brownien [71]. Pour des temps suffisamment long, le déplacement quadratique moyen est limité par (le carré de) la distance qui sépare deux parois alors que celui d'une particule libre croît indéfiniment avec le temps. La figure I.11 illustre les situations possibles entre une diffusion libre et une diffusion contrainte, pour différentes échelles de temps. Dans les schémas, le cercle vide indique la position de départ d'une particule et le cercle plein indique la position au bout d'un temps donné. Le trait plein entre les deux cercles représente la trajectoire empruntée par la particule. Les lignes brisées rappellent que le mouvement est dû à des chocs aléatoires et qu'il change régulièrement d'orientation.

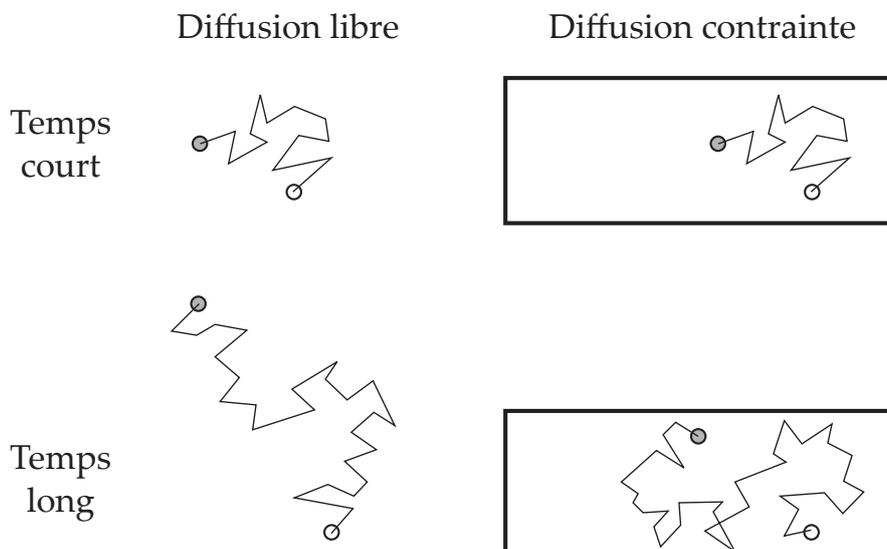


FIGURE I.11 – Schéma de la diffusion géométriquement contrainte.

Pour des temps suffisamment courts, les deux modes de diffusion (libre et contraint) ne sont pas différents. En effet, dans le cas d'une diffusion contrainte qui serait observée longtemps, le déplacement quadratique moyen mesuré serait limité par la distance entre les parois imposant le confinement et le résultat ne reflèterait pas la valeur vraie du coefficient de diffusion. Si le confinement a lieu dans une unique direction et que le milieu est isotrope, on peut contourner la difficulté en observant la diffusion et réalisant des mesures uniquement dans la direction perpendiculaire au confinement. Selon la forme des parois, on pourra alors mesurer des coefficients de diffusion dans un plan privilégié ou selon une direction privilégiée.

### I.2.3 Cas de l'auto-diffusion

Si l'on considère à présent la phase liquide seule, les molécules qui la constituent ont elles-mêmes des trajectoires aléatoires du fait des interactions entre elles. Il est possible de définir un coefficient dit d'auto-diffusion :

$$D_a = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle \quad (\text{I.12})$$

$D_a$ : coefficient d'auto-diffusion
$t$ : temps
$r_i$ : position de la molécule $i$

La moyenne est faite sur un ensemble comprenant un nombre très grand de molécules (assez pour que les hypothèses de la physique statistique soient valables). Tout comme précédemment, le coefficient d'auto-diffusion est relié au déplacement quadratique moyen. Comme dans le cas où l'on traitait la diffusion d'une particule macroscopique, on peut relier le coefficient d'auto-diffusion à la température ( $T$ ) et à un coefficient de frottement ( $\gamma$ ) qui caractérise le lien profond entre les fluctuations et la dissipation dans un système [64].

$$D_a = \frac{k_B T}{\gamma}$$

On peut définir une relation analogue à relation de Stokes-Einstein qui avait été établie pour des particules macroscopiques sphériques :

$$D_a = \frac{k_B T}{6\pi a \eta} \quad (\text{I.13})$$

$D_a$ : coefficient d'auto-diffusion
$T$ : température
$\eta$ : viscosité
$a$ : rayon hydrodynamique de la molécule

Le rayon hydrodynamique  $a$  caractérise alors la taille que la molécule aurait si elle se comportait comme une sphère rigide et impénétrable. On peut donc voir la relation I.13 comme un moyen de déterminer la taille d'une molécule [80]. Par la suite, on retiendra plutôt que la relation de Stokes-Einstein pour l'auto-diffusion a la forme :

$$\frac{D_a \eta}{T} = \text{constante} \quad (\text{I.14})$$

Il est particulièrement remarquable que la relation entre le coefficient d'auto-diffusion, qui est une propriété microscopique, et la viscosité, qui est une propriété macroscopique, conserve

cette forme alors que l'hypothèse du milieu continu n'est plus vérifiée. Des écarts à cette loi deviennent cependant notables quand la température diminue et en particulier lorsque la phase liquide se trouve dans l'état surfondu [91]. La plupart des théories relatives à ce changement de dynamique du liquide sont fondées sur l'hypothèse que dans le liquide se forment localement et de façon dynamique différents domaines microscopiques plus ou moins corrélés entre eux (voir par exemple [53]). C'est en explorant le découplage (ou non) entre l'auto-diffusion et la viscosité que l'on choisit de mener une investigation des solutions aqueuses dans l'état surfondu.

### I.3 La relation de Stokes-Einstein et l'eau

Forts de ces considérations sur la relation de Stokes-Einstein revenons sur une anomalie (de plus) bien connue de l'eau. La relation de Stokes-Einstein pour l'auto-diffusion (eq. I.13) est respectée par la plupart dans les liquides dans une large gamme de température, pouvant même comprendre la zone proche de la transition solide-liquide, voire même dans la zone surfondu. Il a été mis en évidence [15] que cette relation n'est plus respectée lorsque la température est telle que  $T \sim 1.3T_g$  où  $T_g$  représente la température de transition vitreuse. Là encore, l'eau se distingue en montrant une violation de la relation de Stokes-Einstein bien plus précoce : elle se produit dès  $T \simeq 1.8T_g$  (sous pression atmosphérique).

#### I.3.1 Résultats expérimentaux

Divers résultats en relation avec la violation de la relation de Stokes-Einstein ont été déjà obtenus au sein de l'ILM. Dehaoui *et al.* [22] l'ont mise en évidence dans l'eau pure à pression atmosphérique en combinant la viscosité, obtenue par microscopie différentielle dynamique au cours de son travail de thèse, avec les données d'auto-diffusion de l'eau pure [70] dans le domaine surfondu. Cet écart à la relation de Stokes-Einstein survient à partir de 320 K environ, ce qui est très éloigné de la température de transition vitreuse. La relation de Stokes-Einstein-Debye a également été testée. Elle implique non pas le coefficient d'auto-diffusion des molécules au sens de la translation, mais celui associé à la rotation. Là aussi la violation survient à haute température même si elle n'est pas aussi « intense » que dans le cas de la translation.

Toujours dans le domaine de l'eau pure surfondu mais cette fois-ci à haute pression, Singh *et al.* ont mesuré à l'ILM, au cours de son post-doc, la viscosité de l'eau surfondu jusqu'à 300 MPa, atteignant 244 K. Mais le manque de données à basse pression (< 100 MPa) empêche de tester convenablement la relation de Stokes-Einstein.

La violation de la relation de Stokes-Einstein ne se produit cependant pas toujours à basse température. Bove *et al.* [10] ont révélé qu'un découplage entre l'auto-diffusion et la viscosité se produisait à 400 K entre 0.1 GPa et 3 GPa, ce qui est contraire à la relation de Stokes-Einstein qui prédit que la quantité  $\frac{D\eta}{T}$  devrait rester constante à température donnée. Les raisons pour lesquelles on observe cette violation à haute température ne sont cependant pas les mêmes que lorsque la température est abaissée. Les viscosités impliquées sont différentes de plusieurs ordres de grandeur et lorsque les basses températures sont explorées, la violation est expliquée (en simulation) par les hétérogénéités dynamiques qui apparaissent dans le liquide [6] [55].

### I.3.2 Simulations

Les modèles numériques [28] [96] permettent de tester l'influence de la température et de la pression sur la localisation de la transition dynamique entre le liquide « fort » et « fragile ». Il s'avère que la transition se produit le long de la ligne de Widom émanant du LLCP, ou bien très proche de cette dernière. Qu'une telle transition dynamique se produise fournit donc un indicateur intéressant de la proximité d'un point critique et donc de la transition thermodynamique.

Le travail de Kumar *et al.* [55] teste la validité (ou non) de la relation de Stokes-Einstein en simulant l'eau avec différents modèles de potentiel d'interaction, qui ont permis de mettre en évidence la possibilité de l'existence d'une transition liquide-liquide (LLT) terminée par un point critique (LLCP). En lieu et place de la viscosité, Kumar fait intervenir un temps de relaxation  $\tau_\alpha$  relatif à la décorrélation de la densité de molécules dans le liquide, escomptant un comportement de  $\tau_\alpha$  similaire à celui qu'aurait la viscosité. Le coefficient d'auto-diffusion est calculé à l'aide de la relation I.12 et les auteurs testent la validité de la relation suivante, analogue numérique de la relation de Stokes-Einstein :

$$\frac{D_a \tau_\alpha}{T} = \text{constante} \quad (\text{I.15})$$

La violation de cette relation est constatée lorsque la température diminue, pour différentes pressions, en utilisant le modèle numérique TIP5P (voir figure I.12). La divergence par rapport à une valeur constante survient pour des températures différentes selon la valeur de la pression, mais en traçant la relation I.15 en fonction non pas de  $T$  mais de  $T - T_W(p)$ , où  $T_W(p)$  désigne la température de la ligne de Widom à  $p$  donnée, le résultat devient très intéressant : la violation de la relation de Stokes-Einstein prend la même forme pour toutes les pressions testées. Ainsi, le découplage entre l'auto-diffusion et le temps de relaxation se trouve compatible avec la traversée de la ligne de Widom qui émanerait du LLCP.

Plus récemment, Montero de Hijes *et al.* [60] ont pu, à l'aide du modèle TIP4P/2005, simuler le comportement de l'auto-diffusion et de la viscosité de l'eau liquide sur de larges gammes de température et de pression, incluant le domaine surfondu. La simulation efficace de la viscosité constitue un progrès indéniable par rapport à l'utilisation du temps de relaxation dont l'interprétation est toujours à manipuler avec précaution. Le bon accord du modèle avec les valeurs expérimentales valide la pertinence de la simulation. Cette dernière intègre l'association entre la violation de la relation de Stokes-Einstein et l'approche de la ligne de Widom associée au LLCP, situé à 180 K et 170 MPa environ pour le modèle TIP4P-2005, faisant ainsi écho au travail de Kumar *et al.* et mettant en évidence un résultat similaire : le démarrage de la relation de Stokes-Einstein peut être corrélé à la température de Widom qui caractérise les lieux de maximum de longueur de corrélation (en l'occurrence dans le domaine surfondu du diagramme de phase de l'eau liquide).

### I.3.3 Buts de la thèse

Dans ce travail, nous faisons le choix de privilégier l'hypothèse du LLCP comme explication des anomalies de l'eau. Les résultats précédemment évoqués, tant expérimentaux que numériques, orientent notre approche du côté de la relation de Stokes-Einstein et des solutions diluées pour repousser la barrière de la nucléation. Notre choix se porte sur le glycérol, mis-

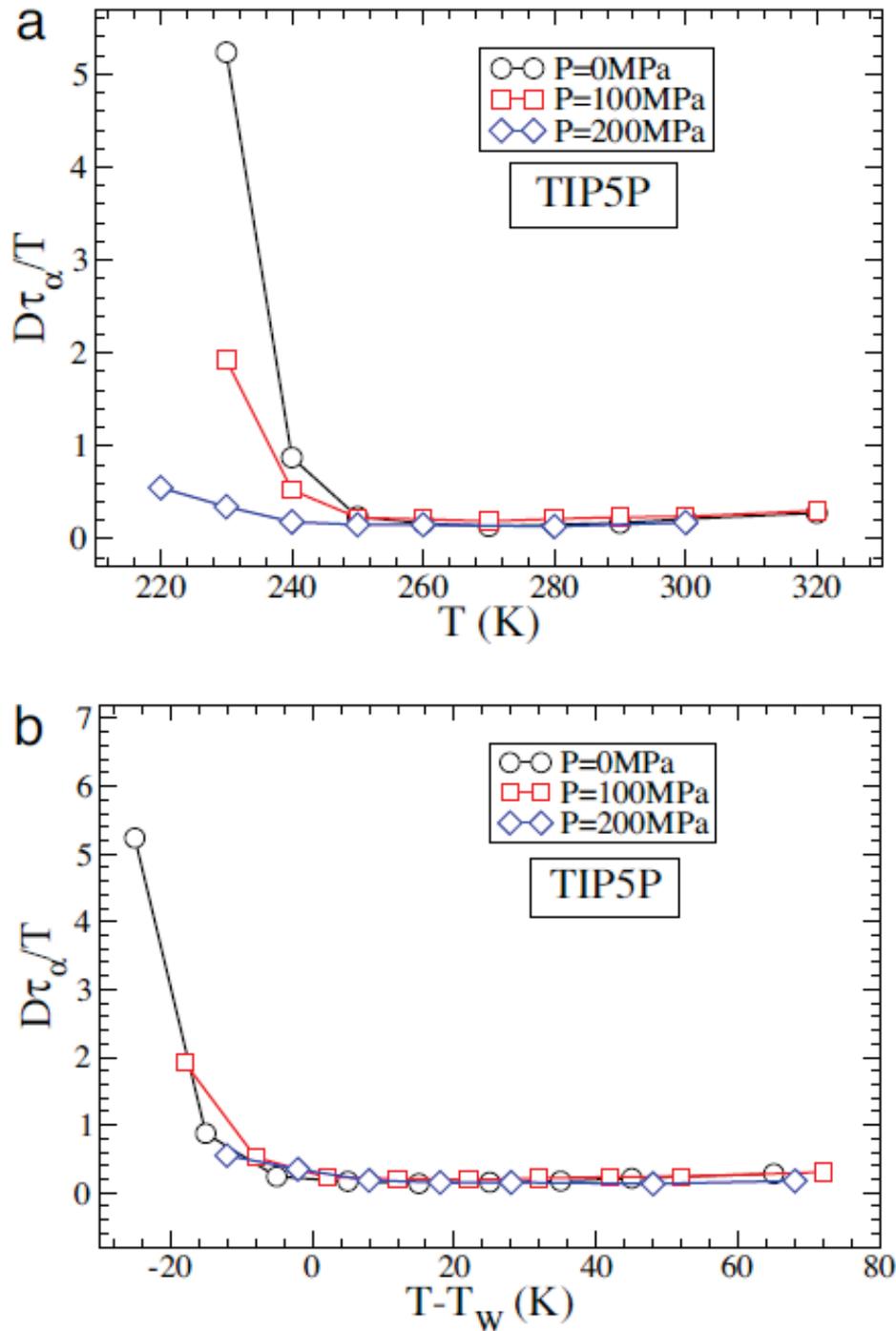


FIGURE I.12 – Violation de la relation de Stokes-Einstein dans l’eau pure simulée (TIP5P) corrélées à la traversée de la ligne de Widom [55]

cible avec l’eau permettant d’abaisser son point de fusion et pour lequel une LLT semble déjà avoir été observée [65] tant que la fraction molaire en glycérol n’excède pas 13% environ. La viscosité des solutions et la diffusion des molécules en leur sein seront mises en relation afin de déterminer l’existence d’un découplage ou non sous l’effet de la surfusion.

En outre, des mesures de viscosités seront réalisées sous pression dans l’eau pure afin de compléter les données manquantes à basse pression ( $< 150$  MPa) dans le domaine surfondu. Leur exploitation conduira de nouveau à tester la relation de Stokes-Einstein dans le domaine

surfondu et à tester l'influence de la pression. Celle-ci ayant tendance à perturber le réseau de liaisons hydrogènes dans l'eau, il sera intéressant d'en comparer les effets à ceux que peut avoir l'ajout d'un soluté en faible quantité.



## Chapitre II

# Mesures de viscosité dans des solutions diluées surfondues

La littérature fournit très peu de valeurs de viscosité dans le domaine surfondu pour des solutions eau-glycérol. La plupart des valeurs disponibles sont issues de calculs numériques [33] ou bien se situent à trop haute concentration [17] par rapport à l'approche à laquelle nous nous destinons. Comme expliqué en I.1, nous souhaitons introduire le glycérol dans l'eau afin d'étendre le domaine surfondu explorable, tout en restant proche des conditions dans lesquelles des phénomènes liés à l'hypothétique LLCPC de l'eau ont été observés et où un LLCPC du mélange eau-glycérol a été décrit [89].

Sur la figure II.1, on reporte les températures où la viscosité a été mesurée, tant dans le domaine liquide stable que dans le domaine surfondu pour les mélanges eau-glycérol. Les températures qui ont pu être explorées dans le cadre de nos travaux sont également indiquées.

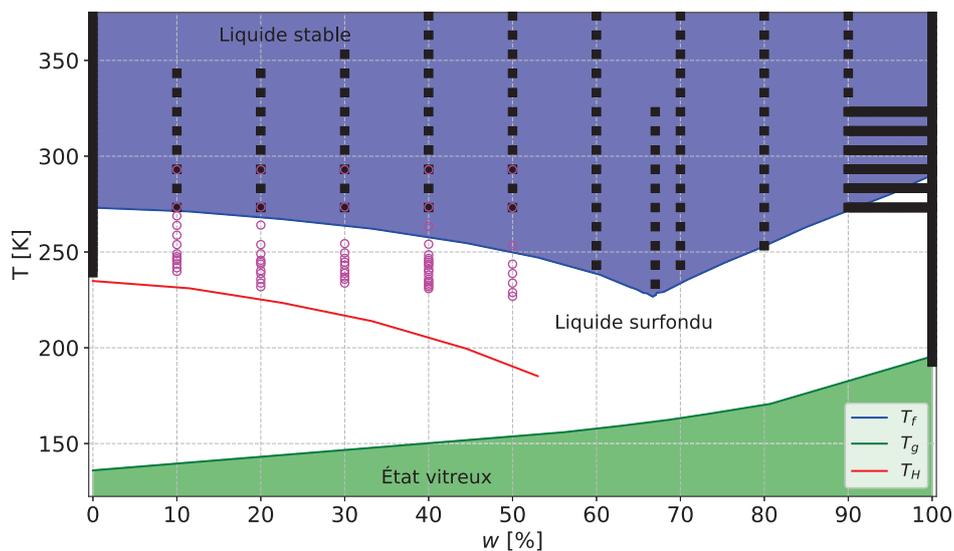


FIGURE II.1 – Diagramme de phases désordonnées du mélange binaire eau-glycérol, indiquant les températures auxquelles la viscosité a été mesurée. ■ : littérature ([81],[33]); ○ : ce travail.

Afin de mesurer la viscosité des solutions eau-glycérol surfondues, on met à profit les propriétés du mouvement brownien de colloïdes introduits dans les-dites solutions. Cette approche a été développée au cours de la thèse d'AMINE DEHAOUI [21] afin d'étudier la vis-

cosité de l'eau pure surfondue [22]. On reprend ici le dispositif et les méthodes employées. Le montage est décrit en II.1.1, les particules browniennes en II.1.3, la méthode de Microscopie Dynamique Différentielle (DDM) en II.2. Les résultats obtenus sont présentés et discutés en II.3.

## II.1 Dispositif et matériaux

### II.1.1 Platines de contrôle en température

#### Montage à refroidissement à azote

Le principe de l'expérience permettant de mesurer la viscosité d'une suspension colloïdale est le suivant : on observe le mouvement de particules soumises au mouvement brownien pour mesurer leur coefficient de diffusion. Cette technique porte le nom de Microscopie Dynamique Différentielle (DDM). Son principe et sa mise en oeuvre seront présentés plus loin, on donne donc ici l'idée générale de l'installation du montage.

Une suspension colloïdale est contenue dans un capillaire de section rectangulaire (Vitro-tube,  $200\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ ) et scellé à ses extrémités avec de la cire (Capillary Wax, Hampton Research, HR4-238) ainsi que de la colle époxy (EA 3430 LOC-TITE, Henkel) afin d'éviter des mouvements convectifs au sein du capillaire et un changement de concentration en glycérol au cours du temps. En effet, si les extrémités du capillaire sont laissées à l'air libre une partie de l'eau peut s'évaporer, ce qui causerait une modification locale de la concentration en glycérol. Ce gradient de concentration engendrerait alors un mouvement des composants de la solution pour homogénéiser la concentration en tout point au sein du capillaire. Outre le fait que la concentration en glycérol ne resterait pas constante au cours des expériences, il est également possible que le mouvement brownien des colloïdes soit affecté par le mouvement de réponse des molécules au gradient de concentration (loi de Fick).

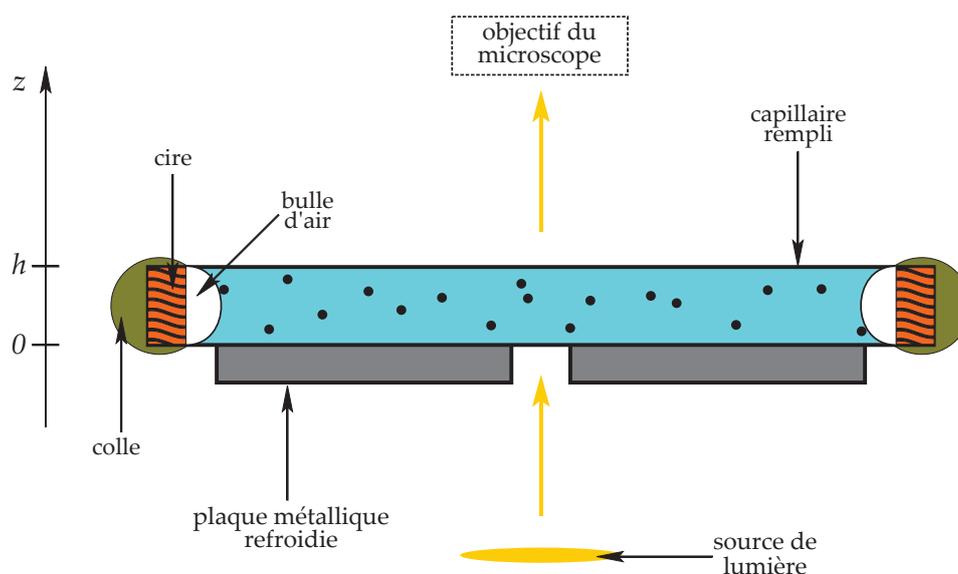


FIGURE II.2 – Vue en coupe longitudinale d'un capillaire contenant la suspension colloïdale.

Une fois rempli, les extrémités du capillaire sont plongées successivement dans la cire liquide puis dans la colle époxy. On laisse cette dernière sécher environ cinq minutes avant de manipuler le capillaire de nouveau. Il est important de laisser une bulle d'air à l'extrémité

du capillaire lors de son remplissage et avant de procéder à son scellage. La diminution de température dans les expériences peut entraîner une variation de volume de la solution. Si le capillaire est complètement rempli et qu'une dilatation se produit, ceci résultera en une augmentation de pression. Les expériences devant ici se produire à pression atmosphérique, ce n'est pas souhaitable. Le capillaire est ensuite placé sur une surface métallique (voir figure II.2) au sein d'une enceinte thermostatée (Linkam CAP500) (voir figure II.3). Cette dernière est dotée d'un contrôleur de température agissant par le biais d'une résistance chauffante et de vapeurs froides d'azote. Le contrôleur est doté d'une interface qui permet de contrôler la température de consigne et la vitesse à laquelle elle doit être atteinte. Étant donné que l'azote liquide est utilisé pour produire les vapeurs froides, on peut théoriquement descendre en température jusqu'à 77 K, ce qui est plus que suffisant dans le cadre de nos expériences. L'enceinte thermostatée est placée sous un microscope (Zeiss Axioscope) et l'observation du capillaire se fait avec un objectif dont le grossissement est  $\times 50$  (Mitutoyo, Plan Apo, A.N. 0.55). La mise au point est faite sur le capillaire mais elle n'a pas besoin d'être précise (voir section II.2). La lumière émanant de la source du microscope (voir figure II.2) traverse l'ouverture dans la plaque métallique réfrigérée puis le capillaire contenant les colloïdes en suspension. Ces derniers diffusent la lumière vers l'objectif du microscope équipé d'une caméra qui permettra l'enregistrement d'images successives.

La suspension colloïdale est un mélange eau-glycérol dans lequel ont été introduites des billes en polystyrène (Duke Scientific) dont le diamètre est connu avec une précision d'environ 3%. Les particules utilisées ont pour diamètre  $(350 \pm 6)$  nm ou  $(203 \pm 5)$  nm. L'utilisation d'une taille ou l'autre repose sur des critères qui seront exposés plus loin (II.2.7). Ces particules sont assez petites pour être soumises au mouvement brownien et assez grandes pour diffuser la lumière.

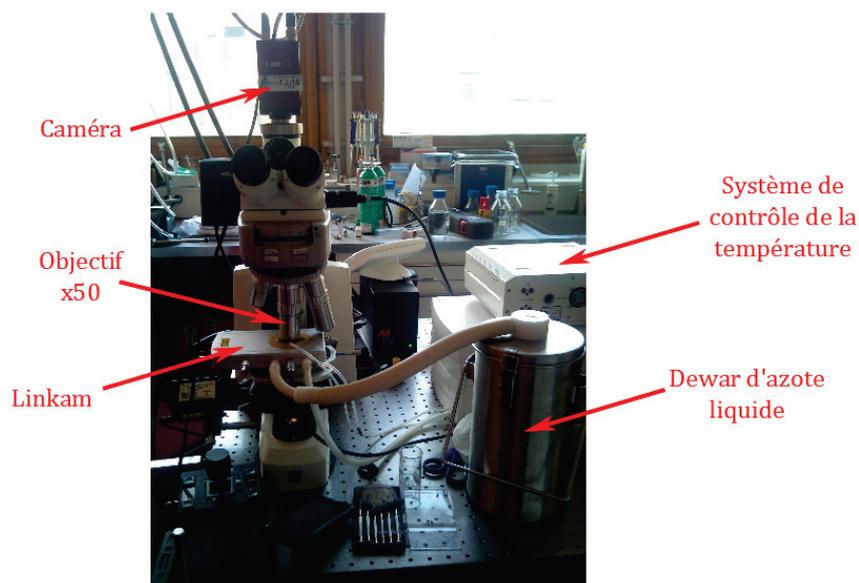


FIGURE II.3 – Vue d'ensemble du montage

### Montage à refroidissement par module Peltier

Le montage précédemment décrit connaît une variante pour le système de refroidissement. Cette variante fut utilisée pour les concentration  $w \leq 30\%$  tandis que le montage à refroidisse-

ment par azote l'était pour  $w \geq 30\%$ . La concentration  $w = 30\%$ , commune aux deux montages, a permis de vérifier la compatibilité des résultats.

Une autre Linkam (LTS 120) est utilisée. La plaque métallique sur laquelle repose le système est dans ce cas refroidie par un module Peltier. La Linkam s'intègre au microscope comme dans la figure II.3, mais il n'y a plus le Dewar d'azote liquide. Le système de contrôle de la température est doté d'une interface qui permet de gérer la température de consigne et le rythme auquel elle est atteinte. La température minimale pouvant être maintenue dans l'enceinte est alors de 233 K.

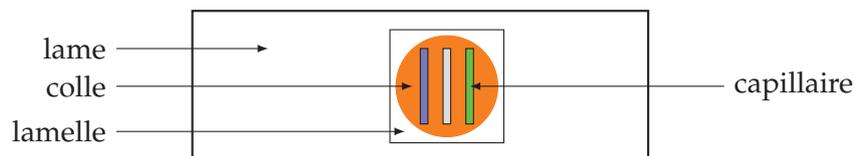


FIGURE II.4 – Représentation schématique de la lame de microscope incluse dans le montage dans sa variante « refroidissement Peltier »

Cette Linkam est conçue pour accueillir en son sein une lame de microscope, posée sur la plaque de refroidissement. Sur la lame (voir figure II.4), on dépose trois capillaires dont les contenus respectifs sont :

- eau pure
- solution colloïdale
- 1-dodécène

L'eau pure et le 1-dodécène servent de référence interne pour la calibration en température, comme ce sera expliqué au paragraphe II.1.2. Une fois les capillaires remplis, ils sont scellés à la cire et déposés sur la lame. Puis, une goutte colle époxy (EA 3430 LOC-TITE, Henkel) de quelques millimètres de rayon est déposée sur une lamelle propre. On fait ensuite entrer en contact la lamelle avec la lame, la colle baignant alors les capillaires et assurant un contact thermique uniforme entre eux. Il est possible de déposer plusieurs capillaires contenant une solution pour laquelle on souhaite mesurer la viscosité, au lieu d'un seul comme indiqué sur le schéma, afin de réaliser plusieurs expériences sur la même lame.

## II.1.2 Calibration en température

La représentation schématique de l'expérience (voir figures II.2 et II.4) permet d'amener un problème particulièrement important dans le cadre des mesures. Le capillaire est posé sur une surface métallique refroidie, ce qui signifie que la température doit diffuser depuis le métal jusqu'à l'intérieur du capillaire, jusqu'à ce qu'elle y soit stable. Le temps associé au phénomène est de l'ordre de quelques minutes et il suffit donc d'attendre avant de réaliser la mesure. Cependant, rien ne garantit que la température à l'intérieur du capillaire soit la même que celle du métal ou celle qui est indiquée par le contrôleur de la Linkam ; on ne peut exclure la possibilité d'un gradient thermique, même une fois le régime permanent établi. Afin de déterminer la température réelle à l'intérieur du capillaire, on procède à une calibration dont les étapes sont les suivantes :

1. Mesurer la température de fusion réelle de substances chimiques pures.
2. Mesurer la température à laquelle la fusion se produit lorsque la substance se trouve dans le capillaire, dans le montage (figure II.2).

3. Comparer les températures et établir le lien entre elles afin de déduire systématiquement la température réelle ( $T_{\mathbb{R}}$ ) de la température affichée par la Linkam ( $T_L$ ).

Les substances chimiques qui servent à la calibration sont : l'octane, l'undécane, le dodécane, l'eau, le tétradécane et l'hexadécane.

### Mesure des températures de fusion

La mesure *in situ* de la température de fusion des alcanes choisis précédemment est faite avec une sonde thermométrique constituée d'une résistance de platine, qu'on dénommera par la suite Pt100. La résistance de cette sonde est liée à la température par la relation :

$$R = R_0 + A(T - T_0) + B(T - T_0)^2 \quad (\text{II.1}) \quad \left\{ \begin{array}{l} R_0 = (99.9954 \pm 0.0002) \, \Omega \\ A = 3.9083 \cdot 10^{-3} \, \Omega \cdot \text{K}^{-1} \\ B = -5.775 \cdot 10^{-7} \, \Omega \cdot \text{K}^{-2} \\ T_0 = 273.15 \, \text{K} \end{array} \right.$$

L'incertitude sur les coefficients  $A$  et  $B$  est considérée comme négligeable par rapport aux autres.

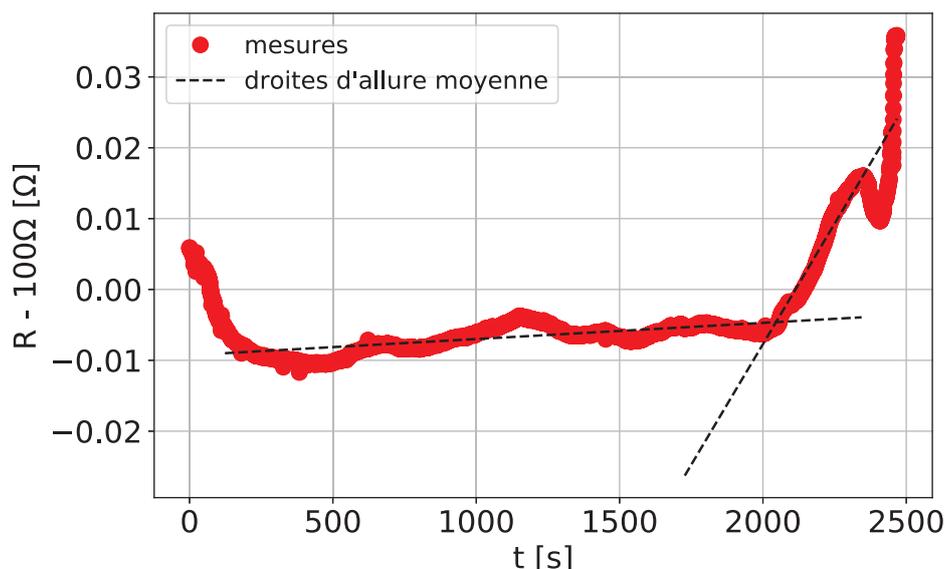


FIGURE II.5 –  $R(t)$  pendant la fusion d'un bain eau-glace

La valeur de  $R_0$  quant à elle a été mesurée de la façon suivante : dans un bain d'eau et de glace laissé à température ambiante, on plonge la sonde Pt100 branchée à un multimètre de précision. Pendant plusieurs dizaines de minutes le multimètre fait l'acquisition de la résistance de la sonde (voir figure II.5) par le biais d'un montage dit « quatre fils » qui permet de mesurer la résistance de la Pt100 en s'affranchissant de celle des fils la reliant au multimètre. Entre  $t = 0$  s et  $t = 10^2$  s, la résistance (et donc la température) de la sonde décroît jusqu'à ce qu'elle soit en équilibre thermique avec la glace fondante. Puis entre  $t = 10^2$  s et  $t = 2 \cdot 10^3$  s, la résistance connaît un palier qui correspond à celui de la température lors d'une transition de phase. Son apparente irrégularité sur la figure est partiellement due aux plus petites fluctuations que l'appareil peut reconnaître et au grand nombre de points pris. La différence entre les

Les pentes sur le graphe montre sans équivoque l'intervalle de temps durant lequel la transition de phase solide-liquide se produit. Lorsque le palier correspondant à la transition se termine, la résistance (et donc la température) augmente de nouveau rapidement à partir de  $t = 2 \cdot 10^3$  s, indiquant le réchauffement du liquide. On considère que la température de fusion correspond au lieu de la transition entre le palier et la rampe. En réalisant un ajustement linéaire pour le palier et la rampe, la résistance à l'intersection entre les deux est considérée comme la meilleure estimation de  $R_0$  à la température  $T_0$  qui représente le point de fusion de la glace à pression atmosphérique. Les incertitudes issues de chaque ajustement ont été prises en compte pour estimer  $R_0$ , qui finalement se voit affecté d'une précision tout à fait satisfaisante. De plus, cette valeur est très proche de la valeur qu'on attend habituellement pour une sonde Pt100, qui est de  $100 \Omega$  à  $T_0$ . *In fine*, c'est bien la valeur  $R_0 = (99.9954 \pm 0.0002) \Omega$  qui est utilisée lorsque l'on déduit la température à partir de la relation II.1.

Une fois la valeur de  $R_0$  déterminée, la sonde Pt100 peut être utilisée pour mesurer la température de fusion de différentes substances. Pour ce faire, on introduit le composé dans une seringue en plastique dont l'extrémité a été préalablement fondue à la flamme (voir schéma du montage figure II.6). La seringue est plongée dans un bain thermostaté (Julabo, modèle FP89-HL) contenant une huile pouvant être refroidie jusqu'à 193 K. La résistance de platine Pt100 branchée à un multimètre de précision (Textronic) est immergée dans le liquide contenu dans la seringue.

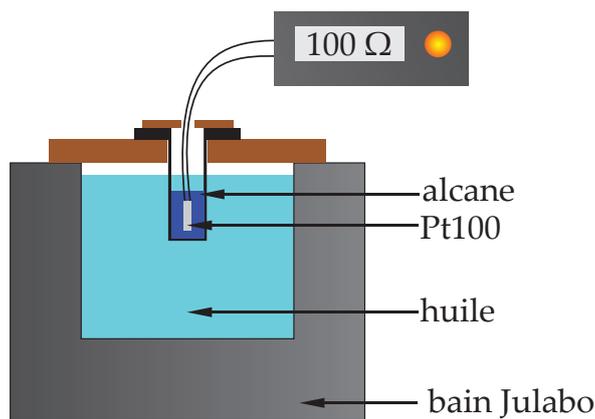


FIGURE II.6 – Schéma du montage de mesure de température de fusion

Pour un produit de température de fusion  $T_f$  (indiquée par le fournisseur), on impose une rampe de température descendante jusqu'à atteindre une température d'environ 30 K inférieure à  $T_f$  afin de déclencher la cristallisation. Une fois cette température atteinte, on impose une rampe montante ciblant une température supérieure d'environ 5 K à  $T_f$ , déclenchant l'acquisition du multimètre de précision quelques kelvins avant d'atteindre  $T_f$ . Durant l'acquisition, la résistance est affichée et on distingue facilement le palier de valeurs correspondant à la fusion de la substance. On arrête l'acquisition une fois la rampe terminée. Pour chaque produit, cette procédure d'acquisition est répétée trois fois. On détaille ci-après la méthode employée en se basant sur l'exemple du tétradécane.

Sur la figure II.7 sont représentés les points expérimentaux relevés pour la fusion du tétradécane. La figure II.7a représente la résistance en fonction du numéro du point relevé. Les points étant relevés à intervalles réguliers (période d'acquisition de 0.25 s environ), la représentation est analogue à une représentation temporelle. Lorsque le palier est identifié, on trace

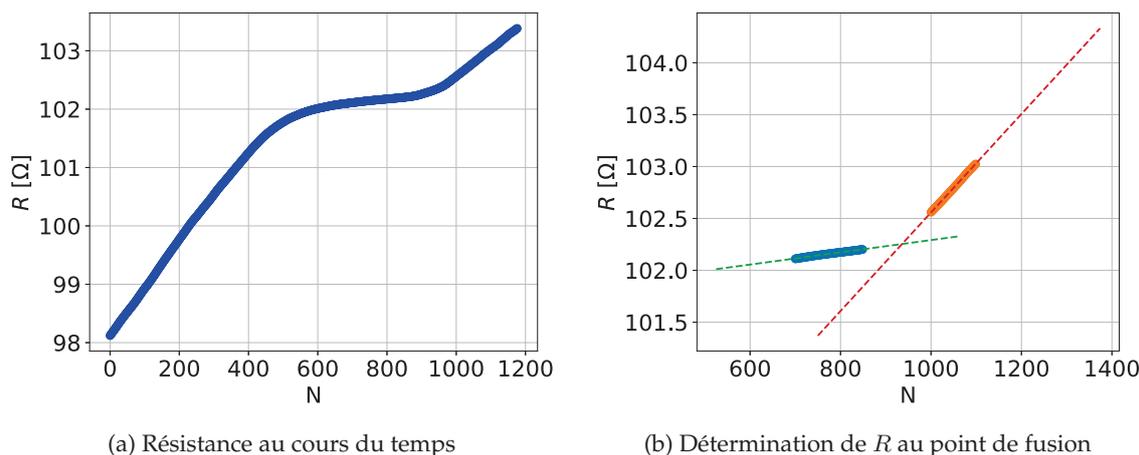


FIGURE II.7 – Mesure de la résistance au point de fusion du tétradécane.

une droite qui s'ajuste à son allure. On fait de même pour la rampe qui succède au palier. L'intersection entre les deux droites (voir figure II.7b) fournit la résistance au point de fusion. En utilisant la relation II.1, on déduit alors la température de fusion de la substance.

### Mesure des températures de fusion apparentes

Pour mesurer la température de fusion apparente ( $T_L$ ) au sein du montage, on remplit un capillaire avec une substance dont la température de fusion réelle ( $T_f$ ) a été mesurée comme indiqué dans le paragraphe précédent. Le capillaire est scellé avec de la cire et de la colle afin de prévenir des mouvements de convection et d'isoler le composé. Il est ensuite déposé sur la plaque métallique au sein de l'enceinte thermostatée qui est refermée. On commande avec le contrôleur une température bien inférieure à  $T_f$  (d'environ 25 K) selon une rampe d'environ  $-30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . L'observation au sein du capillaire se fait directement au microscope en utilisant un objectif (Mitutoyo) de grossissement  $\times 100$ . Une fois la solidification de l'échantillon constatée, on remonte la température jusqu'à être proche<sup>1</sup> de la température de fusion apparente. La phase solide commence alors à coexister avec la phase liquide. La température de fusion est alors prise comme la première température pour laquelle les cristaux ne parviennent plus à croître. Le processus de détermination de sa valeur est une succession d'essais-erreurs dont la représentation schématique est donné en figure II.8. On monte de 0.2 K la température de sorte que la phase solide commence à disparaître, puis on la diminue de 0.1 K pour voir si les cristaux peuvent persister. Si c'est le cas, la température de fusion est supérieure à celle atteinte et il faut recommencer ce processus. Dans le cas contraire, on note la température de disparition comme étant  $T_L$ . Le contrôleur de la Linkam permet des pas de température de 0.1 K. La température de fusion est systématiquement déterminée trois fois de cette manière, et l'estimateur  $T_L$  est la moyenne de ces trois mesures. L'incertitude  $u_{T_L} = 0.05 \text{ K}$  correspond à la stabilité en température assurée par la Linkam.

### Correspondance entre affichage Linkam et température *intra* capillaire

L'ensemble des résultats obtenus pour tous les composés choisis est répertorié dans le tableau II.1. On suppose que la relation entre la température réelle et la température est de nature

1. On fait une première remontée qui dépasse le point de fusion afin d'avoir une estimation grossière de  $T_L$ .

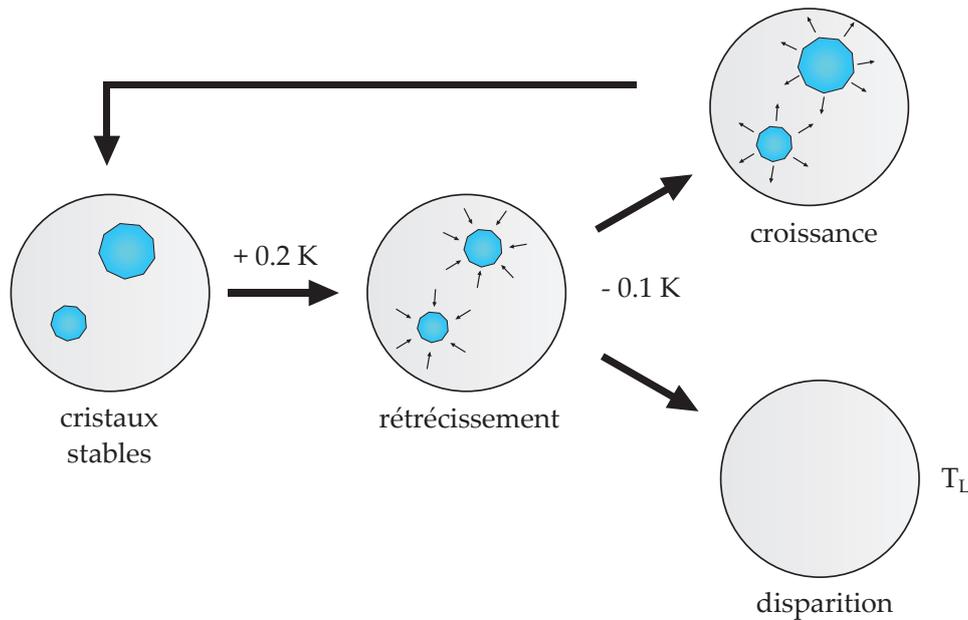


FIGURE II.8 – Séquence de détermination de la température de fusion

TABLEAU II.1 – Température de fusion ( $T_f$ ) et température de fusion apparente ( $T_L$ ) pour différentes espèces chimiques

Espèce chimique	$T_f$ [K]	$T_L$ [K]
Octane	$217.52 \pm 0.16$	$215.35 \pm 0.05$
Undécane	$247.82 \pm 0.13$	$246.58 \pm 0.05$
Dodécane	$264.00 \pm 0.03$	$262.95 \pm 0.05$
Eau	273.15	$273.05 \pm 0.05$
Tétradécane	$278.917 \pm 0.017$	$278.65 \pm 0.05$
Hexadécane	$291.24 \pm 0.06$	$291.02 \pm 0.05$

affine. L'hypothèse se révèle excellente, comme le montre la figure II.9, où l'abscisse  $\theta_L$  est la température réduite définie par :

$$\theta_L = \frac{T_L - \min(T_L)}{\max(T_L) - \min(T_L)} \quad (\text{II.2})$$

Cette grandeur permet de limiter l'ajustement linéaire au domaine de température qui nous intéresse. Différentes sources d'incertitude contribuent à l'incertitude finale sur la valeur de la température réelle ( $u_T$ ) :

- la stabilité en température de la Linkam ( $u_{T_L} = 0.05$  K);
- l'incertitude provenant de l'ajustement linéaire entre  $\theta_L$  et  $T_f$ .

On réalise un premier ajustement linéaire entre  $\theta_L$  et  $T_f$  en tenant compte des incertitudes sur  $T_f$ . Puis, par propagation d'incertitudes, on propage celle sur la valeur de  $\theta_L^2$  afin de déterminer l'incertitude globale  $u_T$  sur la valeur de  $T_f$ . On trouve  $u_T \simeq 0.2$  K. L'incertitude est d'autant

2. Cette incertitude tient elle-même compte de celle sur  $T_L$ , son minimum et son maximum.

plus faible que la température augmente, mais le fait que l'on garde un chiffre significatif pour la valeur de  $u_T$  masque cette dépendance. La valeur  $u_T = 0.2$  K est un majorant de l'incertitude globale sur  $T_f$ . Enfin, à partir de cette incertitude globale, on peut réaliser un nouvel ajustement linéaire entre  $\theta_L$  et  $T_f$ , pour lequel la répartition et la valeur des résidus  $\varepsilon_T$  (voir figure II.9) montrent qu'il est approprié pour décrire la tendance des points de mesure.

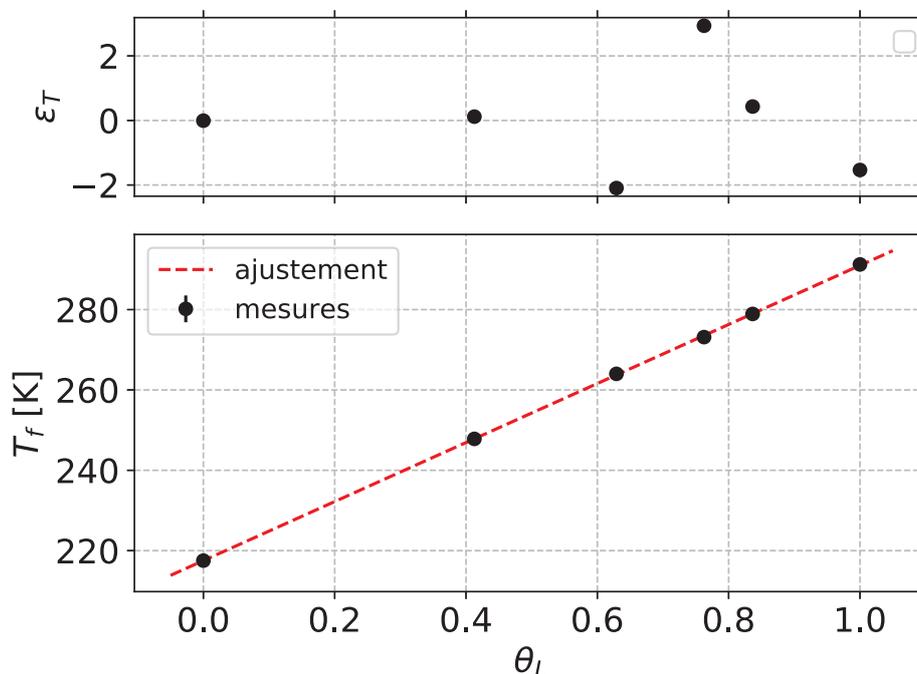


FIGURE II.9 – En haut : résidus entre les points de mesure et l'ajustement linéaire final. En bas : température de fusion réelle en fonction de la température (réduite) affichée par le contrôleur Linkam.

Il a été vérifié que cette calibration était indépendante de la manipulation en vérifiant la température de fusion apparente de deux espèces chimiques (eau et 1-dodécène) dans le montage au cours de nombreuses manipulations et à différentes époques de l'année. Leurs températures de fusion étaient suffisamment éloignées l'une de l'autre pour couvrir l'essentiel de la gamme de température explorée lors des expériences.

### II.1.3 Les solutions colloïdales

#### Purification de la solution commerciale

La suspension colloïdale commerciale utilisée contient des billes en polystyrène (Duke Scientific), dont le diamètre est précisé par le constructeur. Le choix du diamètre se fait selon l'expérience menée, selon des conditions discutées plus loin (section II.2.7). Ces billes sont présentes en concentration suffisamment basse pour que les interactions entre elles soient négligées. Cependant, la présence de surfactant dans la solution, pour assurer la stabilité de celle-ci dans le temps, peut constituer une gêne pour nos expériences. Il est souhaitable que la solution ne contienne que des produits purs (l'eau et le glycérol). Afin de purifier la solution avant son utilisation, on a recours à la centrifugation. On utilise une centrifugeuse qui permet d'imposer une accélération de pesanteur effective jusqu'à  $6500g$  (où  $g$  désigne l'accélération de pesanteur terrestre). La théorie de la sédimentation permet de calculer la vitesse de sédimentation lorsque

le régime permanent est établi :

$$v = \frac{2r^2 g_e \Delta\rho}{9\eta} \quad (\text{II.3})$$

$r$ : rayon de la bille
$g_e$ : accélération effective
$\Delta\rho$ : différence de densité entre le colloïde et le fluide
$\eta$ : viscosité

Le temps  $\Delta t$  nécessaire à la sédimentation est alors proportionnel à la distance que les particules doivent parcourir. On fait le calcul pour l'eau pure subissant une accélération de  $6000g$  ( $g$  étant l'accélération de la pesanteur terrestre) dans un tube de centrifugation de 10 cm de haut :

$$\Delta t = 1 \text{ h } 20 \text{ min}$$

Expérimentalement on constate qu'il suffit d'un temps bien moindre (typiquement 40 min suffisent dans le cas traité ici) pour qu'à l'œil nu on constate que les particules sont majoritairement localisées au fond du tube. Ces calculs sont donc de bons indicateurs du temps pendant lequel doit se faire la centrifugation, tout en gardant à l'esprit que le résultat semble surestimer le temps pratique suffisant en réalité. Dans la pratique, deux centrifugations sont opérées, à l'issue desquelles le liquide surnageant est prélevé et éliminé de la solution. Entre les deux centrifugations, on disperse les colloïdes de nouveau en introduisant de l'eau pure. À l'issue de la seconde purge post-centrifugation, les colloïdes demeurant au fond du tube sont alors considérés comme débarrassés des surfactants contenus dans la suspension commerciale.

### Protocole de fabrication des solutions

Les suspensions colloïdales sont préparées avec de l'eau ultra-pure (Direct-Q3 UV ; Millipore), de résistivité  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , qu'on désignera par la suite par « eau pure ». On utilise également du glycérol (Acros Organic, glycerol 99.6%, ACS reagent) et une suspension commerciale de colloïdes (Duke Scientific). Le protocole générique de fabrication d'une suspension colloïdale est le suivant :

1. Introduire quelques gouttes (3 à 7) de suspension colloïdale commerciale (Duke Scientific) dans un tube adapté à la centrifugation. Cela correspond à un volume d'environ  $0.5 \text{ cm}^3$ .
2. Introduire de l'eau pure (entre  $5 \text{ cm}^3$  et  $10 \text{ cm}^3$ ) et préparer un autre tube contenant le même volume d'eau pure uniquement.
3. Placer les deux tubes dans la centrifugeuse. L'accélération effectivement subie est de  $6.3 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ , pendant une durée qui varie selon la taille des billes (équation II.3).
4. Après centrifugation, éliminer le surnageant avec une pipette propre.
5. Remettre de l'eau pure puis répéter la centrifugation et l'élimination une fois.
6. Peser une masse  $m_{\text{gly}}$  de glycérol dans un bécher avec une balance de précision.
7. Introduire la suspension colloïdale purifiée. On peut faciliter le transvasement des colloïdes en remettant un peu (quelques  $\text{cm}^3$ ) d'eau (pure) dans le tube de centrifugation.
8. Compléter avec de l'eau pure jusqu'à atteindre une masse totale  $m$  telle que la solution ait le titre massique  $w = \frac{m_{\text{gly}}}{m}$  voulu.

Ce protocole de fabrication est tel que lorsque l'on souhaite parvenir à un titre  $w$  donné, la plus grosse source d'imprécision provient de l'ajout final d'eau pure qui se fait au goutte à goutte.

Expérimentalement, on observe généralement que la masse d'une goutte d'eau est d'environ 30 mg. Le volume de solution préparé étant compris entre 10 cm<sup>3</sup> et 20 cm<sup>3</sup>. Pour un titre  $w$  en glycérol donné, sa variabilité d'une solution à l'autre est estimée à  $\delta w \simeq 0.1\%$ . Cette méthode est considérée comme d'une précision raisonnable pour les mesures de viscosité, les résultats d'une expérience à une autre s'étant toujours montrés compatibles.

### Vérification de la concentration et de la pureté

Pour vérifier la concentration une fois la solution fabriquée, les méthodes de densimétrie et de réfractométrie ont été envisagées. En effet, la densité et l'indice de réfraction des solutions eau-glycérol sont connues avec précision. La densimétrie n'a pas été retenue pour plusieurs raisons :

- la viscosité augmente rapidement avec la concentration et rend le densimètre difficile à nettoyer ;
- lors du nettoyage, il n'y a pas de véritable garantie que les colloïdes seront tous évacués du densimètre.

La réfractométrie a donc été choisie. L'indice optique des suspensions colloïdales sont mesurées avec un réfractomètre ATR-L (Schmidt-Haensch) doté d'une unité de contrôle de température Peltier. L'indice optique  $y$  est mesuré pour différentes longueurs d'ondes par réflexion totale. Il suffit d'introduire une goutte dans le réfractomètre pour mesurer son indice optique et le comparer à une valeur attendue pour la concentration correspondante.

Cette méthode est adaptée au titrage des suspensions si la présence des colloïdes ne change pas l'indice optique de la solution (eau-glycérol sans colloïdes). Pour vérifier cela, plusieurs dilutions de la suspension commerciale dans l'eau pure ont été effectuées. Les dilutions sont effectuées en utilisant pipettes (5 cm<sup>3</sup> et 10 cm<sup>3</sup>) et fioles jaugées (50 cm<sup>3</sup>, 100 cm<sup>3</sup>, 250 cm<sup>3</sup>). Elles sont donc d'une précision convenable. Les résultats sont consignés dans le tableau II.2.

TABLEAU II.2 – Indice optique de la suspension colloïdale en fonction du facteur de dilution.

Facteur de dilution	Indice optique
0	1.33607
50	1.33304
100	1.33301
250	1.33300
500	1.33299
1000	1.33299
$\infty$	1.33299

La température lors des mesures est de  $(20.00 \pm 0.01)$  °C et l'indice optique est calculé pour la radiation de longueur d'onde 589.3 nm. L'incertitude sur les valeurs de l'indice optique est

d'environ  $u_n = 4 \cdot 10^{-5}$ . Le facteur de dilution « infini » correspond au cas de l'eau pure. On voit que dans la limite des incertitudes, la valeur de l'indice optique de la suspension colloïdale diluée est le même que celui de l'eau pure à partir d'un facteur de dilution de l'ordre de 100. Le protocole de fabrication décrit plus haut (section II.1.3) est tel que le facteur de dilution est supérieur à 100. La vérification de la concentration par réfractométrie est donc une méthode qui ne souffre pas de la présence des colloïdes.

Concernant à présent le contrôle du titre en glycérol, les valeurs d'indices optiques sont comparées à des mesures de référence [48]. Hoyt fait remarquer que l'indice optique n'est pas linéaire avec la concentration, mais que les mesures qu'il a réalisées montrent qu'on peut décrire son comportement avec une fonction régulière. Ainsi, l'indice optique en fonction de la concentration est estimé par une expression polynomiale selon différents domaines de concentration :

$$n(w) = \begin{cases} 1.33303 + 1.124 \cdot 10^{-3}w + 6.05 \cdot 10^{-6}w^2 - 5.55 \cdot 10^{-8}w^3 & (w < 44\%) \\ 1.32359 + 0.00149w & (w > 45\%) \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

Si l'on considère une incertitude  $u_n$  sur la mesure de l'indice optique, on peut calculer, par propagation des incertitudes, l'incertitude  $u_w$  associée au titre en glycérol correspondant. On utilise comme approximation un développement de  $n(w)$  au premier ordre autour de la valeur du titre en glycérol  $w = w_x$ . L'incertitude  $u_w$  sur le titre en glycérol est alors estimée :

$$u_w \simeq \frac{u_n}{\left(\frac{dn}{dw}\right)_{w_x}} \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation est justifiée par le fait que les variations d'indices au cours des expériences sont très faibles et que les expressions II.4 font une bonne description des mesures de Hoyt et de ses prédécesseurs. Étant donné la précision dont dispose le réfractomètre, la plus petite variation de concentration observable est d'environ 0.04%.

## II.2 Microscopie dynamique différentielle (DDM)

### II.2.1 Présentation

La Microscopie Dynamique Différentielle (DDM) est une technique d'analyse optique destinée à examiner les propriétés dynamiques d'une solution [14] [30]. Lorsque des particules sont en mouvement dans un milieu (liquide par exemple), leur dynamique peut être caractérisée par le nombre d'onde ( $q$ ) de la lumière est diffusée durant ce mouvement. L'analyse de Fourier permet de mettre en relation les informations que l'on obtient dans l'espace réel (la position) et dans l'espace réciproque (le nombre d'onde); elle se trouve donc au cœur de cette technique d'analyse.

L'observation d'un grand nombre de particules simultanément permet de jouir d'une statistique confortable pour déterminer leurs propriétés dynamiques. En outre, le traitement des données est facile à mettre en oeuvre et prend un temps raisonnable : il suffit de quelques minutes pour traiter les données associées à une acquisition.

En microscopie, on fait souvent le choix de travailler en lumière blanche, mais cette configu-

ration n'est pas appropriée lorsque l'on fait des expériences impliquant de la diffusion car alors l'éclairage doit présenter une certaine cohérence temporelle. Les expériences de diffusion sont alors souvent réalisées en lumière laser qui présente un très haut degré de monochromaticité. La technique de DDM permet de concilier ces deux aspects : on travaille en lumière blanche mais on pourra obtenir des informations relatives au nombre d'onde de la lumière diffusée par les particules en recourant à l'analyse de Fourier qui va permettre d'obtenir des renseignements indépendants de la longueur d'onde diffusée. À noter que cette technique opère même pour des particules dont la taille est bien inférieure à la résolution spatiale du microscope!

### II.2.2 Mise en œuvre

Dans cette section nous nous attachons à décrire les grands principes de la DDM. Le lecteur intéressé par plus de détails pourra se reporter aux références [14] [30] qui fournissent des explications claires et de qualité.

La DDM nous a permis d'extraire des informations sur la dynamique du mouvement brownien. Les particules observées ont un diamètre inférieur au  $\mu\text{m}$ , donc plus petit que la résolution spatiale du microscope, et sont présentes en concentration suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les interactions entre elles.

Optiquement parlant, le « fond » de l'image est constant au cours du temps alors que la position spatiale des particules soumises au mouvement brownien ne cesse de changer. La soustraction entre deux images permet d'éliminer la composante constante et de ne conserver que des renseignements sur la manière dont les particules ont changé de position. L'élimination du fond fixe de l'image permet de se débarrasser des irrégularités de celle-ci.

Qualitativement, on peut expliquer le processus ainsi : lorsque deux images séparées d'un petit intervalle de temps<sup>3</sup>  $\Delta t_1$  sont soustraites l'une à l'autre, il y a peu de différence entre les deux images (voir figure II.10). Si l'on opère une soustraction entre deux images séparées de  $\Delta t_2 > \Delta t_1$ , la différence croît. Ceci révèle que les particules ont eu le temps de changer de position durant l'intervalle de temps qui s'est écoulé entre la prise des deux images. Si l'on attend une durée encore supérieure, la différence entre l'image finale et l'image initiale finit par se « stabiliser », montrant que le système a « perdu la mémoire » de ce qu'il était au départ. La position des particules n'est plus corrélée à leur point de départ. C'est une manifestation particulièrement visuelle du caractère stochastique du mouvement brownien.

Donnons à présent des critères plus quantitatifs sur le déroulement de l'expérience. Afin de caractériser les propriétés de l'image entière, on calcule la variance spatiale de la différence entre l'intensité au temps  $t$  et celle au temps  $t + \Delta t$  :

$$\sigma^2(\Delta t) = \iint |\delta I(x, y, \Delta t)|^2 dx dy \quad (\text{II.6})$$

où  $\delta I$  représente la différence d'intensité en un point  $(x, y)$  donné après un intervalle de temps  $\Delta t$  :

$$\delta I(x, y, \Delta t) = I(x, y, t + \Delta t) - I(x, y, t) \quad (\text{II.7})$$

L'intégration se fait sur toute l'image et sa valeur ne dépend donc que de  $\Delta t$  et aucunement du temps de référence  $t$  du fait des propriétés stochastiques du mouvement brownien. L'évolution de  $\sigma^2(\Delta t)$  est la suivante : puisque les images se décoorent entre elles au cours du temps, la

3. Cet intervalle est considéré comme petit devant la durée typique  $\tau$  de diffusion des particules dans le milieu.

valeur de  $\sigma^2(\Delta t)$  augmente quand  $\Delta t$  augmente et finit par atteindre une valeur stable. Cette valeur s'interprète comme le fait que l'image désormais visualisée n'a plus rien à voir avec l'image initiale : il y a perte totale de la « mémoire » du mouvement, ce qui est cohérent avec la théorie du mouvement brownien.

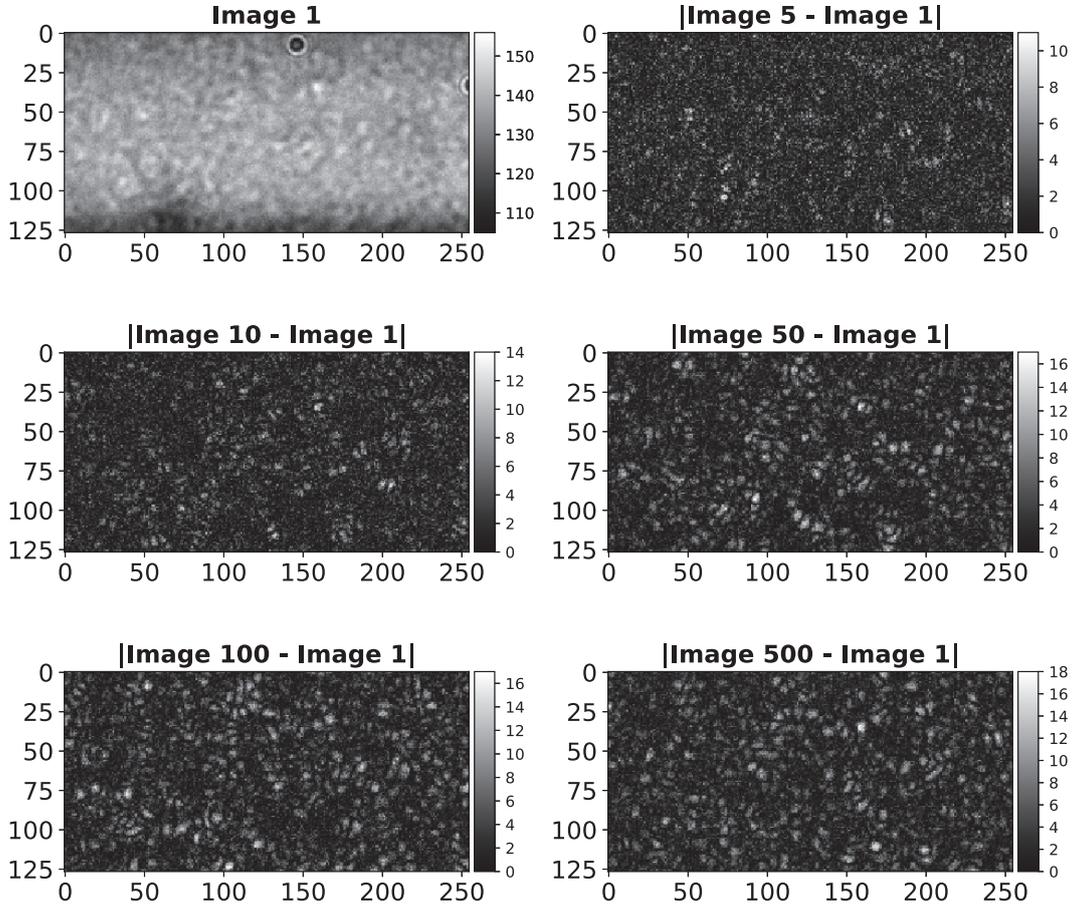


FIGURE II.10 – Processus de soustraction des images

Il est possible désormais d'obtenir des renseignements à partir de la variance spatiale. On introduit la transformée de Fourier de la différence d'intensité :

$$\mathcal{F}_{\delta I} = \iint \delta I(x, y, \Delta t) \exp(-2i\pi(u_x x + u_y y)) du_x du_y \quad (\text{II.8})$$

où  $u_x$  et  $u_y$  représentent les fréquences spatiales associées aux directions  $x$  et  $y$ . Le théorème de Plancherel-Parseval quant à lui permet de dire que :

$$\sigma^2(\Delta t) = \iint |\mathcal{F}_{\delta I}(u_x, u_y, \Delta t)|^2 du_x du_y \quad (\text{II.9})$$

que l'on interprète comme le fait que toute l'énergie contenue dans l'espace réel se retrouve aussi dans l'espace réciproque. En particulier, il est possible de connaître la contribution de chaque composante (de Fourier) du signal.

La théorie d'Abbe de formation des images avec un microscope assure que chaque composante de Fourier de l'objet, dont l'image est formée sur le microscope, est associée à un unique

angle de diffusion ( $\theta$ ) selon la relation :

$$u_{obj} = \frac{\sin(\theta(\lambda))}{\lambda} \quad (\text{II.10})$$

Cette composante  $u_{obj}$  **ne dépend pas** de la longueur d'onde. Il suffit donc d'appliquer une transformée de Fourier à la différence d'intensité et de déterminer la valeur associée à chaque vecteur d'onde, laquelle correspond à un certain angle de diffusion. Du fait de l'invariance de la situation par rotation, plutôt que de travailler avec les composantes  $u_x$  et  $u_y$  on travaille avec un unique **vecteur d'onde** et on est ramené à une unique dimension (radiale) :

$$q = 2\pi\sqrt{u_x^2 + u_y^2} \quad (\text{II.11})$$

On peut modéliser le comportement de  $\mathcal{F}_{\delta I}(q)$  de la manière suivante :

$$\mathcal{F}_{\delta I}(q, \Delta t) = A(q) \left( 1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau(q)}\right) \right) + B(q) \quad (\text{II.12})$$

Dans cette expression,  $A(q)$ ,  $B(q)$  et  $\tau(q)$  sont des paramètres associés au vecteur d'onde particulier  $q$ . En particulier,  $A(q)$  est associé à un terme de diffusion de la lumière par les particules et caractéristique des propriétés de l'objectif de microscope qui donne des conditions pour la formation des images. Le terme  $B(q)$  est un terme qui représente le bruit du système de détection, inhérent à l'utilisation de la caméra qui introduit en fait elle-même ce bruit. Il quantifie sa puissance spectrale (à un facteur 2 près).

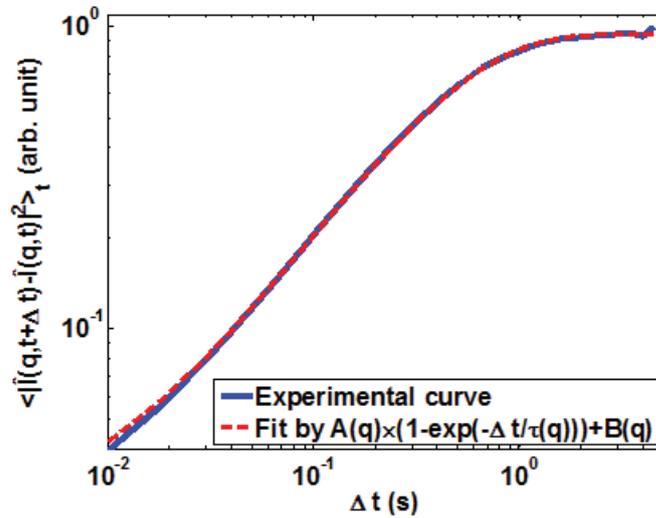


FIGURE II.11 – Ajustement de  $\mathcal{F}_{\delta I}(q, \Delta t)$  par rapport aux données expérimentales pour  $q$  donné.

À une valeur de  $q$  donnée,  $\mathcal{F}_{\delta I}(q, \Delta t)$  évolue donc selon une forme exponentielle-plateau quand  $\Delta t$  augmente et les valeurs de  $A(q)$ ,  $B(q)$  et  $\tau(q)$  sont traités comme des paramètres pour l'ajustement numérique (voir figure II.11). On peut donc extraire les valeurs de ces paramètres et en particulier celle de  $\tau(q)$  qui correspond au temps de décorrélation de la lumière diffusée associée au nombre d'onde  $q$ . Du point de vue de l'imagerie, il correspond à la durée au bout de laquelle deux images sont fortement décorrélatées entre elles pour un nombre d'onde  $q$  donné. Cela correspond également au temps pour que les particules browniennes aient parcouru un chemin assez long pour que le système ait « perdu la mémoire » de ce qu'il était initialement,

du fait des multiples mouvements aléatoires.

Le tracé de  $\tau(q)$  (voir figure II.12) montre que la dépendance est telle que  $\tau \propto q^{-2}$ . On pose :

$$\tau = \frac{1}{Dq^2} \quad (\text{II.13})$$

où  $D$  est alors identifié comme le coefficient de diffusion des particules. Sa valeur permettra d'obtenir la viscosité du fluide dans lequel les particules se meuvent, grâce à la relation de Stokes-Einstein (équation I.11).

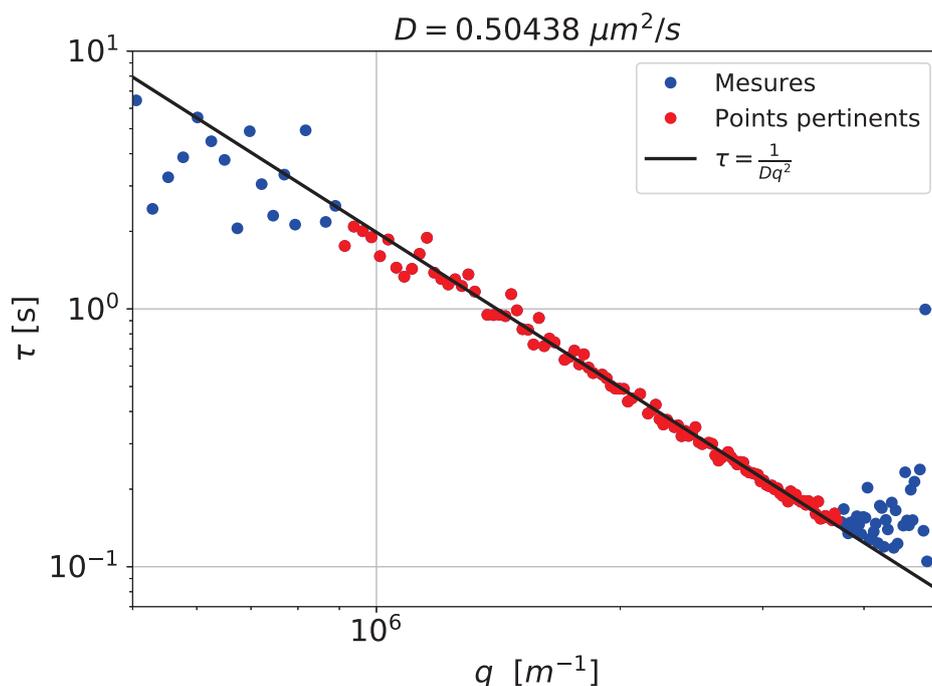


FIGURE II.12 – Temps typique de décorrélation en fonction du nombre d'onde diffusé

### II.2.3 Paramètres d'acquisition

D'un point de vue pratique, on rappelle que le contenu du capillaire est observé (figure II.3) à l'aide d'un microscope surmonté d'une caméra CCD (Prosilica GX1050,  $1024 \times 1024$  pixels; Allied Vision Technologies). Une série d'images peut ainsi être enregistrée et sauvegardée sur un ordinateur par le biais d'un code LABVIEW. Un compromis entre gérer le stockage et disposer d'une statistique suffisante conduit à prendre 500 images par acquisition.

Le code LABVIEW génère une interface graphique qui permet d'observer en direct les images prises par la caméra et de gérer les paramètres d'enregistrement, en particulier le choix du nombre d'images prises par unité de temps (FPS). Le choix d'un FPS adapté est lié à la dynamique de l'échantillon. Trop faible, l'estimation du temps de décorrélation sera imprécise car l'évolution sera trop rapide. Trop élevé, on risque de ne pas laisser passer assez de temps pour capturer l'ensemble de la décorrélation. Il est raisonnable de considérer que le FPS doit être inversement proportionnel au temps typique de diffusion (équation II.28) qui caractérise l'échelle de temps sur laquelle le phénomène se produit. On établit comme critère que le FPS

doit être tel qu'au moins trois images sont prises pendant ce temps typique. On estime alors :

$$\text{FPS} = \frac{3k_B T}{6\pi\eta a} \quad (\text{II.14})$$

Un problème survient alors : pour estimer un FPS adapté à l'échantillon, il faut une connaissance préalable de la viscosité... qui est la grandeur que l'on cherche à mesurer. Des calculs de viscosité [33], fondés sur des considérations théoriques et de la modélisation, fournissent des résultats convenables dans le domaine de température du liquide stable. On prend le parti de considérer que ses estimations de viscosité dans le domaine du liquide surfondu fournissent une bonne indication. Ce sont ces valeurs qui sont donc utilisées pour estimer le FPS à partir de l'équation II.14, toutes autres grandeurs ayant déjà été définies (équation I.11) et étant connues ou mesurées. Dans la pratique, une variation du FPS de l'ordre de 10% ne change pas le résultat de la mesure, ce qui conforte dans cette méthode d'estimation à partir de valeurs calculées théoriquement. Si le FPS n'était pas adapté à la dynamique de l'échantillon, cela se ressentirait sur la qualité de l'ajustement de la courbe  $\tau(q)$ .

Le FPS étant choisi, la caméra horodate la prise des images et génère un fichier qui répertorie les dates d'acquisition. Ce fichier est utilisé dans le traitement, ce qui est plus précis que d'utiliser la valeur de consigne du FPS.

#### II.2.4 Influence du grossissement de l'objectif

L'objectif  $\times 50$  présente un grossissement suffisant pour permettre la DDM. Cependant, une grande partie de l'image acquise est inutile pour la DDM car la zone d'intérêt (l'intérieur du capillaire) représente environ 10% de toute l'image. Il est intéressant d'essayer un grossissement supérieur ( $\times 100$ ) afin de voir si la précision est accrue lorsqu'une plus grande partie de l'image acquise est traitée.

Le matériel utilisé dans cette partie est le suivant :

- capillaires en verre borosilicaté dont la section peut être :
  - rectangulaire :  $20 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ , identiques à ceux utilisés pour les expériences eau-glycérol;
  - carrée :  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ , identiques à ceux utilisés pour les expériences sur l'eau pure à haute pression (voir chapitre V);
- eau pure;
- cire pour boucher l'extrémité du capillaire;
- suspension colloïdale; diamètre moyen :  $(350 \pm 6) \text{ nm}$

La suspension colloïdale est préparée en mélangeant quelques gouttes de solution commerciale avec environ  $10 \text{ cm}^3$  d'eau pure. Le capillaire utilisé est sectionné de sorte que sa longueur soit comprise entre 5 cm et 6 cm. Il est rempli par capillarité en le plongeant dans un prélèvement de la solution puis scellé par de la cire à ses extrémités. Dans le cas du capillaire de section carrée, un revêtement lui permettant de résister aux hautes pression gêne l'observation au microscope. Ce revêtement est donc enlevé sur une longueur d'environ 5 mm grâce à un chalumeau avant le remplissage du capillaire pour permettre l'observation au microscope. Une fois le capillaire rempli et scellé, il est déposé dans la Linkam et centré pour une observation optimale.

Une température est sélectionnée et une fois qu'elle est déclarée atteinte par le contrôleur

Linkam, on attend quelques minutes afin d'assurer la thermalisation de l'échantillon. On sélectionne ensuite une fréquence d'acquisition adaptée puis on acquiert douze vidéos de 500 images. On change la valeur du grossissement avant de reprendre douze vidéos.

Selon le grossissement et la taille du capillaire, tout ou partie des images est utilisé pour le traitement. Si un découpage est nécessaire, il est réalisé de sorte que la dimension finale de l'image soit  $2^n \times 2^p$  avec  $(n, p) \in \mathbb{N}^2$ . Les vidéos sont traitées avec le programme MATLAB qui réalise la DDM. Pour une température et un grossissement donné, on calcule la moyenne et l'écart-type des valeurs de  $D$ . La moyenne est assimilée à la meilleure estimation de la « vraie » valeur de  $D$  et l'écart-type est assimilé à l'incertitude type avec un intervalle de confiance de 68.3%. Les valeurs des coefficients de diffusion calculés à partir des mesures sont regroupées dans le tableau II.3. Y sont regroupés les températures ( $T$ ) explorées et les grossissements ( $G$ ) utilisés. Les valeurs sont affichées sous la forme « valeur moyenne  $\pm$  écart-type ».

TABLEAU II.3 – Valeurs des coefficients de diffusion (en  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) mesurés par DDM.

$T$ [K]	200 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$		50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$	
	$G = 50$	$G = 100$	$G = 50$	$G = 100$
253.15 K	$0.250 \pm 0.006$	$0.257 \pm 0.008$	$0.276 \pm 0.013$	$0.278 \pm 0.011$
273.15 K	$0.596 \pm 0.006$	$0.576 \pm 0.010$	$0.602 \pm 0.008$	$0.587 \pm 0.013$
293.15 K	$1.114 \pm 0.013$	$1.131 \pm 0.018$	$1.14 \pm 0.03$	$1.14 \pm 0.03$

L'intérêt de ces manipulations est de vérifier la compatibilité entre les valeurs des coefficients de diffusion en faisant varier un unique paramètre à chaque fois. On constate à capillaire donné que les valeurs de  $D$  sont compatibles entre elles lorsque le grossissement est changé. Dans le cas des capillaires à section carrée, moins larges que les rectangulaires, l'utilisation du grossissement  $\times 100$  était fondée sur l'espoir d'un gain en précision. En effet, lors de l'utilisation de l'objectif avec  $G = 50$ , environ 6% de l'image initialement acquise est utilisée pour l'analyse. Cependant on constate que pour cette géométrie de capillaire, la dispersion des mesures est équivalente entre les deux objectifs. Dans le cas de des capillaires à section rectangulaire, la dispersion des valeurs de  $D$  pour le grossissement  $G = 100$  est même supérieure ou égale à celle obtenue avec le grossissement  $G = 50$ . Un changement de grossissement n'affecte donc pas les résultats des expériences, mais il ne les améliore pas non plus.

Notons au passage qu'à température et grossissement égaux, le changement de section du capillaire cause une légère variation du coefficient de diffusion mesuré. Ce phénomène est dû à l'interaction des particules avec les parois du capillaire, que nous allons traiter dès à présent.

## II.2.5 Interactions entre les particules et les parois

### Formule d'Oseen

Si les particules sont trop proches des parois, il est faut prendre en compte les interactions qui se produisent. Une méthode analytique développée par Faxén et reprise par Brenner [39] permet de montrer que la force visqueuse exercée sur la particule dépend son rayon et de sa distance à la paroi. De plus, cette force est différente selon que le mouvement est dirigé dans la même direction que la paroi ou bien perpendiculairement à celle-ci. En l'occurrence, le

confinement provient de la plus petite dimension des capillaires utilisés dans les expériences. On a  $L \times \ell \times h = 5 \text{ cm} \times 200 \text{ }\mu\text{m} \times 20 \text{ }\mu\text{m}$ . C'est donc l'épaisseur ( $h$ ) du capillaire qui a la plus grande influence sur la mesure du coefficient de diffusion et nous faisons l'hypothèse que cette contribution est grande devant celle des autres parois. Il est possible de le vérifier *a posteriori* à l'aide de la relation II.17. Le schéma (figure II.13) montre alors les deux directions dans lesquelles le coefficient de diffusion est affecté. En effet, les interactions en direction des parois et le long des parois n'ont pas la même influence sur l'écoulement associé au mouvement des billes. La modification du coefficient de diffusion dépend donc de la direction dans lequel le mouvement se produit.

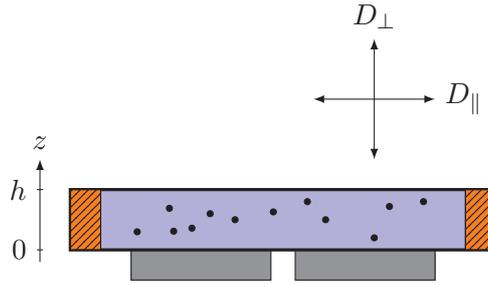


FIGURE II.13 – Schéma représentant l'influence des parois entre  $z = 0$  et  $z = h$  sur la mesure du coefficient de diffusion.

Dans le cadre des expériences réalisées, le mouvement brownien est observé parallèlement aux parois situées entre  $z = 0$  et  $z = h$ . Une hypothèse formulée par Oseen [7] propose que lorsque deux parois sont présentes, les effets produits sur les particules s'ajoutent simplement de sorte que le coefficient de diffusion apparent est donné par :

$$D_{\parallel} = D_0 \left( 1 - \frac{9a}{16} \left( \frac{1}{z} + \frac{1}{h-z} \right) \right) \quad (\text{II.15})$$

}

$D_0$  : coefficient de diffusion libre

$a$  : rayon hydrodynamique de la particule

$z$  : distance particule-paroi

$h$  : distance entre les parois

Néanmoins cette formule ne fournit une correction que pour une particule à une distance  $z$  donnée de l'une des parois. Pour prendre en compte l'effet global sur l'ensemble des particules, on fait la moyenne sur toutes les distances possibles entre la particule et les parois, considérant que leur répartition est homogène :

$$\langle D_{\parallel} \rangle = \frac{D_0}{h-2a} \int_a^{h-a} \left( 1 - \frac{9a}{16} \left( \frac{1}{z} + \frac{1}{h-z} \right) \right) dz \quad (\text{II.16})$$

Le coefficient de diffusion parallèle effectivement mesuré a alors pour expression :

$$\langle D_{\parallel} \rangle = D_0 \left( 1 - \frac{9a}{8(h-2a)} \ln \left( \frac{h}{a} - 1 \right) \right) = f_O(a, h) D_0 \quad (\text{II.17})$$

Dans la suite, on appellera cette relation la formule d'Oseen et la quantité  $f_O(a, h)$  sera désignée comme « facteur d'Oseen ».

Une série de mesures par DDM ont été réalisées afin de vérifier la validité de la formule d'Oseen (voir tableau II.4). Un capillaire de section rectangulaire ( $200 \text{ }\mu\text{m} \times 20 \text{ }\mu\text{m}$ ) a été rempli

d'une suspension colloïdale plus ou moins diluée, le diamètre des billes valant 200 nm. Plusieurs températures et facteurs de dilution ont été testés. La solution dite pure se réfère à la solution commerciale. La dilution est effectuée avec de l'eau pure.

TABLEAU II.4 – Coefficient de diffusion (en  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) mesurés par DDM et prédiction théorique.

Température	293.15 K	283.15 K	273.15 K
Solution pure	$2.09 \pm 0.03$	$1.55 \pm 0.03$	$1.11 \pm 0.03$
Dilution $\times 50$	$2.02 \pm 0.03$	$1.49 \pm 0.03$	$1.05 \pm 0.02$
Dilution $\times 100$	$2.03 \pm 0.03$	$1.52 \pm 0.03$	$1.07 \pm 0.02$
<b>Formule d'Oseen</b>	$2.05 \pm 0.05$	$1.51 \pm 0.04$	$1.07 \pm 0.04$

Les mesures réalisées pour différentes températures et différents facteurs de dilution sont compatibles avec les prédictions données par la formule d'Oseen. On conclut que le coefficient effectivement mesuré dans les expériences est proportionnel au coefficient de diffusion donné par la relation de Stokes-Einstein (relation I.11), mais que le facteur de proportionnalité ne dépend que de paramètres géométriques supposés fixes tout au long des expériences.

### Incertitude sur le facteur d'Oseen

Le facteur d'Oseen, défini par la relation II.17, est nécessairement entaché d'une incertitude puisque les valeurs de  $a$  (rayon des particules) et  $h$  (distance entre les parois) le sont elles-mêmes. L'influence de la température évaluée, car la dilatation thermique peut affecter le verre (des capillaires) et le polystyrène (dont sont constituées les particules). Pour ces deux matériaux les valeurs de certaines grandeurs, qui se révéleront pertinentes par la suite, sont indiquées dans le tableau II.5.

TABLEAU II.5 – Grandeurs thermodynamiques et mécaniques.  $\alpha$  : dilatation isobare ;  $E$  : module d'Young ;  $\nu$  : coefficient de Poisson ;  $\chi$  : compressibilité isotherme

Matériau	$\alpha [\times 10^{-6}\text{K}^{-1}]$	$E [\text{GPa}]$	$\nu$	$\chi [\text{TPa}^{-1}]$
verre	0.55	73	0.17	27
polystyrène	$70 \pm 10$	$3.3 \pm 0.1$	$0.327 \pm 0.003$	$315 \pm 11$

Dans le cadre des expériences menées, la température varie avec une amplitude  $\Delta T = 65$  K. Pour un matériau de volume  $V$  à la température  $T$  soumis à une pression  $p$ , la dilatation thermique  $\alpha$  est définie par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.18})$$

On fait l'hypothèse que la valeur de  $\alpha$  est elle-même indépendante de la température et de la pression pour le verre comme pour le polystyrène. À pression  $p_0$  donnée, on note  $V_0 = V(T_0, p_0)$  où  $T_0$  est une température de référence. Le volume  $V$  d'un matériau dépend alors de la température selon l'équation :

$$V(T, p_0) = V_0 e^{\alpha(T-T_0)} \quad (\text{II.19})$$

Cependant lors des expériences menées,  $\Delta T = T - T_0$  est tel que  $\alpha\Delta T \ll 1$  (pour le verre comme le polystyrène) et on peut alors légitimement linéariser l'expression de sorte qu'une variation de volume  $\Delta V = V - V_0$  s'écrive :

$$\Delta V = V_0\alpha\Delta T \quad (\text{II.20})$$

On déduit alors la variation maximum de rayon que peut connaître une bille de rayon  $a_0$  :

$$\Delta a_{\text{th}} = \frac{a_0\alpha\Delta T}{3} \quad (\text{II.21})$$

Le traitement de la dilatation du capillaire est un peu plus complexe. On ne considère que la dilatation des parois les plus proches (espacées de  $h$ , donc), chacune étant d'épaisseur  $\ell_0$ . Dans l'hypothèse de déformation linéaire, considérant que la paroi est assimilable à une tige de volume  $V$  et d'épaisseur  $\ell$ , la variation d'épaisseur  $\Delta\ell$  de la paroi est liée à la variation de volume  $\Delta V$  par la relation suivante :

$$\frac{\Delta\ell}{\ell_0} = \frac{1}{1-2\nu} \frac{\Delta V}{V_0} \quad (\text{II.22})$$

où  $\nu$  désigne le coefficient de Poisson du matériau (valeur donnée dans le tableau II.5). Considérant que la variation de volume de la paroi est due uniquement à une variation de température, on déduit :

$$\frac{\Delta\ell}{\ell_0} = \frac{\alpha\Delta T}{1-2\nu} \quad (\text{II.23})$$

On réalise ensuite un bilan d'incertitudes sur  $a$  et  $h$  (voir tableau II.6) afin de déterminer la prédominance de telle ou telle source d'incertitude et d'estimer l'incertitude composée de chaque grandeur, le cas échéant.

TABLEAU II.6 – Bilan d'incertitudes

Grandeur	Source d'incertitude	Type	Notation	Valeur
$a$	dispersion de taille	A	$u_{aA}$	$0.02a$
	dilatation thermique	B	$u_{aB}$	$0.002a$
	incertitude composée	-	$u_a$	$0.02a$
$h$	incertitude fournisseur	B	$u_{hB1}$	$0.1h$
	dilatation thermique	B	$u_{hB2}$	$5 \cdot 10^{-5}h$
	incertitude composée	-	$u_h$	$0.1h$

On remarque pour le rayon des billes que l'essentiel de l'incertitude sur leur valeur provient de la dispersion statistique indiquée par le fournisseur. La dilatation due à la température apporte une variation dix fois plus faible et ne contribue donc quasiment pas à l'incertitude globale sur la valeur de  $a$ . Concernant l'épaisseur de la cavité du capillaire, la contribution de la dilatation thermique apparaît également comme insignifiante par rapport à la tolérance indiquée

par le fournisseur. Les effets de la température sur  $a$  et  $h$  sont donc négligés et les principales sources d'incertitudes sur les paramètres géométriques de l'expérience DDM proviennent des incertitudes indiquées par le fournisseur.

Fort de ces estimations, il est désormais possible de calculer une incertitude ( $u_{f_O}$ ) sur le facteur d'Oseen ( $f_O$ ) par propagation des incertitudes sur  $a$  et  $h$ . Pour ce faire, on utilise la méthode de propagation par simulation Monte Carlo (voir annexe F). Selon la taille des billes ( $2a_1 = 350$  nm ;  $2a_2 = 200$  nm) et pour les capillaires rectangulaires utilisés ici, on trouve :

$$\frac{u_{f_O}}{f_O}(a_1, h) = 0.40\% \quad \frac{u_{f_O}}{f_O}(a_2, h) = 0.25\% \quad (\text{II.24})$$

## II.2.6 Obtention de la viscosité

On rappelle que la DDM permet la mesure d'un coefficient de diffusion qui ne correspond pas exactement avec celui défini par la relation I.11. Cette valeur est corrigée par un facteur (équation II.17) dont on a démontré (section II.2.5) qu'il ne dépendait que de paramètres géométriques. En particulier, il ne dépend pas de la température. Une acquisition est réalisée à  $T_0 = 293.15$  K, quelle que soit la solution étudiée. On en tire un coefficient de diffusion :

$$\langle D_{\parallel} \rangle_0 = f_O(a, h) \frac{k_B T_0}{6\pi\eta_0 a} \quad (\text{II.25})$$

où  $f_O$  désigne le facteur d'Oseen,  $a$  le rayon des particules et  $h$  la distance entre les parois du capillaire. La viscosité  $\eta_0$  à la température  $T_0$  est connue avec précision [81] pour toutes les concentrations en glycérol utilisées. Pour toute autre température  $T < T_0$  on mesure un coefficient de diffusion :

$$\langle D_{\parallel} \rangle = f_O(a, h) \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (\text{II.26})$$

En utilisant ces deux relations, on peut déduire la viscosité  $\eta$  :

$$\eta = \frac{T}{\langle D_{\parallel} \rangle} \frac{\langle D_{\parallel} \rangle_0 \eta_0}{T_0} \quad (\text{II.27})$$

On s'est ainsi affranchis des valeurs de  $f_O(a, h)$  et  $a$  dont on a montré qu'elles pouvaient être considérées comme constantes lors du changement de température, au regard des variations des autres paramètres. La mesure de viscosité ainsi réalisée est donc une mesure relative.

Lors de la mesure à  $T_0$ , on prend généralement une dizaine de vidéos afin d'avoir une statistique et une précision convenable quant à la valeur de  $D_0$ . En effet, on estime l'incertitude  $u_{D_0}$  sur  $D_0$  comme étant une incertitude de type A (voir annexe F). Pour toutes les autres températures, généralement six vidéos sont prises afin de permettre également un traitement statistique. Ce traitement est légitime si les mesures se répartissent selon une distribution gaussienne. Afin de vérifier cela, on a relevé la répartition de mesures  $(\eta_i)_i$  de viscosité par rapport à leur valeur moyenne ( $\eta$ ) au cours de plusieurs expériences indépendantes. Le résultat, représenté en figure II.14, montre que l'hypothèse de la distribution gaussienne peut raisonnablement être considérée comme valide. Les mesures ont été réalisées sur quatre capillaires différents, pour six à huit températures différentes chacun. Les billes utilisées ont un diamètre de 350 nm. Pour un capillaire donné, à température donnée, entre quatre et dix mesures de viscosité sont faites. On calcule alors la valeur moyenne et l'écart relatif des mesures par rapport

à cette valeur afin de déterminer leur répartition. Procéder ainsi permet de rassembler un plus grand nombre de valeurs que ce qu'il serait possible d'avoir lors d'une expérience unique. Au total, 182 valeurs de viscosités sont échantillonnées.

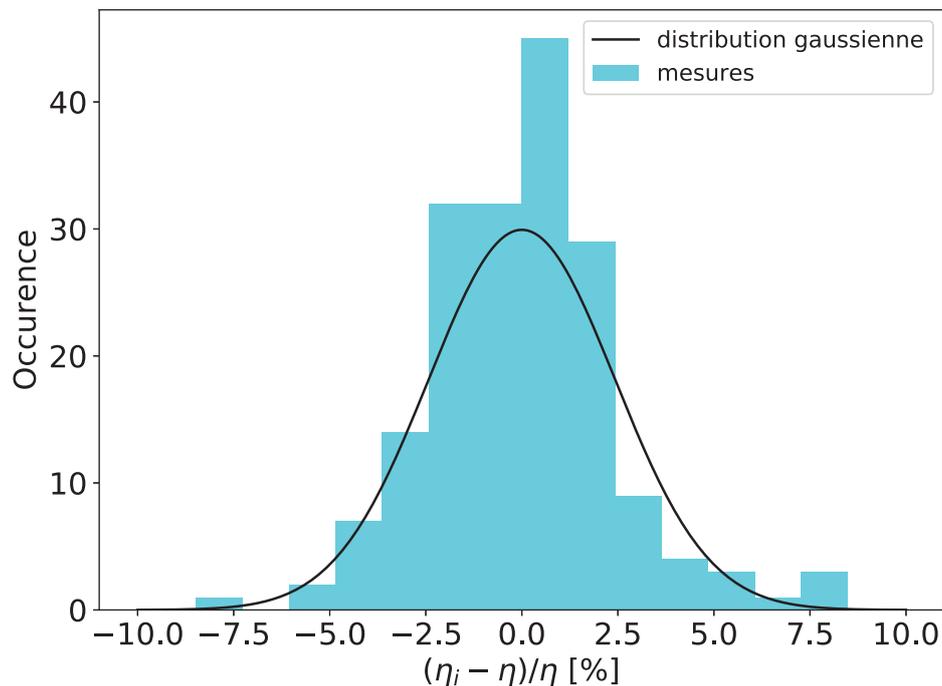


FIGURE II.14 – Distribution des mesures de viscosité autour de leur valeur moyenne.

### II.2.7 Influence de la taille des billes

Lorsque la température est basse, la viscosité des mélanges peut devenir très forte, surtout en présence du glycérol. Sur l'ensemble des expériences menées, trois ordres de grandeur de viscosité ont été explorés. Cette gamme très étendue posait un problème pour la mesure par la technique de DDM. En effet, la durée d'acquisition des images est liée à la vitesse à laquelle les particules diffusent dans la solution. Sur la base d'arguments dimensionnels, on peut définir une durée typique  $\tau$  pendant laquelle une particule de rayon  $a$  parcourt une distance égalant son propre rayon. À partir de son coefficient de diffusion  $D$  et de la relation de Stokes-Einstein, on obtient :

$$\tau = \frac{a^2}{D} \propto \frac{a^3 \eta}{T} \quad (\text{II.28})$$

Changer la taille des billes s'avère donc un moyen très efficace de faire varier la dynamique du mouvement des colloïdes. À titre d'exemple, si on compare les durées  $\tau_a$  pour des particules de diamètre  $a_1 = 350$  nm et  $a_2 = 200$  nm, on obtient toutes choses égales par ailleurs :

$$\frac{\tau_{a_1}}{\tau_{a_2}} \simeq 5$$

Une diminution de taille des particules utilisées permet d'augmenter la dynamique de la solution. En conséquence, des particules de 350 nm ont été utilisées lorsque la concentration en glycérol était inférieure ou égale à 30% en masse. Pour des concentrations supérieures, des particules de taille 200 nm ont été employées.

Il était important de vérifier que les résultats pour la viscosité ne sont pas modifiés par ce changement de taille des particules. Pour ce faire, des mesures de viscosité par DDM ont été réalisées en utilisant une taille de particules, puis l'autre lors d'une expérience réalisée dans des conditions similaires : taille de capillaire, mode de scellage, mode de préparation de la solution. La solution utilisée pour la comparaison a une concentration de 30% de glycérol en masse. Le choix de cette concentration est motivé par le fait qu'à cette concentration, les mesures par DDM deviennent particulièrement longues à basse température lorsque les particules de diamètre 350 nm sont employées.

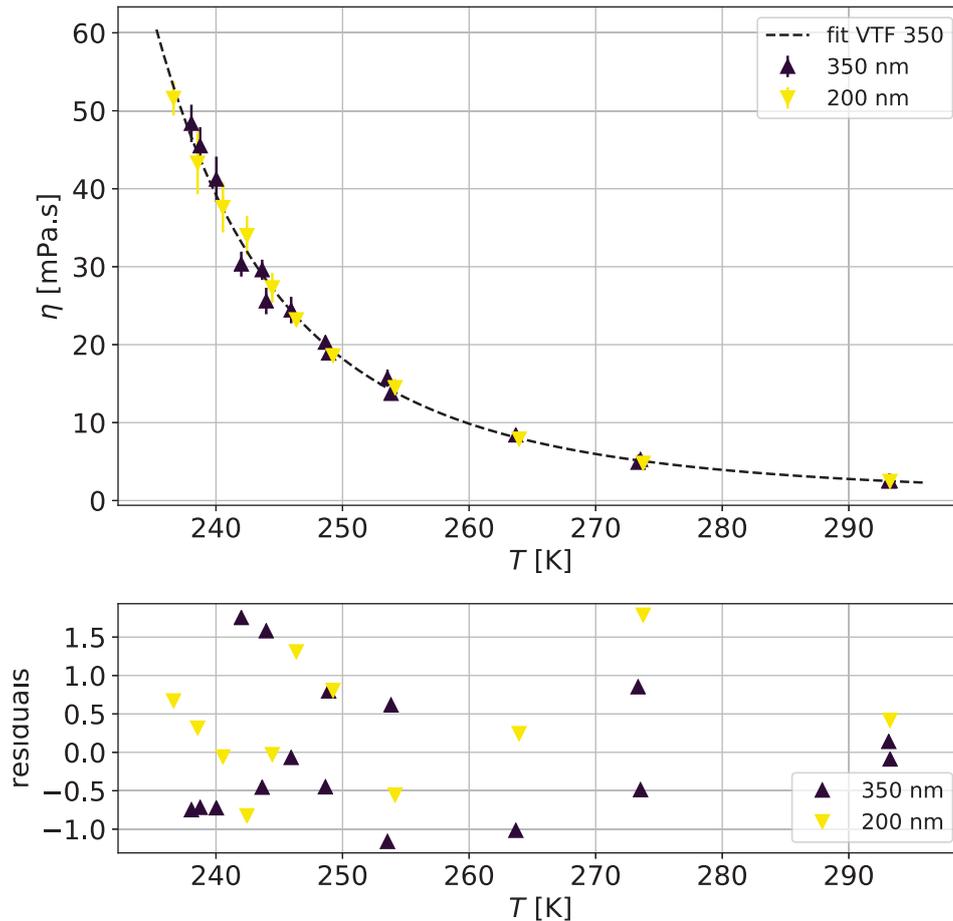


FIGURE II.15 – Mesures de viscosité pour deux tailles de billes différentes et comparaison.

Le premier graphe de la figure II.15 montre la viscosité obtenue en utilisant les deux tailles de billes. Les données acquises avec des particules de diamètre 350 nm ont été ajustées par une loi VTF de la forme :

$$\eta_{\text{fit}} = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (\text{II.29}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \eta_{\text{fit}} : \text{viscosité [mPa} \cdot \text{s]} \\ \eta_0 = (0.042 \pm 0.017) \text{ mPa} \cdot \text{s} \\ B = (540 \pm 90) \text{ K} \\ T_0 = (161 \pm 7) \text{ K} \end{array} \right.$$

L'ajustement est réalisé la méthode du  $\chi^2$  (voir annexe E). Le second graphe de la figure II.15 représente les « résidus » des données ( $\eta$ ) par rapport à l'ajustement ( $\eta_{\text{fit}}$ ). Les résidus sont

définis par

$$r^* = \frac{\eta_{\text{fit}} - \eta}{u_\eta} \quad (\text{II.30})$$

où  $u_\eta$  représente l'incertitude de mesure sur  $\eta$ . Si la valeur moyenne de  $|r^*|$  est proche de l'unité, cela signifie que la viscosité est compatible avec la valeur de l'ajustement correspondante, dans la limite des barres d'erreur. On remarque dans le cas présent que les valeurs des résidus pour le diamètre 350 nm montrent que l'ajustement est adapté à la description des données. Les points expérimentaux effectivement mesurés sont répartis de façon homogène de part et d'autre de  $r^* = 0$  et on a  $|r^*| < 1.5$  quelle que soit la température. D'autre part, les valeurs de viscosité mesurées avec des particules de diamètre 200 nm montrent un comportement similaire vis à vis de la viscosité ajustée. Ceci démontre que l'ajustement décrit convenablement les deux expériences réalisées pour des diamètres différents. Ces expériences sont compatibles et on conclut que changer le diamètre des billes n'a pas d'influence sur le résultat de la mesure de viscosité par DDM.

## II.3 Résultats

### II.3.1 Synthèse graphique des mesures

La viscosité des mélanges eau-glycérol a été mesurée pour des concentrations allant de 10% à 50% de glycérol (en masse). L'ensemble des résultats est présenté en figure II.16 en représentation d'Arrhénius : l'échelle des ordonnées est logarithmique, tandis que l'on représente l'inverse de la température en abscisse. Cette représentation particulière permet de mettre en évidence rapidement si la viscosité suit un comporte dit « activé », dont la forme serait :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T}\right) \quad (\text{II.31})$$

Si tel était le cas, les points de mesures en représentation d'Arrhénius formeraient une droite. C'est ainsi que l'on repère facilement les transitions « fragile-fort » dans les liquides et leur changement de dynamique : un liquide montre un comportement linéaire en représentation d'Arrhénius sur un intervalle de température jusqu'à ce qu'on observe une rupture de pente ou bien une courbure.

Étant donné la représentation graphique particulière de la figure II.16, on a mis en évidence les domaines où les données sont issues de la littérature ( $T > 293$  K, [81]) et celui où il s'agit des mesures réalisées par DDM ( $T \leq 293$  K). Le fait que l'axe des ordonnées soit en échelle log témoigne des grandes variations que la viscosité peut subir lors du refroidissement. Deux à trois ordres de grandeur sont explorés sur une plage de température de 150 K. Les plus grandes variations sont observées pour les solutions les plus concentrées. Quelle que soit la concentration, la viscosité présente un comportement monotone en fonction de la température. De plus, la viscosité croît avec la concentration en glycérol, y compris dans le domaine surfondu. Pour chaque concentration, l'allure de l'ensemble des points de mesure est incompatible avec une droite. Ceci suggère que la viscosité des solutions eau-glycérol ne présente pas de comportement en loi d'Arrhénius et qu'il ne s'agit pas d'un liquide fort. D'autres lois phénoménologiques que l'équation II.31 doivent donc être testées.

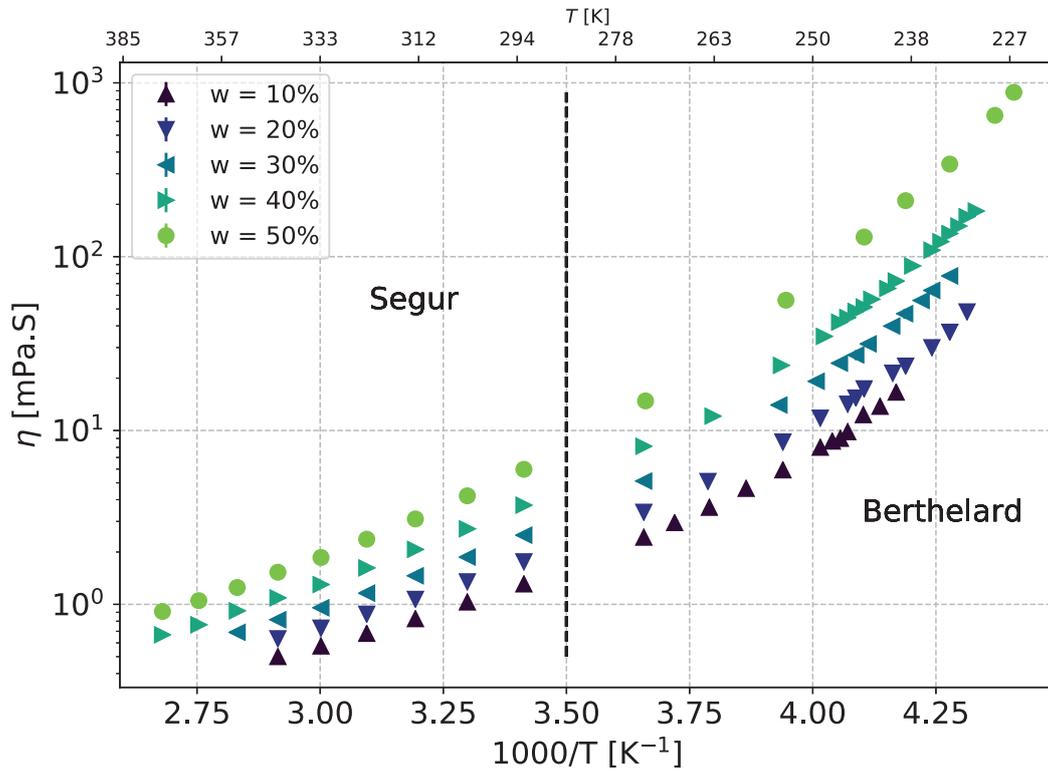


FIGURE II.16 – Viscosité en fonction de la température pour différentes concentrations ( $w$ ) en glycérol. Représentation d'Arrhénius.

### II.3.2 Comportement de la viscosité et discussion

La viscosité de l'eau pure a un comportement en loi de puissance [22] vis à vis de la température :

$$\eta(T) = \eta_{lp} \left( \frac{T}{T_{lp}} - 1 \right)^{-\gamma} \quad (\text{II.32}) \quad \left| \begin{array}{l} \eta_{lp} = (137.88 \pm 0.26) \mu\text{Pa} \cdot \text{s} \\ T_{lp} = (225.66 \pm 0.18) \text{K} \\ \gamma_{lp} = 1.644 \pm 0.005 \end{array} \right.$$

Dans l'équation II.32,  $\eta_{lp}$ ,  $T_{lp}$  et  $\gamma$  sont des paramètres déterminés par ajustement des données. Il est intéressant de se demander si l'ajout du glycérol rend inadaptée l'expression II.32 pour décrire la viscosité de la solution. Si c'est le cas, à partir de quelle concentration se produit une transition dans le comportement? Outre la loi de puissance et la loi VTF (équation I.6), une autre loi est proposée par Elmatad *et al.* [26] :

$$\eta = \begin{cases} \eta_p \exp \left( J^2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right)^2 + \frac{E_a}{T} \right) & \text{si } T \leq T_p \\ \eta_p \exp \left( \frac{E_a}{T} \right) & \text{si } T \geq T_p \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Dans l'expression II.33,  $\eta$  représente la viscosité,  $T$  la température et  $\eta_p$ ,  $J$ ,  $E_a$ ,  $T_p$  sont des paramètres ajustables. La dénomination « parabolique » fait référence à l'allure que prend la courbe en représentation d'Arrhénius  $\left( \log \eta = f \left( \frac{1}{T} \right) \right)$ . La température  $T_p$ , dite « température

d'amorce »<sup>4</sup> est supposée rendre compte de la transition entre les comportements « fort » et « fragile ». La pertinence de cette loi de comportement est principalement justifiée par le bon ajustement qu'elle offre pour décrire le comportement de nombreux liquides vitrifiables [26].

Enfin, parmi les lois de comportement pouvant être testées, le modèle d'Avramov-Milchev [4] est intéressant. Dans le cadre de modèle, on considère que les molécules peuvent réaliser des sauts dont la fréquence dépend de la hauteur des barrières de potentiel dans le milieu considéré. Dans le cas d'un milieu désordonné, comme les matériaux vitreux, les barrières énergétiques peuvent avoir différentes hauteurs et on postule une distribution de ces dernières qui dépend de l'entropie du système. La viscosité est donc une grandeur liée à l'entropie. Son expression prend la forme :

$$\eta = \eta_0 \exp \left( (28.78 - \ln(\eta_0)) \left( \frac{T_g}{T} \right)^\alpha \right) \quad (\text{II.34})$$

$\eta$  : viscosité [mPa · s]

$T$  : température [K]

$\eta_0$  [mPa · s],  $T_g$  [K],  $\alpha$  : paramètres ajustables

Dans cette expression,  $T_g$  est la température pour laquelle  $\eta(T_g) = 10^{12.5}$  mPa · s. Elle est *a priori* assimilée à la température de transition vitreuse. Pour arbitraire que puisse sembler cette définition, elle trouve sa justification dans les mesures expérimentales par DSC<sup>5</sup> et l'auteur rappelle qu'aucun consensus n'est établi pour déterminer la « vraie » valeur de  $T_g$ , le phénomène de transition vitreuse étant particulièrement sensible aux conditions expérimentales. Dans leur article [33], Trejo Gonzalez *et al.* utilisent cette loi de comportement afin de déterminer les paramètres ajustables ( $\eta_0$ ,  $\alpha$ ,  $T_g$ ) pour les solutions aqueuses de glycérol surfondu. À basse concentration, le manque de données est désormais compensé par nos mesures par DDM et nous allons pouvoir comparer nos résultats aux valeurs proposées dans l'article en question.

Afin de déterminer quelle loi (puissance, VTF, parabolique, Avramov) décrit le mieux le comportement de la viscosité selon la concentration ( $w$ ) en glycérol, on ajuste les données à chaque loi et on calcule le  $\chi_r^2$  (voir annexe E) qui représente en quelque sorte la moyenne des résidus entre les données et la courbe qui en fait la description globale. Sa valeur est d'autant plus petite que l'ajustement est pertinent. Outre la valeur du  $\chi_r^2$ , les résidus entre les données et la fonction d'ajustement doivent être répartis de manière homogène autour de zéro.

Un exemple de test d'ajustement est donné en figure II.17. Le graphe du dessous représente la viscosité en fonction de la température. Celui du dessus représente les résidus entre l'ajustement et les données par une loi VTF. Leur répartition homogène et leur faible valeur témoignent du fait que la courbe représentant leur allure passe par la plupart des points, dans la limite des barres d'incertitude. Ultime critère de qualité, on trouve pour ce jeu de données  $\chi_r^2 = 0.14$ , ce qui est bien meilleur qu'en utilisant la loi parabolique ( $\chi_r^2 = 0.91$ ) ou la loi de puissance ( $\chi_r^2 = 2.3$ ).

Cette procédure d'ajustement fut appliquée pour toutes les concentrations entre  $w = 0\%$  (eau pure, données de [22]) et  $w = 50\%$ , ainsi qu'à  $w = 100\%$  (glycérol pur). Dans la figure II.18, les  $\chi_r^2$  de tous les ajustements sont représentés pour chaque concentration. L'analyse de cette figure permet de déterminer quel ajustement est le plus approprié à la description du comportement de la viscosité. À  $w = 10\%$ , la loi de puissance est plus appropriée, en dépit

4. Onset temperature en anglais.

5. Differential Scanning Calorimetry

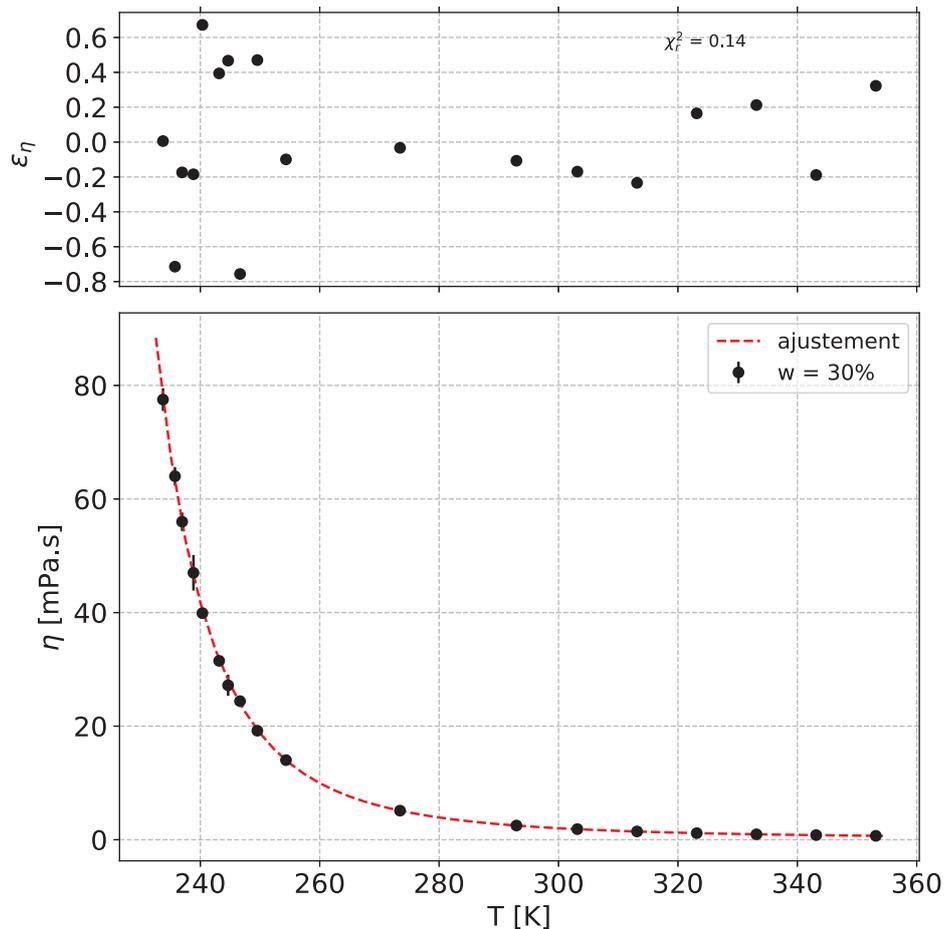


FIGURE II.17 – Exemple de la procédure d’ajustement par la loi VTF pour la viscosité d’une solution de glycérol de concentration  $w = 30\%$ .

d’une valeur de  $\chi_r^2$  un peu élevée et proche de la loi VTF. La viscosité d’une solution diluée de glycérol a donc un comportement similaire à celui de l’eau pure. Entre  $w = 20\%$  et  $w = 40\%$  la loi VTF se montre meilleure que les autres, tandis que la loi de puissance devient largement inappropriée. Ce changement de comportement de la loi de puissance à la loi VTF est d’origine microscopique. Il est probable que le réseau de liaisons hydrogènes que l’on trouve dans l’eau pure soit perturbé par la présence du glycérol qui peut lui aussi en former. Étant donné les résultats, on peut encadrer entre 2% et 5% (respectivement :  $w = 10\%$  et  $w = 20\%$ ) le **nombre de molécules** de glycérol nécessaire à cette modification des propriétés visqueuses de l’eau, ce qui représente une faible quantité. Enfin, à partir de  $w = 50\%$  la loi parabolique et le modèle d’Avramov-Milchev fournissent généralement une meilleure description correcte de la viscosité en fonction de la température.

L’équation II.34 mérite que l’on s’y attarde puisqu’elle avait été étudiée et considérée comme une description prometteuse de la viscosité des mélanges eau-glycérol dans l’état surfondu. Tout d’abord, comparons nos données, obtenues expérimentalement par DDM, aux prévisions théoriques de Trejo Gonzalez *et al.*. En figure II.19 sont tracés les écarts relatifs entre les valeurs calculées et les valeurs obtenues expérimentalement. Quelle que soit la concentration, les écarts sont généralement inférieurs à 10% (en valeur absolue) dans le domaine surfondu. Le modèle d’Avramov semble donc fournir une estimation un peu grossière mais correcte de la viscosité des solutions eau-glycérol dans le domaine surfondu jusqu’à la concentration  $w = 50\%$

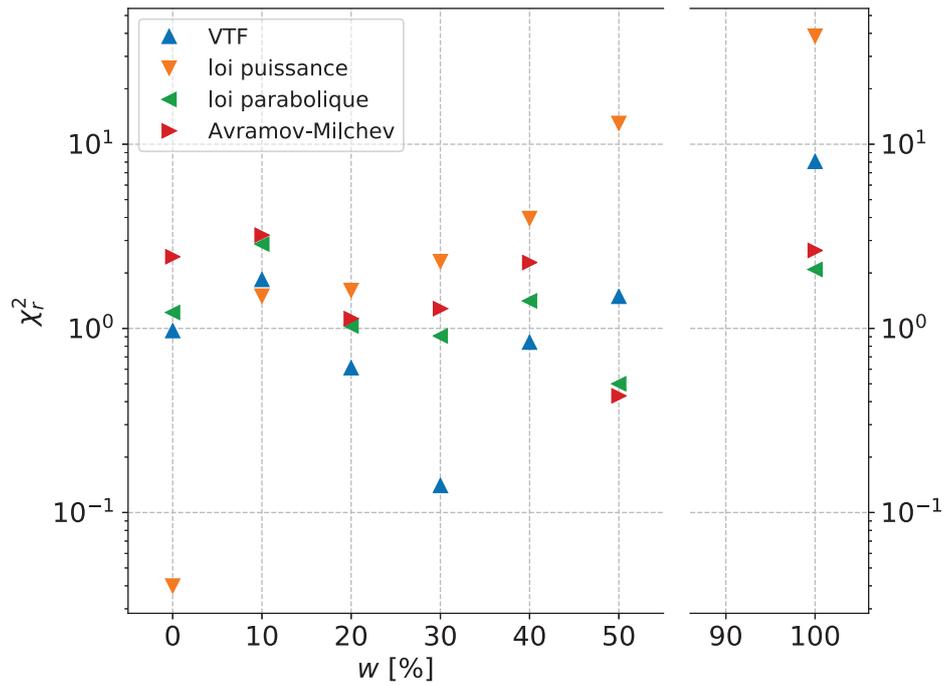


FIGURE II.18 – Critère de bon ajustement d’une loi de comportement aux données de viscosité ( $\chi_r^2$ ) en fonction de la concentration en glycérol.

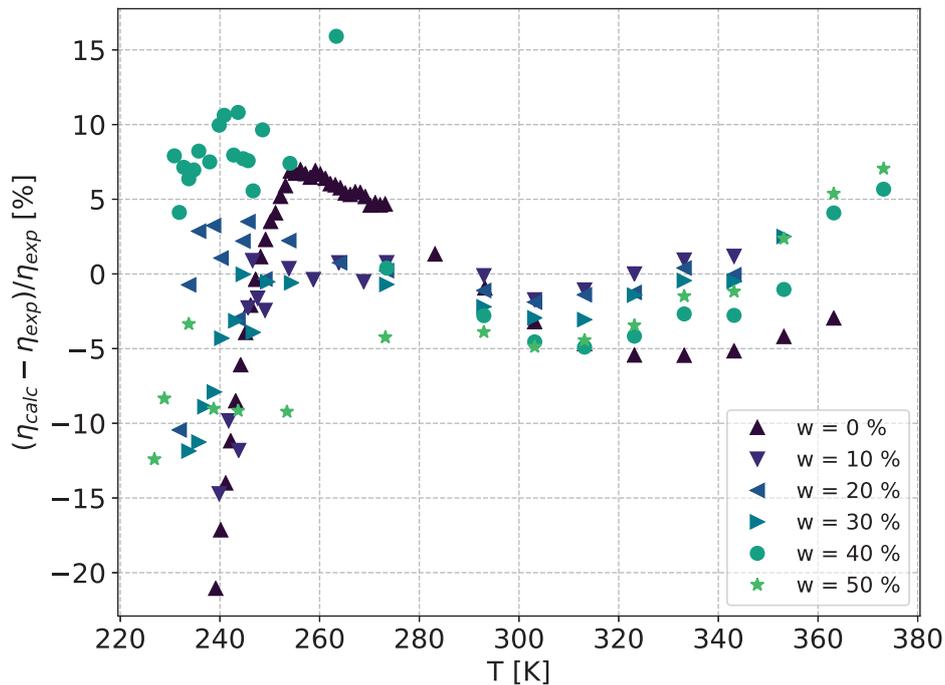


FIGURE II.19 – Écart relatif entre les valeurs calculées par Trejo Gonzalez [33] et les valeurs obtenues expérimentalement.

Cependant, une fois les données obtenues, nous avons aussi procédé à notre propre ajustement par le modèle d’Avramov (équation II.34) et déterminé les valeurs des paramètres ajustables  $\eta_0$ ,  $\alpha$  et  $T_g$ . On représente en figure II.20 l’évolution des paramètres d’ajustement de la viscosité en fonction de la concentration en glycérol. L’accord entre la tendance de nos mesures et l’estimation faite par Trejo Gonzalez *et al.* est correct dans la gamme  $w \in [20\%, 50\%]$ . À basse

concentration ( $w \leq 10\%$ ) comme pour le glycérol pur, on serait tentés d'imputer l'incompatibilité des paramètres d'ajustement entre notre travail et celui de Trejo Gonzalez au fait que la relation II.34 peine à décrire la tendance de la viscosité, d'après les valeurs de  $\chi_r^2$  associées (voir figure II.18). En outre, là où Trejo Gonzalez estime que le paramètre d'ajustement  $\alpha$  connaît un maximum pour  $w = 40\%$  et de faibles variations, nos ajustements révèlent plutôt un comportement monotone de  $\alpha$  vis à vis de la concentration. Le comportement de  $\eta_0$  est en revanche sensiblement identique entre les valeurs indiquées par Trejo Gonzalez et les nôtres. La dépendance de ces paramètres en fonction de la concentration en glycérol reste cependant simple et pourrait être décrite par des polynômes de faible degré. Le bon accord entre l'ajustement et les données pour de nombreuses concentrations suggère en outre que l'interpolation pourrait être utilisée sans crainte si l'on voulait déterminer la viscosité d'un mélange eau-glycérol dont le titre ne correspondrait pas à celui des mesures réalisées dans le cadre de ce travail.

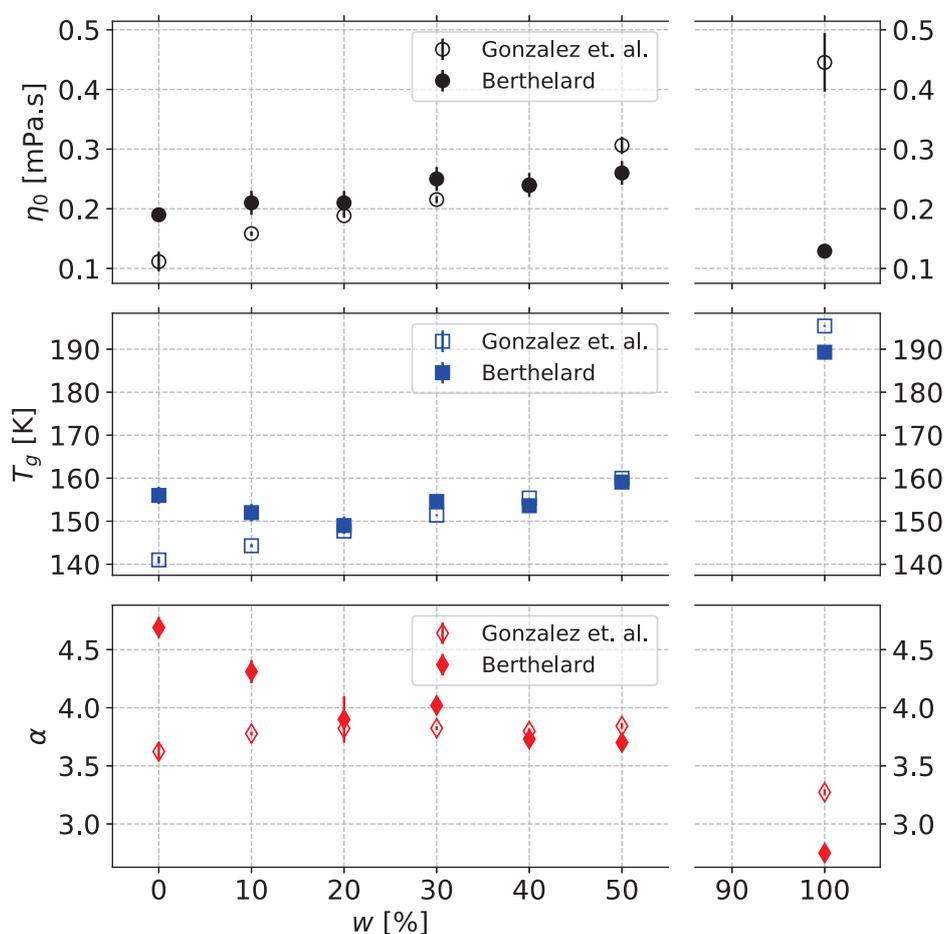


FIGURE II.20 – Paramètres d'ajustement (équation II.34) de la viscosité en fonction de la concentration en glycérol.

### Conclusion sur les mesures de viscosité

La technique de DDM nous a donc permis de mesurer des viscosités mille fois plus élevées que celle de l'eau pure à 293 K avec une précision de l'ordre de 3% et rien ne laisse penser qu'elle n'est pas applicable pour des concentrations en glycérol plus fortes (donc plus visqueuses à basse température). Cependant, le temps requis pour les mesures devient lui aussi

très élevé. À titre d'exemple, à  $T < 240$  K il fallait plusieurs heures pour faire plusieurs acquisitions dans une solution à 50% en glycérol en utilisant des billes de 200 nm de diamètre. Diminuer le diamètre des billes n'est plus possible car la lumière diffusée par ces dernières est trop faible dans la gamme de longueurs d'ondes du microscope et la durée des expériences met à mal leur fiabilité et leur reproductibilité.

Différentes lois de comportements ont été testées pour décrire le comportement de la viscosité en fonction de la température. Un résultat remarquable est que la loi de puissance, qui décrit le comportement de l'eau pure, devient inappropriée pour les solutions de glycérol dès lors que  $w > 10\% \Leftrightarrow x_g > 2\%$ . Une sorte de régime transitoire de concentrations est bien décrit par la loi empirique VTF, avant que la loi parabolique finissent par décrire convenablement les hautes concentrations. Le modèle d'Avramov-Milchev est souvent un bon descripteur de la viscosité, à défaut d'être le meilleur, au contraire des autres lois de comportement qui ont des domaines d'application restreints en termes de concentration en glycérol.

Ces variations dans les lois de comportement en fonction de la concentration signent les changements dynamiques se produisant dans les solutions eau-glycérol. La présence du soluté perturbe le réseau de liaisons hydrogène du solvant, même en faible quantité. Ces interactions à l'échelle microscopiques ont des répercussions sur le comportement global de la viscosité qui est une grandeur associée au comportement macroscopique du liquide.



## Chapitre III

# Mesures de coefficient d'auto-diffusion dans des solutions diluées surfondues

### III.1 La méthode PGSE-NMR

Dans le chapitre précédent ont été relatés les méthodes de mesures de viscosité et les résultats associés en fonction de la concentration en glycérol. Il s'agissait là d'une première étape et il faut à présent mesurer le coefficient de diffusion des molécules afin de déterminer si la relation d'Einstein demeure valide dans les solutions, selon la valeur de la température. Cette mesure de diffusion est réalisée par résonance magnétique nucléaire (RMN) suivant une méthode dite « PGSE-NMR » (*pulsed gradient spin-echo nuclear magnetic resonance*). La spectroscopie RMN sert à étudier la composition atomique et la structure de molécules, mais on peut aussi tirer des renseignements plus variés sur la dynamique des molécules et les interactions qu'elles ont entre elles. On donne ici quelques explications de base sur le principe de la RMN, avant de détailler la méthode *pulsed gradient spin echo* (PGSE) et son intérêt pour la mesure de coefficients de diffusion.

#### III.1.1 Signal RMN

On se place dans un repère orthonormé ( $Oxyz$ ) direct à l'origine duquel se trouve un proton, que l'on prend en exemple car c'est lui qui sera concerné au premier chef par l'ensemble de nos expériences. La discussion a cependant une portée bien plus large et concerne tous les noyaux atomiques de spin non nul, le spin qualifiant le moment cinétique intrinsèque des particules élémentaires (protons, neutrons).

Le proton est doté d'un moment magnétique  $\vec{\mu}$  non nul du fait de son spin non nul, ce qui signifie qu'il peut interagir avec un champ magnétique. Le moment magnétique et le spin sont deux grandeurs liées par le rapport gyromagnétique du noyau ( $\gamma$ ). Un noyau atomique de spin non nul voit ce dernier entrer en précession autour d'un champ magnétique  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$  à une pulsation précise, dite pulsation de Larmor :

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad \text{(III.1)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_L : \text{pulsation de Larmor } [\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}] \\ \gamma : \text{rapport gyromagnétique } [\text{Hz} \cdot \text{T}^{-1}] \\ B_0 : \text{intensité du champ magnétique } [\text{T}] \end{array} \right.$$

Sous un champ magnétique suffisamment intense, à l'équilibre thermique, la contribution

de l'orientation de l'ensemble des spins se traduit par une aimantation macroscopique  $\vec{M}$  d'un échantillon, dirigée selon l'axe du champ magnétique dans lequel baigne cet échantillon. Individuellement, les spins peuvent prendre deux orientations : dans le même sens que le champ, ou contre lui. La répartition des spins selon ces deux orientations suit la statistique de Boltzmann (voir figure III.1). Une majorité de spins se trouvent dans le même sens que le champ, tandis que les autres s'orientent dans le sens opposé. Cette répartition est d'autant plus équilibrée que l'écart d'énergie  $\Delta E$  entre ces deux états (parallèle et anti-parallèle) n'est pas trop grand par rapport à l'agitation thermique. La précession des spins autour du champ  $\vec{B}_0$  se fait en revanche de façon incohérente. Les phases des spins à tout instant sont aléatoires et *a priori* réparties aléatoirement.

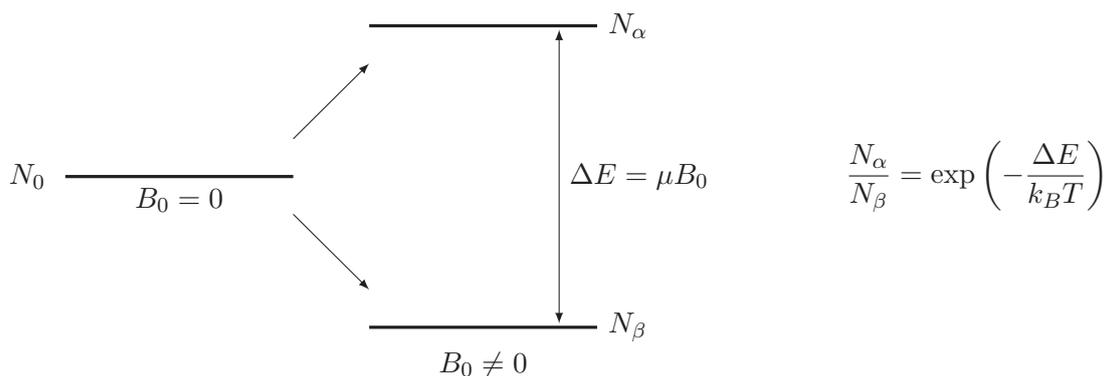


FIGURE III.1 – Représentation schématique de la répartition énergétique des spins, de moment magnétique  $\mu$  dans un échantillon soumis à un champ magnétique  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$  à l'équilibre thermique (température :  $T$ ).

Le processus de résonance à l'origine de la spectroscopie RMN est dû à l'application d'un deuxième champ,  $\vec{B}_1 = B_1 \vec{e}_x$ , perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  mais tournant à une vitesse angulaire  $\omega$  dans le plan  $xOy$ . Lorsque l'on procède par spectroscopie par impulsions, le champ  $\vec{B}_1$  est intense, mais bref. On peut montrer [36] que si  $\omega \simeq \omega_L$  et  $B_0 \gg B_1$ , le champ effectif « perçu » par les spins est uniquement  $\vec{B}_1$ , causant alors leur précession autour de lui et donc une modification de l'orientation de l'aimantation  $\vec{M}$ . Si le champ  $\vec{B}_1$  est assez intense, les spins s'organisent rapidement ( $\sim 1$  ns), produisant une résultante magnétique observable selon  $\vec{e}_y$ . Lorsqu'on laisse le système revenir à son état d'équilibre, les composantes de l'aimantation selon les axes longitudinal ( $M_z$ ) et transversal ( $M_{xy}$ ) relaxent (voir figure III.2) respectivement selon deux temps caractéristiques, notés  $T_1$  et  $T_2$ . On parle de « FID » (*free induction decay*). *A priori*  $T_1 \neq T_2$  et ces deux grandeurs caractérisent le phénomène de relaxation. L'origine physique de  $T_1$  provient des échanges énergétiques consécutifs à des interactions dipôles-dipôles, dans le cas des liquides. La relaxation transversale, caractérisée par  $T_2$ , se produit du fait des interactions spin-spin.

L'analyse de Fourier du signal FID permet de caractériser la réponse de chaque type de noyau présent. En effet, le second champ est appliqué à l'échantillon pour toute une gamme de fréquences d'intérêt, adaptée aux noyaux étudiés. Lorsque la condition de résonance est vérifiée pour un noyau, une partie du signal est absorbé. Tous les noyaux n'ont pas exactement la même fréquence de résonance vis à vis du champ. En effet, le champ magnétique effectif qu'ils « perçoivent » est modifié selon l'agencement de leur cortège électronique et des interactions avec les atomes voisins qui peuvent avoir tendance à attirer ou repousser les électrons

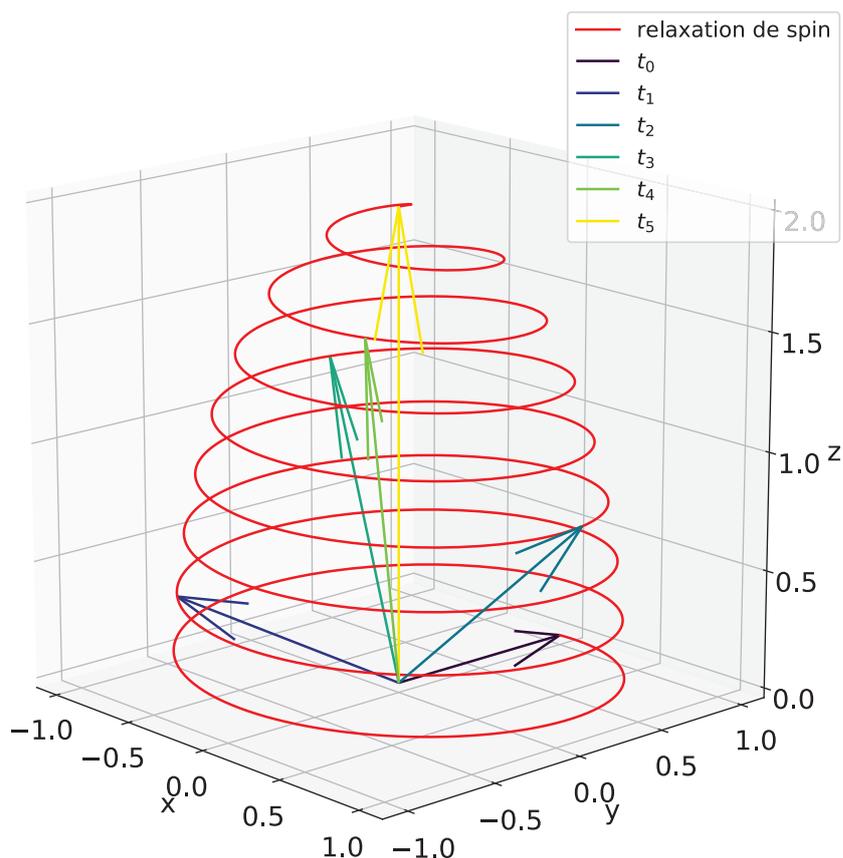


FIGURE III.2 – Relaxation de l'aimantation de spin au cours du temps. Chaque  $t_i$  représente une date depuis le début de la relaxation et  $t_{i+1} > t_i$ .

(liaisons chimiques plus ou moins polarisées ou délocalisées). Cet effet de blindage du champ magnétique décale la fréquence de résonance des noyaux. Le décalage est caractérisé par le déplacement chimique (noté  $\delta$ ) qui quantifie l'écart par rapport à une fréquence de résonance de référence pour un noyau donné. Dans le cas de la résonance de protons dans des solutions aqueuses la référence est donnée par le tétraméthylsilane pour lequel la fréquence de résonance  $\omega_r$  est associée à un déplacement chimique nul ( $\delta = 0$ ). Pour des protons impliqués dans d'autres molécules, la fréquence de résonance  $\omega'$  peut être différente à cause des effets de blindage du cortège électronique. Le déplacement chimique est alors déterminé par la relation :

$$\delta = \frac{\omega' - \omega_r}{\omega_r} \quad (\text{III.2})$$

Étant donné le faible décalage en fréquence rencontré, on exprime souvent  $\delta$  en parties par million (ppm). La valeur de  $\delta$  permet de déterminer le voisinage d'un proton en la comparant avec des valeurs de référence, typiques de certains groupements.

On introduit alors la notion d'équivalence entre protons. Des protons sont dits (magnétiquement) équivalents lorsqu'ils ont la même fréquence de résonance et donc le même déplacement chimique. Cela se produit lorsque les protons appartiennent à des atomes dont le voisinage chimique est le même. Par exemple, les protons d'un groupement méthyl ( $-\text{CH}_3$ ) ne peuvent être distingués les uns des autres par résonance et contribuent tous de manière identique au signal

RMN. L'aire sous le pic de résonance est proportionnelle au nombre de protons l'ayant généré. On peut donc accéder au nombre de protons équivalents associés à un pic par intégration de ce dernier.

### III.1.2 Séquences écho de spin

On considère initialement ( $t = 0$ ) un moment magnétique global  $\vec{M}$  dans le champ  $\vec{B}_0$  (figure III.3). Cette situation est classique dans les liquides, après application du champ. Ce champ magnétique est présent durant toute la durée de l'expérience.

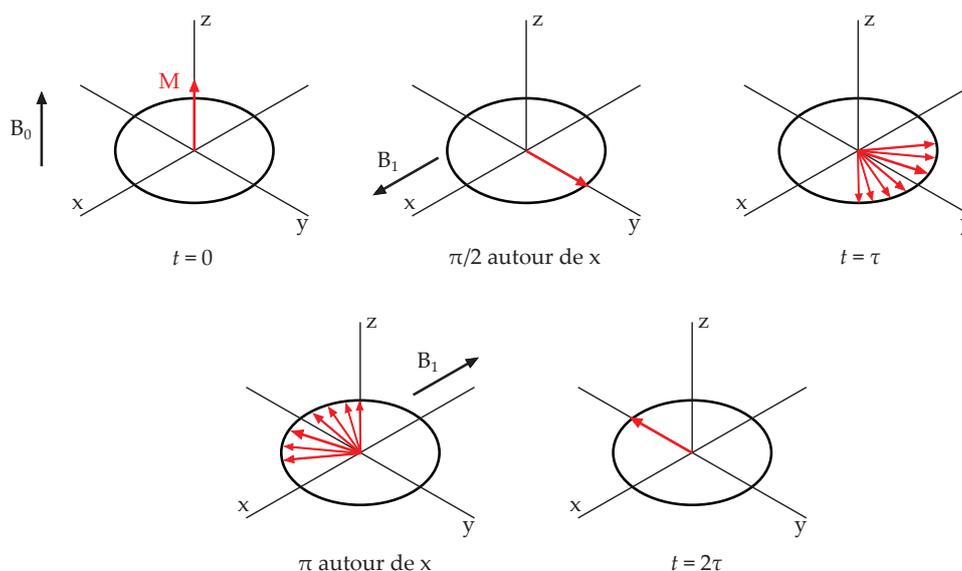


FIGURE III.3 – Représentation schématique de la séquence d'écho de spin. Les impulsions de  $\vec{B}_1$  sont considérées comme instantanées.

Un champ magnétique transversal  $\vec{B}_1 = B_1 \vec{e}_x$ , intense mais bref, est appliqué de sorte que le moment magnétique  $\vec{M}$  effectue une rotation d'angle  $\pi/2$  autour de l'axe  $Ox$ . Le moment résultant est alors focalisé selon  $\vec{e}_y$ . Dans la suite, on omet les phénomènes de relaxation transversale et longitudinale des spins afin de simplifier la discussion. Une fois le champ  $\vec{B}_1$  disparu, les spins précessent autour de  $\vec{B}_0$ , chaque spin étant potentiellement doté d'une pulsation de Larmor différente. L'origine de ces différentes pulsations vient du champ **effectif** « vu » par les spins. En bref, pendant la durée  $\tau$  succédant à la suppression du champ magnétique transversal, chaque spin est doté d'une fréquence de rotation différente. Les spins se déphasent progressivement les uns par rapport aux autres, causant une atténuation de l'aimantation transversale globale et donc du signal observable (figure III.3, 3ème image). On compense alors cet effet en appliquant à la date  $t = \tau$  une nouvelle impulsion de champ magnétique, mais cette fois  $\vec{B}'_1 = -\vec{B}_1 = -B_1 \vec{e}_x$ . Cette impulsion est réalisée de sorte que les spins exécutent une rotation d'angle  $\pi$  autour de l'axe  $Ox$ , puis sont de nouveau laissés « libres » dans le champ  $\vec{B}_0$ . Ils entament alors leur précession autour de ce dernier, mais dans le sens opposé à précédemment. Chaque spin conserve cependant *a priori* la vitesse de rotation qui lui était propre. Dès lors, à la date  $2\tau$  (il s'est écoulé un temps  $\tau$  depuis la deuxième impulsion), les spins se trouvent de nouveau alignés mais selon la direction  $-\vec{e}_y$ , permettant une nouvelle détection du signal. On parle d'écho de spin, vu que la recombinaison spatiale de ces derniers reproduit<sup>1</sup> le moment

1. Au moins partiellement. Une atténuation survient à cause de la relaxation des spins qui est négligée dans cette discussion.

magnétique transversal initialement présent après la première impulsion.

Cette séquence d'impulsions de champs est une méthode introduite par Hahn en 1950 [37] [38]. Ce type d'expérience permet notamment de déduire la valeur de la constante de temps  $T_2$  [37] qui caractérise la relaxation transversale, si l'atténuation est prise en compte.

### III.1.3 De l'écho de spin à la spectroscopie DOSY

#### Séquence d'impulsions de gradient et signal obtenu

On a discuté plus haut du fait que si les spins sont écartés de leur position d'équilibre (collinéaire au champ  $\vec{B}_0$ ) par une impulsion, l'aimantation transversale diminue en intensité car chaque spin entre en précession à une vitesse qui lui est propre. Les fréquences de rotation de chaque spin sont affectées par des inhomogénéités de champ, vu la définition de la pulsation de Larmor (équation III.1). Dans une expérience PGSE, l'inhomogénéité du champ  $\vec{B}_0$  est **causée et contrôlée** par l'expérimentateur. Classiquement, on impose un gradient de champ uniforme dans l'échantillon de sorte que :

$$B(z) = B_0 + gz \quad (\text{III.3})$$

où  $g$  représente la valeur du gradient de champ magnétique.

Au cours d'une expérience PGSE, le gradient de champ est appliqué deux fois pendant la séquence d'écho de spin pendant un temps  $\delta_g$ . Ces deux impulsions de gradient sont séparées d'un temps  $\Delta$ . La figure III.4 donne une représentation schématique de la séquence imposée. Les impulsions de champ  $\vec{B}_1$  sont schématisées par les rectangles blancs dans lesquels l'angle dont les spins sont tournés (figure III.3) est indiqué en radians. Elles sont considérées comme instantanées. Les impulsions de gradient de champ ( $g$ ) sont représentées par les rectangles noirs.

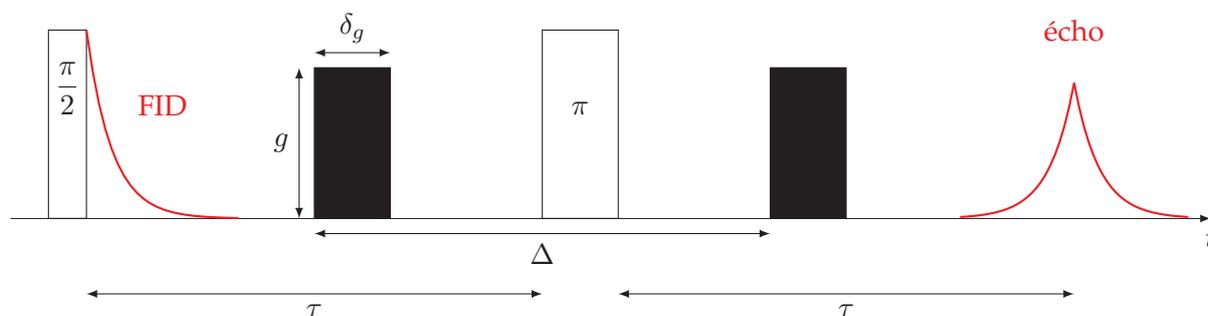


FIGURE III.4 – Schéma d'une séquence d'écho de spin à impulsion de gradient (PGSE)

Si les spins étaient immobiles (selon l'axe  $Oz$ ) durant la séquence d'écho, leur recombinaison s'effectuerait normalement à  $t = 2\tau$  et on obtiendrait un signal intense, comme cela a été décrit précédemment (figure III.3). Cependant, les molécules ne sont pas immobiles durant cette séquence et diffusent dans la solution, explorant donc des zones pour lesquelles le champ magnétique n'a pas la même valeur. Non seulement chaque spin est doté d'une pulsation de Larmor différente, mais cette pulsation peut changer au cours de l'expérience puisque les noyaux portant les spins se déplacent librement dans la solution. Dès lors, la pulsation associée à la rotation du spin autour de  $\vec{B}_0$  change. Après la deuxième impulsion  $\vec{B}_1$  et la seconde impulsion de gradient de champ, les spins tournent dans le sens opposé à la première partie de la séquence, mais leur recombinaison spatiale ne s'effectue pas simultanément puisque leur

vitesse de rotation a pu être modifiée dans l'intervalle de temps considéré à cause de la diffusion des molécules. La diffusion des molécules au sein de l'échantillon associée à la présence d'un gradient de champ magnétique cause donc une atténuation du signal obtenu en écho. Les paramètres pouvant influencer cette atténuation sont naturellement la diffusion des molécules et le gradient de champ magnétique, ainsi que la durée d'application ( $\delta_g$ ) de ce dernier et le temps écoulé ( $\Delta$ ) entre les deux applications.

Voyons à présent brièvement la description mathématique du phénomène. La description mathématique de l'évolution de l'aimantation au cours du temps est donnée par les équations de Bloch [36] qui intègrent phénoménologiquement la relaxation des spins. Du fait de la diffusion des molécules au sein de l'échantillon, l'aimantation est une grandeur pouvant subir le phénomène de transport. La combinaison de ces deux phénomènes donne l'équation d'évolution de la magnétisation transverse de l'échantillon :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\gamma \vec{g} \cdot \vec{r} \psi + \vec{\nabla} \left( D \vec{\nabla} \cdot \vec{M} \right) \quad (\text{III.4})$$

$\psi$ : aimantation transverse
$i^2 = -1$
$\gamma$ : rapport gyromagnétique
$\vec{g}$ : gradient de champ magnétique
$\vec{r}$ : vecteur position
$D$ : coefficient de diffusion
$\vec{M}$ : aimantation

Dans l'équation III.4, l'aimantation transverse est écrite :

$$\psi = (M_x + iM_y) \exp \left( -i\omega_L t - \frac{t}{T_2} \right) \quad (\text{III.5})$$

de sorte que l'on tient compte du phénomène de relaxation. La représentation complexe simplifiée considérablement l'écriture des équations et ne diminue pas la compréhension du phénomène. Si l'on intègre cette équation en tenant compte de la séquence d'écho de spin indiquée en figure III.4, on montre [83] que le signal obtenu a pour expression :

$$S = S_0 \exp \left( -D\gamma^2 g^2 \delta_g^2 \left( \Delta - \frac{\delta_g}{3} \right) \right) \quad (\text{III.6})$$

$D$ : coefficient d'autodiffusion
$g$ : gradient de champ magnétique
$\gamma$ : rapport gyromagnétique
$\delta_g$ : durée d'application de $g$
$\Delta$ : délai entre les deux débuts d'impulsion de champ

Le résultat est connu sous le nom d'équation de Stejskal-Tanner [87]. Il est obtenu en considérant que les impulsions de champ ont pour forme des « fonctions porte » de largeur  $\Delta$ . D'autres formes pour les impulsions sont possibles mais donnent évidemment un résultat différent [83]. Dans l'équation III.6, l'atténuation due à la relaxation transversale (caractérisée par  $T_2$ ) est prise en compte dans le facteur  $S_0$ . L'atténuation du signal obtenu dépend des paramètres expérimentaux maîtrisés (gradient de champ, durées d'application) mais aussi du coefficient d'auto-diffusion qui caractérise le déplacement aléatoire des molécules dans la solution. Le signal en lui-même est détecté par induction. Importante précision enfin : le signal  $S$  correspond à la diffusion d'un groupe de protons équivalents.

Dans la pratique, on fixe les délais  $\Delta$  et  $\delta_g$  qui caractérisent la séquence impulsionnelle de champs magnétiques. À chaque pic dans le spectre proton RMN correspond un signal dont l'atténuation est modélisée par l'équation III.6. On fait varier le gradient de champ  $g$  sur toute une gamme de valeurs de sorte que pour chaque signal, l'atténuation se trouve modifiée. On réalise ensuite un ajustement de l'amplitude du signal en fonction de  $g$ , ce qui permet de déduire la valeur du coefficient de diffusion puisque tous les autres paramètres ( $\Delta$ ,  $\delta_g$ ,  $\gamma$ ) sont connus avec précision. On donne en figure III.5 un exemple d'obtention du coefficient de diffusion à partir de cette méthode. L'atténuation de  $S$  y est représentée en fonction du gradient de champ  $g$  appliqué, ainsi que la valeur de  $D$  obtenue.

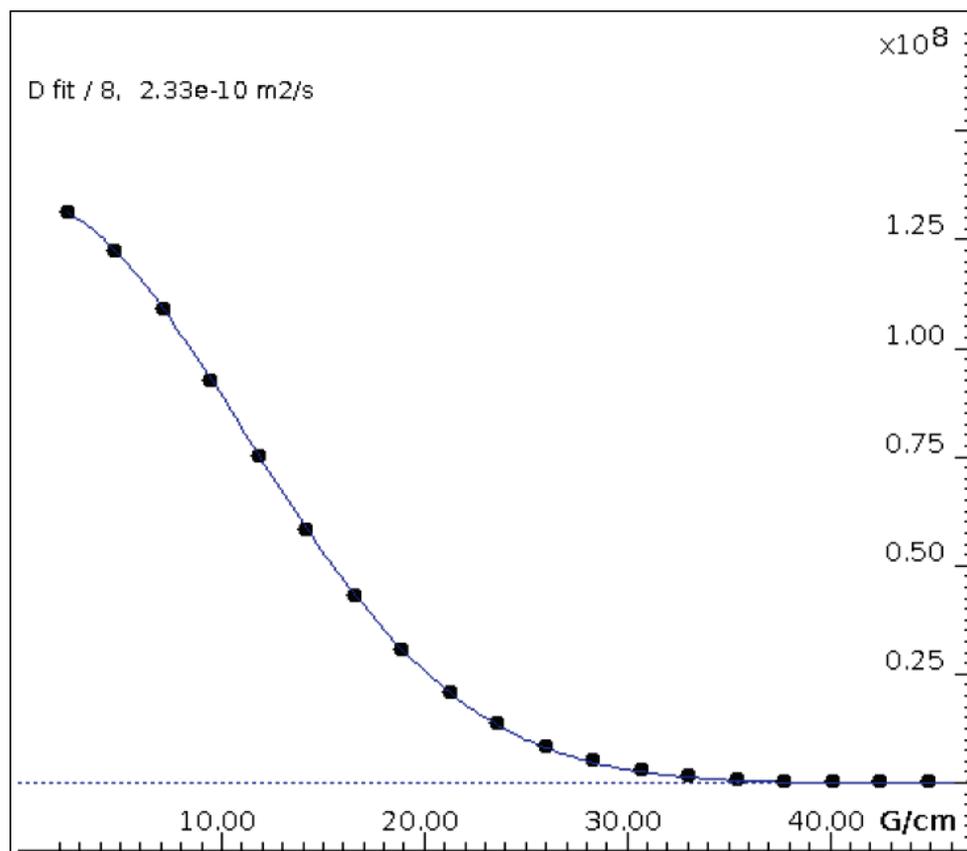


FIGURE III.5 – Atténuation du signal d'écho de spin ( $S$ , en ordonnée, unité arbitraire) en fonction du gradient de champ appliqué ( $g$ , en abscisse).

On termine ces explications sur la méthode PGSE-NMR par une précision (ou plutôt un rappel) quant à la terminologie. Nous nous sommes référés tout du long au « coefficient de diffusion » des molécules par abus de langage. Dans le cas d'un corps pur, les molécules se déplacent parmi leurs semblables et on parle d'auto-diffusion. Si l'on réalise cette mesure dans un système contenant plusieurs types de molécules (ou d'atomes), on parle d'intra-diffusion. La distinction tient au fait que le phénomène se produisant est une diffusion mutuelle entre les deux espèces au sein du milieu. Toute espèce  $i$  du milieu a son propre coefficient d'intra-diffusion  $D_i$ , lesquels n'ont *a priori* pas de raison d'être identiques [71]. Lorsque l'on parle d'espèces différentes, la différence peut aller d'une distinction isotopique (exemple :  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  diffusant dans  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) à des molécules dont la composition atomique est différente (exemple : le glycérol  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  diffusant dans  $\text{H}_2\text{O}$ ).

## DOSY

Les expériences RMN peuvent être multidimensionnelles. Par exemple, l'expérience COSY (CORrelation SpectroscopY) permet de mettre en évidence le couplage entre les noyaux au sein d'une molécule dont l'analyse en 1D est compliquée. L'affichage des couplages entre noyaux proches permet d'élucider plus facilement la structure d'une molécule complexe. L'expérience DOSY (Diffusion-Ordered SpectroscopY) permet une analyse en deux dimensions. À chaque déplacement chimique, donc chaque groupe de protons équivalents, on associe un coefficient de diffusion mesuré par NMR-PGSE. Cette méthode d'analyse permet d'élucider de manière non invasive la présence de différents composants au sein d'un échantillon puisque les protons appartenant à une molécule donnée auront *a priori* des coefficients de diffusion très proches.

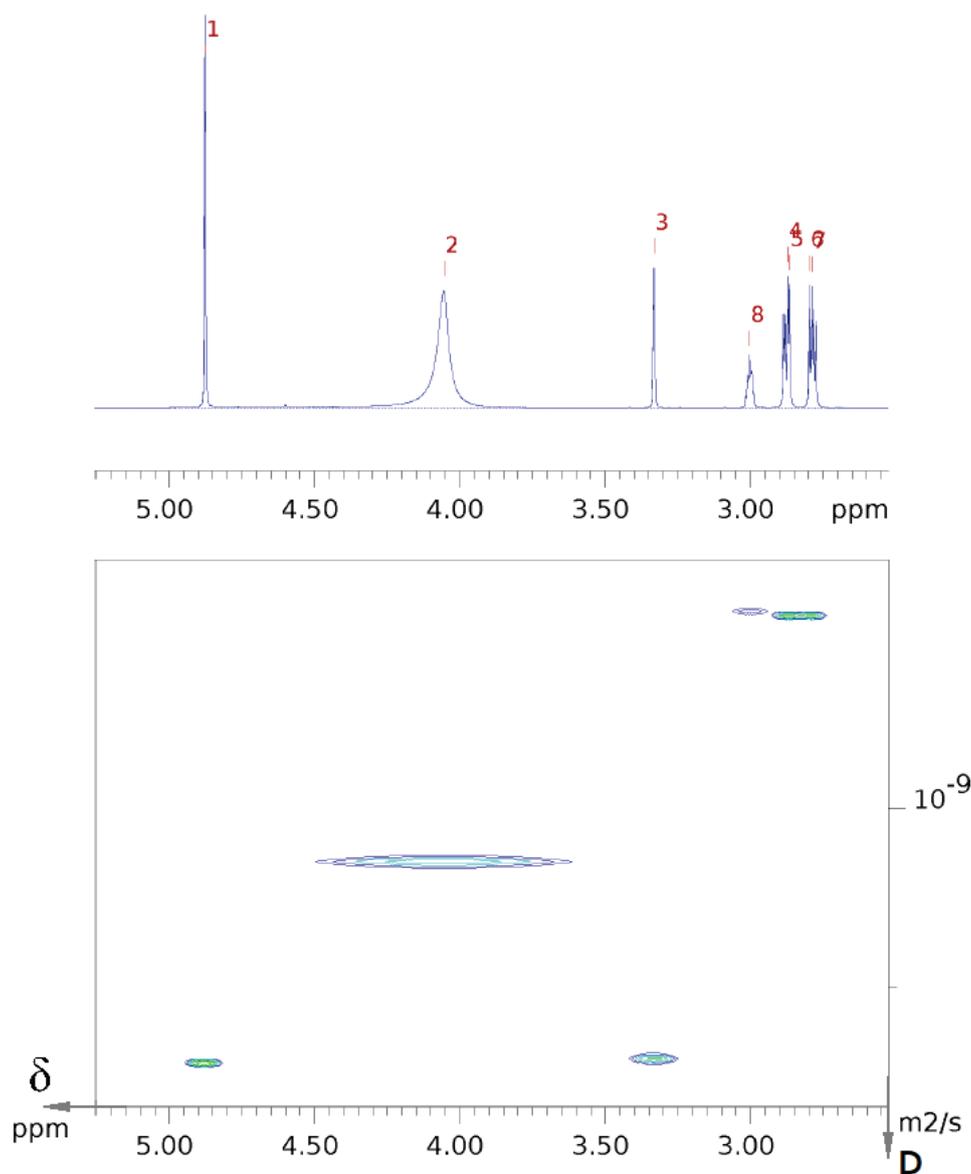


FIGURE III.6 – Exemple de spectre issue d'une expérience DOSY pour une solution eau-glycérol ( $w = 30\%$ ) à 298 K en présence de méthanol deutéré servant à la calibration en température.

Un exemple de spectre DOSY est donné en figure III.6. L'expérience dont il est issu a été réalisée à 298.15 K pour une solution aqueuse contenant 30% de glycérol en masse et en présence de méthanol deutéré situé hors de la solution et dont le rôle sera expliqué plus loin. Sur

le spectre  $^1\text{H}$  classique (en haut), on identifie les espèces chimiques en présence (voir tableau III.1).

TABLEAU III.1 – Identification des pics sur le spectre  $^1\text{H}$  (figure III.6)

Pic ou massif	Groupement	Molécule
1	$-\text{CHD}_2$	méthanol
2	$\text{H}_2\text{O}$	eau
3	$-\text{OH}$	méthanol
4 à 7	$-\text{CH}_2$	glycérol
8	$-\text{CH}$	glycérol

Le second graphe (en bas, figure III.6) indique le coefficient de diffusion mesuré en fonction du déplacement chimique, dont l'axe est commun avec le spectre  $^1\text{H}$ . Son allure justifie le nom que l'on donne parfois cette spectroscopie : la chromatographie par RMN. En effet, les différentes espèces présentes sont immédiatement discriminées en fonction d'une propriété caractérisant leur mobilité. En l'occurrence, il s'agit de la diffusion dans le milieu.

### Phénomène d'échanges de protons et conséquences

À basse température, des pics supplémentaires à ceux indiqués dans le tableau III.1 peuvent apparaître sur le spectre proton d'un mélange eau-glycérol. On élimine le cas où les capillaires se seraient brisés et où le glycérol viendrait interagir avec les protons du méthanol deutéré. Un tel changement de solvant produirait des pics semblables à ceux que nous avons relevés pour le glycérol mais de faible intensité<sup>2</sup> et avec un déplacement chimique différent. Nous excluons ce cas et considérons par la suite que les capillaires demeurent intacts et donc que le méthanol demeure séparé de la solution aqueuse.

Les protons appartenant aux fonctions hydroxyles ont tendance à être labiles. Ces échanges ne peuvent pas se produire avec les protons attachés aux atomes de carbone qui ne les céderaient qu'en présence d'une base de très grande force. Il est d'ailleurs souvent difficile de prédire le déplacement chimique d'une fonction alcool dans un spectre RMN. Cette labilité du proton a pour conséquence des échanges possibles avec le solvant aqueux qui dispose également de protons labiles. La fréquence de ces échanges dépend de la température et de la proportion de chaque espèce dans la solution. La rapidité de ces échanges et les paramètres d'acquisition ont des conséquences sur le spectre proton et la DOSY.

On donne en figure III.7 une succession de spectres protons provenant d'une expérience sur une solution eau-glycérol de concentration  $w = 50\%$ . À basse température, les échanges de protons entre les fonctions hydroxyle du glycérol et l'eau se produisent assez lentement pour que des pics additionnels soient détectés vers 5 ppm (figure III.7, 253 K). Il s'agit des fonctions hydroxyles; l'un des pics correspond à celles des extrémités de la molécule tandis que l'autre correspond à la fonction placée sur le carbone central. Alors que la température augmente, l'intensité du pic « OH » décroît et il se décale vers le grand pic central<sup>3</sup> du spectre jusqu'à se

2. La quantité de glycérol qui fuirait des capillaires serait très faible par rapport à la quantité de méthanol.

3. Celui de l'eau. Les deux autres pics fins qui l'encadrent sont ceux du méthanol. Les massifs à bas déplacement chimique ( $< 3$  ppm) sont ceux du glycérol.

confondre avec lui à haute température. L'échange est alors trop rapide pour être distingué et on n'en observe qu'un seul, dont le déplacement chimique est une moyenne pondérée entre les déplacements chimiques des fonctions hydroxyles et ceux des protons de l'eau.

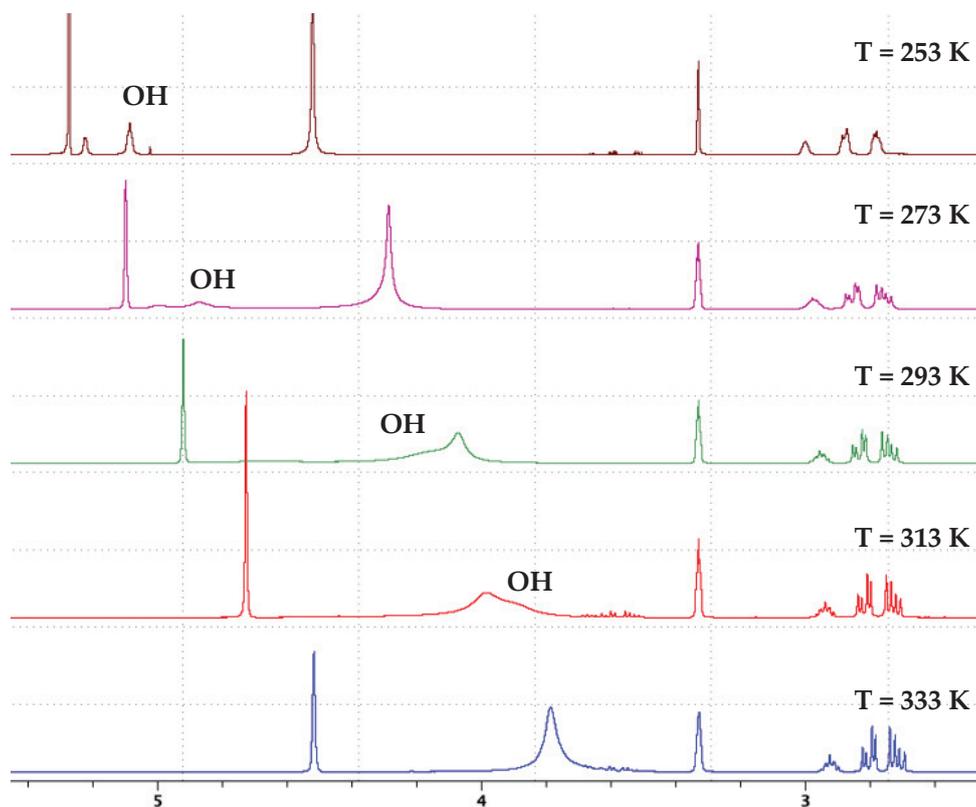


FIGURE III.7 – Spectres protons à différentes températures d'une solution eau-glycérol ( $w = 50\%$ ), montrant l'évolution du pic d'échange de protons entre l'eau et de le glycérol selon la température.

Il faut également prendre garde à l'interprétation des spectres DOSY. Par exemple, même si les deux pics RMN d'espèces échangeant des protons sont résolus en déplacement chimique, les-dites espèces ne seront pas forcément résolues en diffusion [12]. Si l'échange se produit plus rapidement que les temps ( $\Delta$ ,  $\delta_g$  de l'équation III.6) impliqués dans l'expérience NMR-PGSE, alors la diffusion des deux espèces sera la même car les protons labiles associés à ces deux pics auront en quelque sorte appartenu aux deux espèces de manière indifférente. Il s'agira d'une moyenne pondérée entre la diffusion de chaque espèce. À l'inverse, si l'échange de protons est lent (toujours par rapport aux temps  $\Delta$ ,  $\delta_g$ ), ils restent suffisamment associés à la même molécule pour que le coefficient de diffusion associé à son déplacement chimique corresponde aussi à celui de la molécule.

Le cas le plus gênant est évidemment celui où le coefficient de diffusion associé à un pic est associé à deux espèces simultanément. Dans le cadre de notre travail, la diffusion du glycérol ne représente aucune ambiguïté car elle est évaluée grâce aux pics des groupements méthyles de cette molécule, qui comme on l'a dit plus haut ne sont pas des sites d'échange. La diffusion de l'eau pose en revanche problème. Le grand pic central (numéroté 3 dans le tableau III.1 associé au spectre de la figure III.6) est indéniablement le pic de la fonction  $-OH$  mais il est souvent une moyenne pondérée de ceux provenant de l'eau et ceux provenant du glycérol. Des méthodes existent [12] [23] [9] pour corriger ce phénomène, mais elles dépendent de la concentration et de la température. Elles n'ont pu être mises en oeuvre ici et pourront faire l'objet d'études

approfondies ultérieurement. On prend ici le parti d'assimiler tout simplement la diffusion associée à ce pic à celle de l'eau. Les résultats relatifs à cette espèce seront donc à nuancer. Ceux du glycérol sont en revanche fiables puisqu'ils ne sont pas concernés par l'échange de protons dont nous venons de discuter.

## III.2 Matériel et méthodes

### III.2.1 Instrumentation

Les mesures ont été réalisées sur des spectromètres Bruker Avance. Deux appareils ont été utilisés selon les expériences. Pour les expériences préliminaires (voir III.2.4) et les mesures à haute température (de 283 K à 343 K), il s'agissait d'un Bruker Avance 400 MHz doté d'une sonde directe « broadband Prodigy » ( $^1\text{H}$ ), 5mm, gradient Z. Pour les expériences se déroulant à basses températures, comprises entre 243 K et 298 K, l'appareil était un Bruker Avance 800 MHz doté d'une sonde TCI ( $^1\text{H}$ ), 5mm, gradient Z.

### III.2.2 Préparation de l'échantillon

Afin de mesurer le coefficient d'auto-diffusion des molécules en solution, on utilise des capillaires que l'on introduit dans un tube RMN (voir figure III.8). Les capillaires baignent dans du méthanol deutéré (méthanol- $d_4$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) et doivent donc être hermétiques pour que leur contenu ne s'y mélange pas.

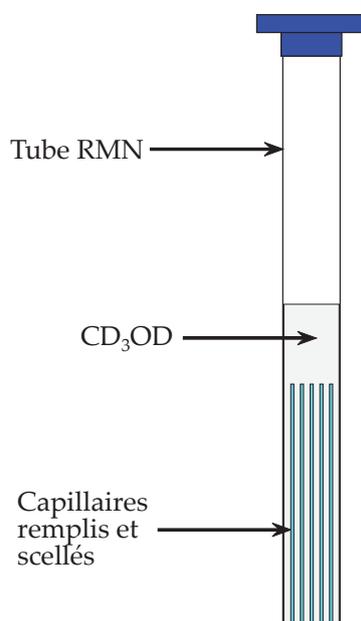


FIGURE III.8 – Schéma d'un tube RMN.

Le choix d'utiliser des capillaires provient d'une volonté de prolonger autant que possible la surfusion de leur contenu. On rappelle en effet que la nucléation a d'autant moins de chances de se produire que le volume est faible. La nucléation étant un évènement probabiliste, son occurrence est proportionnelle au nombre de molécules. Dans tous les cas, les capillaires utilisés sont de section cylindrique (de diamètre  $\phi = 130 \mu\text{m}$ , sauf indication contraire) et de longueur 10 cm. Le protocole de préparation des expériences est alors le suivant :

1. Préparer la solution d'intérêt et la conserver dans un flacon, propre, sec et fermé lorsqu'elle n'est pas utilisée. Dans le cas d'une solution eau-glycérol, la préparation s'effectue par pesée en introduisant une masse  $m_{\text{gly}}$  de glycérol puis en complétant avec de l'eau pure jusqu'à atteindre le titre massique  $w$  voulu.
2. Sélectionner un nombre de capillaires approprié à l'expérience (voir tableau III.2) et les sectionner en deux parties égales avec un couteau en céramique. Afin d'éviter la dispersion des capillaires sous le choc, on peut les maintenir en place en déposant vers leurs extrémités des cure-dents par exemple, faciles à manipuler et assez lourds pour immobiliser les capillaires.
3. Une fois les capillaires sectionnés, les réserver en les déposant de préférence sur deux « rails » formés par deux cure-dents. Ceci permet de saisir facilement les capillaires, plutôt que si on les déposait directement sur une surface plane.
4. Préparer une surface propre et sèche et y déposer une goutte de solution.
5. Effectuer le remplissage de tous des capillaires en les trempant dans la goutte puis procéder à leur scellage.
6. Introduire les capillaires scellés dans un tube RMN propre.
7. Introduire du méthanol deutéré (Eurisotop, 99.8%) jusqu'à une hauteur d'environ 4 cm et fermer le tube immédiatement après.

Ce protocole est général. Différentes variations ont été testées (voir III.2.4) dans le but de mettre en évidence la reproductibilité des expériences de mesure de coefficient de diffusion. Avant de discuter ces variations, mettons en évidence le rôle du méthanol.

### III.2.3 Rôle du méthanol

Le rôle du méthanol  $\text{CD}_3\text{OD}$  dans l'échantillon est double : il sert à mesurer la température au sein de l'échantillon et à détecter les signes d'une altération de celui-ci au cours de l'expérience.

Lorsque l'on réalise le spectre  $^1\text{H}$  de l'échantillon, deux pics sont attribués au méthanol- $d_4$ . La présence de ces deux pics est due aux traces de méthanol partiellement protoné, puisque la RMN ne fonctionne pas pour des noyaux dont le spin est pair, tel le deuton  $^2\text{H}$ . Le pic dont le déplacement chimique est le moins élevé est situé à  $\delta_d = 3.330$  ppm, sa position variant peu avec la température ( $\pm 0.002$  ppm au maximum). Il correspond au signal proton de  $\text{CHD}_2\text{OD}$ . Le pic dont le déplacement chimique  $\delta_g$  est plus élevé est tel que :  $4.875 \text{ ppm} < \delta_g < 5.354 \text{ ppm}$  entre 298 K et 243 K respectivement. Il correspond au signal proton de  $\text{CD}_3\text{OH}$ . La séparation  $\Delta\delta = \delta_g - \delta_d$  entre ces deux pics fournit une mesure indirecte de la température au sein de l'échantillon car la relation entre ces deux grandeurs est connue [27] :

$$\begin{aligned} \Delta\delta &= -1.5660 \cdot 10^{-5} T^2 - 2.6853 \cdot 10^{-4} T + 3.0161 \\ T &= -16.7467(\Delta\delta)^2 - 52.5130\Delta\delta + 419.1381 \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

où  $\Delta\delta$  s'exprime en ppm et la température ( $T$ ) en K dans les équations III.7. Connaissant le déplacement chimique à 0.001 ppm près, la précision à température ambiante est d'environ 0.1 K au-dessus de 282 K. Pour des températures inférieures à 282 K, la grandeur  $\Delta\delta$  a aussi été mesurée [45] mais elle ne permet pas une calibration de température plus précise que 1 K.

Le méthanol joue un second rôle en sus de celui de thermomètre *in situ*. Dans le tube RMN il est séparé du contenu des capillaires. Si la solution contient des impuretés, les pics associés dans le spectre proton pourront se trouver affectés par la variation de leur environnement chimique, tandis que ceux du méthanol demeureront inchangés dans leur forme et leur multiplicité. En revanche, si tous les pics subissent une déformation similaire (asymétrie, élargissement à la base, etc.), cela signifie plutôt que les réglages des gradients de champs doivent être corrigés. Enfin, si les réglages sont corrects mais que la réponse du méthanol est modifiée par une modification de l'environnement chimique, cela peut signifier que les capillaires ne sont pas étanches, du fait d'un défaut dans la préparation de l'échantillon ou bien d'un éclatement en cours d'expérience. Le méthanol joue donc également le rôle de garant de la viabilité de l'échantillon et des réglages de la machine.

### III.2.4 Expériences préliminaires

Une série d'expériences préliminaires, réalisées avec de l'eau pure, ont eu pour but premier de tester différents protocoles et de vérifier la répétabilité des mesures. Plusieurs paramètres sont testés pour la préparation des échantillons : le diamètre des capillaires et leur mode de scellage. Les variations du protocole décrit précédemment sont indiquées dans le tableau III.2. Les expériences sont désignées par la date à laquelle elles ont été effectuées. Le mode de scellage « cire » indique que les capillaires ont été scellés en plongeant l'extrémité de ces derniers dans de la cire fondue, tandis que « flamme » indique que les extrémités des capillaires ont été fondues grâce à un petit chalumeau. Le nombre de capillaires désigne le nombre de morceaux effectivement introduits dans le tube. Enfin, on indique une estimation du volume de solution présent dans l'ensemble des capillaires. L'incertitude sur le volume final, reportée à titre indicatif, provient de :

- l'incertitude du fournisseur sur le diamètre du capillaire ;
- la réduction de taille qui peut survenir lors du scellage à la flamme.

On remarque qu'un très petit volume est généralement suffisant pour produire un spectre RMN exploitable, mais il vaut mieux le maximiser chaque fois que c'est possible afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Ce dernier a en effet tendance à se dégrader à mesure que la température diminue et que l'échantillon vieillit. En outre, ce rapport est naturellement faible lorsqu'une espèce est présente en moindre quantité que les autres, comme c'est le cas dans les solutions de glycérol diluées (1% ou 10% par exemple).

TABLEAU III.2 – Différents modes de préparation des échantillons pour les expériences de RMN

Expérience	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )	Mode de scellage	Nombre de capillaires	Volume total ( $\text{mm}^3$ )
2018-09-12	50	cire	22	$(2.2 \pm 0.5)$
2018-10-10	50	flamme	20	$(2.0 \pm 0.5)$
2018-10-26	130	flamme	10	$(6.6 \pm 1.5)$

Les résultats des expériences menées sont présentées dans le tableau III.3, désignées là encore chacune par leur date de réalisation. Chaque expérience contient deux colonnes : la première affiche les données « brutes », directement déduite du traitement par le logiciel de traitement (TopSpin) associé à l'appareil. Les données « Renorm. » ont été corrigées selon une

procédure qui sera expliquée plus loin, mais elles ne sont pas essentielles à l'analyse qui vient présentement. Lors d'une expérience, les températures sont explorées de la plus élevée à la plus basse.

L'influence du mode de scellage est examiné dans les expériences 2018-09-12 et 2018-10-10, où les capillaires utilisés ont des diamètres identiques. Les deux expériences fournissent des résultats compatibles dans la limite des incertitudes. Les résultats à 298.15 K montrent un écart un peu plus élevé que dans les autres cas, mais les résultats demeurent proches et sont toujours compatibles à «  $2\sigma$  » près (voir annexe F). On constate en outre une dégradation de l'échantillon survenant plus rapidement dans le cas du scellage à la cire par rapport à un scellage à la flamme, bien que cela ne semble pas prêter à conséquence dans cette expérience. La dégradation se manifeste par des spectres de moins bonne qualité et où des pics additionnels et difficilement identifiable apparaissent. Les expériences se déroulant en général durant plusieurs heures, on a fait le choix de conserver le scellage à la flamme qui présente en plus le mérite de ne pas introduire une espèce chimique supplémentaire dans l'échantillon. La réactivité chimique de la cire avec les solutions est supposée négligeable, mais sa présence accrue au cours du temps (du fait du phénomène de diffusion) peut changer le voisinage chimique des espèces en solution et dégrader le spectre RMN.

L'influence du diamètre du tube est testée en comparant les expériences 2018-10-10 et 2018-10-26 pour lesquelles le mode de scellage est identique (tableau III.2). Les résultats (tableau III.3) des deux expériences sont compatibles entre eux quelle que soit la température.

TABLEAU III.3 – Coefficients d'auto-diffusion de l'eau ( $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) mesurés sur le Bruker 400 MHz

T [K]	Exp. 2018-09-12	Exp. 2018-10-10	Exp. 2018-10-26
268.15	-	$917 \pm 7$	$930 \pm 30$
273.15	$1140 \pm 20$	$1130 \pm 20$	$1130 \pm 30$
278.15	$1320 \pm 20$	-	-
279.15	$1350 \pm 20$	$1360 \pm 20$	$1330 \pm 30$
283.15	$1570 \pm 30$	-	$1480 \pm 30$
288.15	$1770 \pm 30$	$1710 \pm 30$	$1710 \pm 40$
293.15	$2100 \pm 30$	-	$2000 \pm 30$
298.15	$2410 \pm 40$	$2320 \pm 30$	$2330 \pm 20$

### III.2.5 Calibration et facteur correctif

L'intensité du gradient de champ magnétique ( $g$ ) doit être calibrée avant d'effectuer toute mesure de diffusion sur un appareil RMN. Bruker annonce une valeur de  $0.535 \text{ T} \cdot \text{m}^{-1}$  pour ses appareils. Afin de vérifier cette valeur, la méthode généralement convenue consiste à mesurer le coefficient de diffusion d'une ou de plusieurs molécules, considéré comme connu, et de corriger la valeur du gradient en conséquence. Les appareils sur lesquels les mesures ont été réalisées

(Bruker 400 et 800) ont ainsi été calibrés avec un mélange contenant un mélange d'ATP<sup>4</sup>, de glucose et de dodécylsulfate de sodium en solution dans D<sub>2</sub>O dont les coefficients d'auto-diffusion sont connus. Toutefois, Bruker fournit une autre méthode possible, qui consiste à calibrer le gradient de champ en mesurant l'auto-diffusion de l'eau à 298 K. Cette suggestion, pour pratique qu'elle puisse sembler, apporte cependant un certain nombre de commentaires.

Tout d'abord, le coefficient d'auto-diffusion de l'eau pure a été mesuré à plusieurs reprises (par exemple : [62] [66]) mais la grande variabilité (près de 20%!) des résultats contrastait avec la précision (de l'ordre de 1%) que l'on attend de la technique NMR-PGSE. Le travail de Mills [58] a permis cependant de dégager une valeur de  $D_M = (2299 \pm 5) \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en utilisant une méthode fondée sur le suivi de traceurs isotopiques. Il déduit par ailleurs que la grande variabilité des valeurs rencontrées lors des mesures par RMN provient de la calibration des gradients de champ magnétique des appareils. Cette valeur  $D_M$  est donc également considérée comme une référence possible pour calibrer les machines destinées à la mesure de coefficient d'auto-diffusion. Elle est employée par d'autres auteurs comme Gillen [31] et Price [70] qui mesurent l'auto-diffusion de l'eau à basse température. On prend, dans le cadre de ce travail, le parti de procéder de manière similaire et d'effectuer la calibration du gradient de champ à partir de l'auto-diffusion de l'eau pure mesurée par Mills. Nous opérons toutefois un raffinement qui rend la calibration plus robuste.

Les mesures de Mills s'étendent de 274 K à 318 K et leur tendance est très bien décrite par une loi de puissance de la forme :

$$D(T) = D_0 \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^\gamma \quad (\text{III.8}) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_0 = (1.61 \pm 0.05) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ T_s = (215 \pm 3) \text{ K} \\ \gamma = 2.02 \pm 0.08 \end{array} \right.$$

On voit en effet sur la figure III.10 que les résidus entre les mesures de Mills et l'ajustement sont très faibles, témoignant de sa qualité. On considère dès lors que l'utilisation de l'ajustement pour interpoler les valeurs de Mills entre 274 K et 318 K est légitime et l'on ira même jusqu'à extrapoler pour les valeurs que l'on mesure à 273 K, aucune raison n'indiquant que la tendance de l'auto-diffusion change brusquement pour des températures si proches de l'intervalle d'ajustement.

La procédure de calibration que l'on emploie est alors la suivante : on considère qu'il existe un décalage systématique entre la valeur mesurée  $D_x(T)$  du coefficient de diffusion et la valeur « réelle ». Afin de corriger ce décalage systématique, on mesure le coefficient d'auto-diffusion de l'eau pure à différentes températures et avec différents capillaires (nommés d'après la date de l'expérience). On détermine pour chaque mesure le facteur correctif qui permet de faire coïncider  $D_x(T)$  avec la valeur (interpolée) de Mills à cette même température. La valeur « corrigée », notée  $D_c(T)$  est donc définie par :

$$D_c(T) = f D_x(T) \quad (\text{III.9})$$

Les facteurs de conversion pour chaque expérience sont représentés sur la figure III.9. La dispersion aléatoire des points nous conduit à considérer que :

- $f$  ne dépend pas du capillaire utilisé ;

---

4. Adénosine triphosphate.

—  $f$  ne dépend pas de la température.

Il apparaît donc légitime de déterminer un facteur correctif moyen (voir annexe F) que l'on pourra appliquer par la suite pour toute expérience. Sa valeur est :

$$f = 0.941 \pm 0.005 \quad (\text{III.10})$$

La faible valeur de l'incertitude relative sur  $f$  garantit que l'erreur additionnelle introduite a peu d'effet par rapport à celle qui provient de la mesure de  $D_x(T)$ .

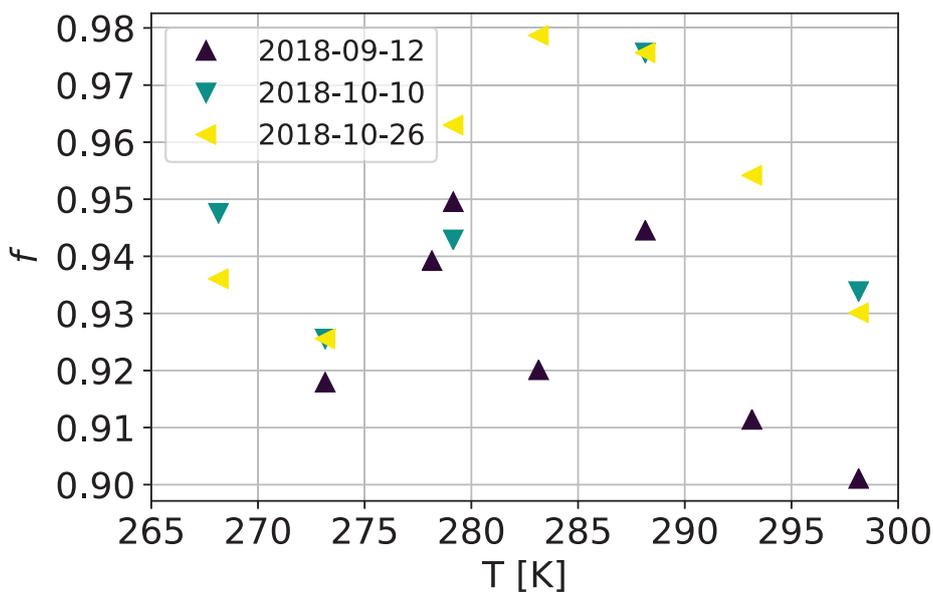


FIGURE III.9 – Facteur correctif permettant de faire coïncider l'auto-diffusion mesurée aux valeurs obtenues par Mills [58]

Une fois le facteur correctif appliqué, le coefficient d'auto-diffusion de l'eau pure obtenu dans nos trois expériences est compatible avec les valeurs interpolées de Mills quelle que soit la température (voir figure III.10). La répartition des résidus est homogène et aléatoire et plutôt uniforme, ce qui renforce la légitimité de l'application du facteur correctif moyen  $f$ . On reporte également, à titre de comparaison, les valeurs publiées par Price [70] (assorties d'une barre d'erreur corrigée [22]) qui avait réalisé une calibration à partir de la valeur de Mills à 298.15 K uniquement.

### III.3 Résultats

#### III.3.1 Résultats sur l'eau

Les expériences menées sur l'eau pure ont été réalisées dans le but de comparer les mesures de Gillen [31] et de Price [70] aux nôtres. Les deux auteurs sont en désaccord à basse température, sans raison apparente car leurs protocoles sont similaires. Le principal suspect du désaccord entre auteurs est le moyen par lequel la température est mesurée. Dans le cas de Gillen, un thermocouple est placé sous l'échantillon et non pas en son sein. De plus, l'échantillon est préparé différemment selon la température : l'eau pure se trouve directement dans le tube RMN pour les températures les plus hautes, tandis qu'elle est contenue dans des capillaires

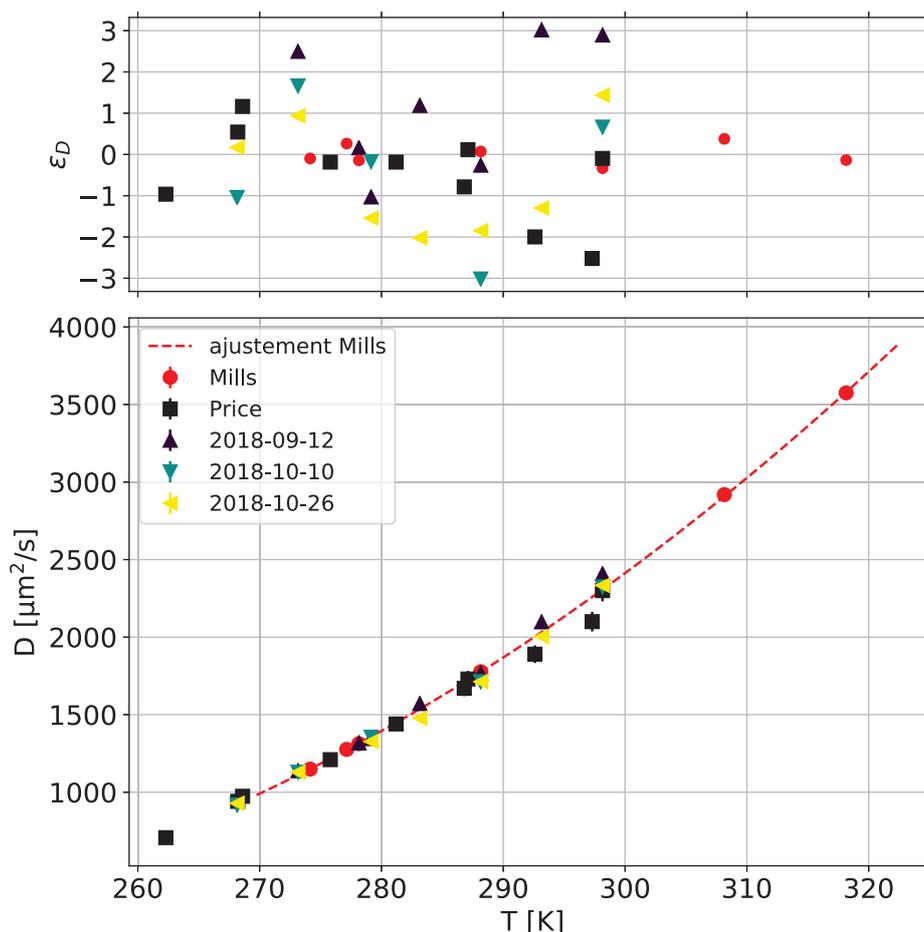


FIGURE III.10 – Coefficients d'auto-diffusion de l'eau en fonction de la température. Les résidus ( $\epsilon_D$ ) sont calculés par rapport à l'ajustement des données de Mills [58] (en rouge pointillés), une fois le facteur correctif moyen  $f$  appliqué.

(introduits dans le tube) pour les températures les plus basses afin de favoriser la surfusion. Dans le cas de Price, l'eau pure est contenue dans des capillaires introduits dans le tube. Un capillaire supplémentaire, identique aux autres, rempli de méthanol absolu ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), joue le rôle de thermomètre interne. La température est déduite de l'écart entre les pics du méthanol, dont la dépendance est connue [94].

Comparons tout d'abord nos mesures avec celles de Price et Gillen (figure III.11). L'incertitude sur les valeurs de Price a été prise comme étant de 3% [22]. À haute température ( $T > 273$  K) les mesures sont en accord dans la limite des incertitudes. À plus basse température, on relève que si les mesures semblent compatibles entre elles, une tendance systématique se dégage. Les valeurs de Price sont systématiquement supérieures aux nôtres, elles-même supérieures à celles de Gillen. Un décalage systématique est à l'oeuvre et nous suspectons la température d'être à son origine puisque l'allure générale formée par les points de chaque expérimentateur ne varie pas. Afin de mettre à l'épreuve cette hypothèse, nous allons comparer nos données à celles de Price en se ramenant à la grandeur qui permet originellement de déterminer la température : l'écart de déplacement chimique. En tout état de cause, il n'est pas possible de réaliser cela avec Gillen, puisque sa méthode de mesure est différente.

Comme cela a été expliqué précédemment, Price obtient la température de l'échantillon à partir de l'écart de déplacement chimique du méthanol absolu, que nous noterons  $\Delta_H\delta$  afin de

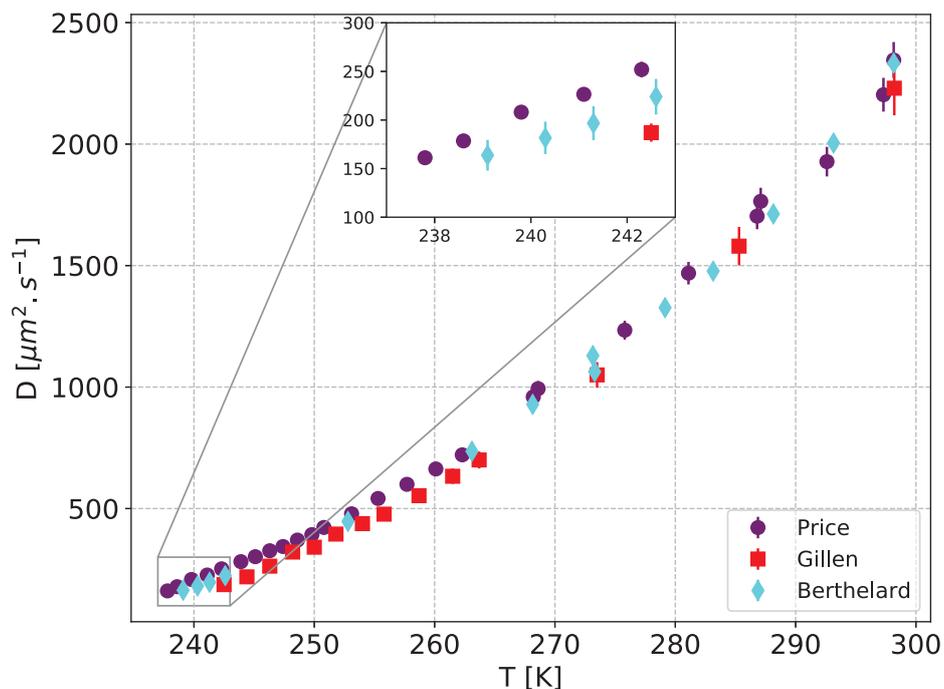


FIGURE III.11 – Coefficients d'auto-diffusion de l'eau en fonction de la température, mesurés par NMR-PGSE.

rappeler qu'il s'agit du méthanol hydrogéné. Dans notre cas, la température est obtenue à partir de l'écart de déplacement chimique entre les pics de  $\text{CD}_3\text{OH}$  et  $\text{CDH}_2\text{OD}$  au sein du méthanol- $d_4$ , que nous noterons  $\Delta_D\delta$ . Il existe une relation linéaire [46] entre les deux grandeurs  $\Delta_D\delta$  et  $\Delta_H\delta$  (voir figure III.12). Le passage de l'une à l'autre se fait par l'équation :

$$\Delta_D\delta = (1.021 \pm 0.006)\Delta_H\delta - (0.075 \pm 0.012) \quad (\text{III.11})$$

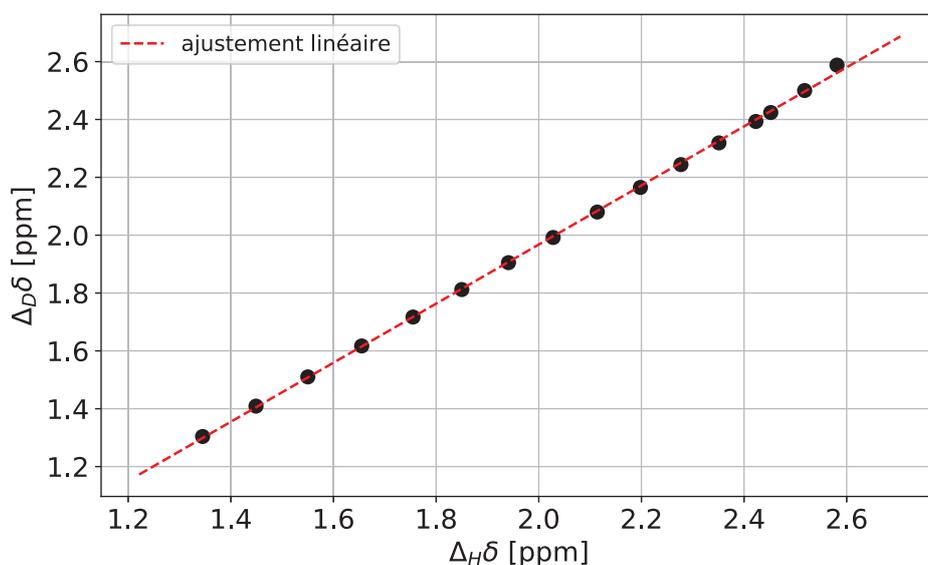


FIGURE III.12 – Relation entre les écarts de déplacement chimique des pics de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

À partir des données de l'article de Price, on détermine les valeurs  $\Delta_H\delta$  qu'il a dû mesurer initialement et on les « convertit » en  $\Delta_D\delta$ . La justification de cette procédure tient au fait que Price recourt à plusieurs approximations linéaires pour réaliser sa conversion ( $\Delta_H\delta \rightarrow T$ ) selon le domaine de température. Le fait de se ramener aux  $\Delta_H\delta$  permet de s'affranchir des éventuelles erreurs qu'a pu introduire la conversion. Elle permet aussi d'éviter l'erreur qu'introduit notre propre calibration à partir de l'équation III.7, dont on a indiqué que sa précision n'était pas aussi grande à basse température qu'à température ambiante.

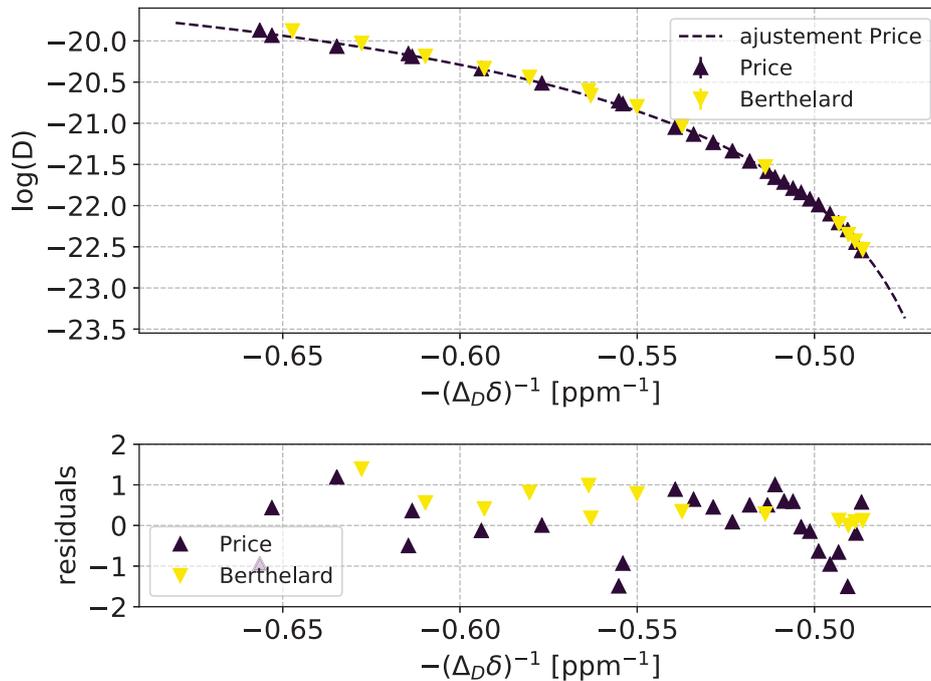


FIGURE III.13 – Coefficients d'auto-diffusion de l'eau en fonction de l'écart de déplacement chimique entre les pics du méthanol- $d_4$ .

On examine de nouveau la compatibilité entre les mesures. Pour ce faire, on réalise l'ajustement des données de Price avec une loi de puissance. La répartition aléatoire uniforme des résidus (figure III.13) montre que celui-ci est bon. On calcule ensuite les résidus entre nos données et cet ajustement, partant du principe que si elles sont compatibles avec celles de Price, la loi de puissance nous convient aussi. La répartition des résidus montre que c'est bien le cas. Toutes nos données sont très bien décrites par la loi de puissance qui décrivait la tendance de celles de Price. Le fait de se ramener aux écarts de déplacement ( $\Delta_D\delta$ ) semble donc bien avoir permis de s'affranchir du décalage systématique en température que suggérait la figure III.11. Dès lors, nos valeurs et celles de Price sont compatibles en tout points.

Cette analyse n'apporte pas de valeurs nouvelles de l'auto-diffusion de l'eau, mais elle met en lumière la difficulté de déterminer précisément la température au sein d'un échantillon. Si la thermométrie par écart de déplacement chimique est facilement mise en oeuvre, la précision limitée qu'elle offre (1 K à basse température) peut se trouver rédhibitoire. En effet, l'influence d'un écart de température lorsque celle-ci est basse est très forte sur l'incertitude du coefficient de diffusion. Par exemple, si l'on détermine  $D(T)$  selon une loi de puissance et que l'on propage l'incertitude  $u_T$  sur la valeur de  $T$ , on trouve la contribution  $u_D^{\text{fit}}$  à l'incertitude sur la valeur de  $D$  (voir annexe F). Typiquement pour le cas de l'eau pure telle que

$D((240 \pm 1) \text{ K}) = 2 \cdot 10^2 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et en considérant une loi de puissance (équation III.12) de paramètres  $T_s = 214 \text{ K}$  et  $\gamma = 2.1$  on trouve  $u_D^{\text{fit}} = 16 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui n'est pas négligeable.

### III.3.2 Résultats pour les solutions eau-glycérol

#### Synthèse graphique et lois de comportement

On considère à présent le cas des solutions de glycérol. De par la présence de deux composés moléculaires, on extrait deux coefficients d'intra-diffusion : celui de l'eau et celui du glycérol. L'ensemble des résultats obtenus pour toutes les concentrations se trouve dans la figure III.14. Nous analyserons l'évolution de l'intra-diffusion en fonction de la température et de la concentration en glycérol.

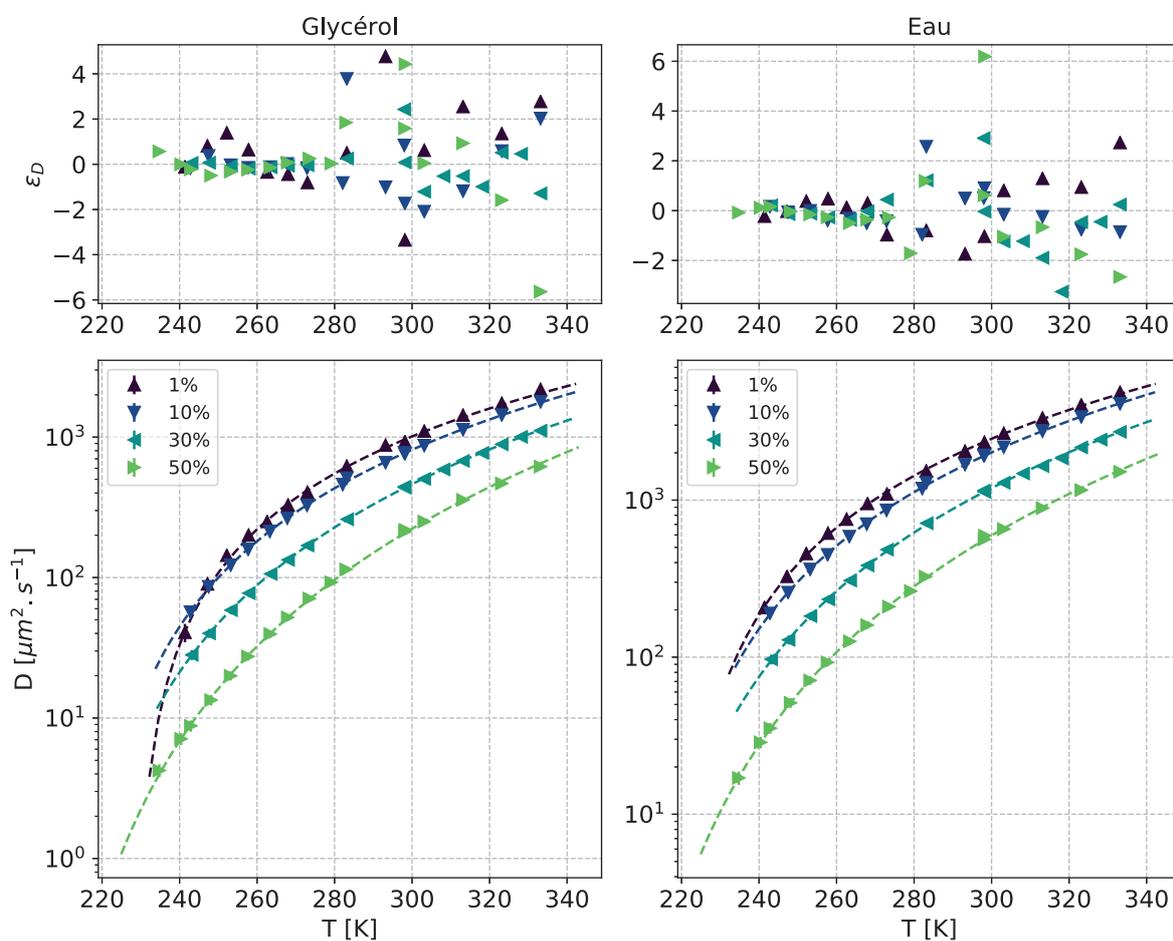


FIGURE III.14 – Au-dessous : intra-diffusion en fonction de la température pour différentes concentrations en glycérol (en masse). Les pointillés représentent un ajustement en loi de puissance. Au-dessus : résidus entre les données et l'ajustement

La représentation en échelle logarithmique est adaptée pour visualiser les données. Ceci témoigne des grandes variations que l'intra-diffusion peut connaître sur la gamme de température explorée. Deux ou trois décades peuvent être parcourues sur une plage de 100 K (figure III.14). Dans tous les cas, que ce soit pour le glycérol ou l'eau et quelle que soit la concentration, le coefficient d'intra-diffusion est monotone avec la température et augmente avec elle. Une

bonne description des données est réalisée avec une loi de puissance pour toutes les courbes :

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^\gamma \quad (\text{III.12})$$

où  $D_0$ ,  $T_s$  et  $\gamma$  sont des paramètres d'ajustement. Ceci est confirmé par l'examen des résidus qui sont répartis uniformément autour de zéro et dont la valeur est généralement comprise entre -2 et 2 (voir annexe C). Les exceptions sont rares et la répartition est assez uniforme pour affirmer raisonnablement que l'ajustement de toutes les données par une loi de puissance est une bonne description de celles-ci. L'évolution des valeurs des paramètres d'ajustement en fonction de la concentration se révèle monotone (voir figure III.15).

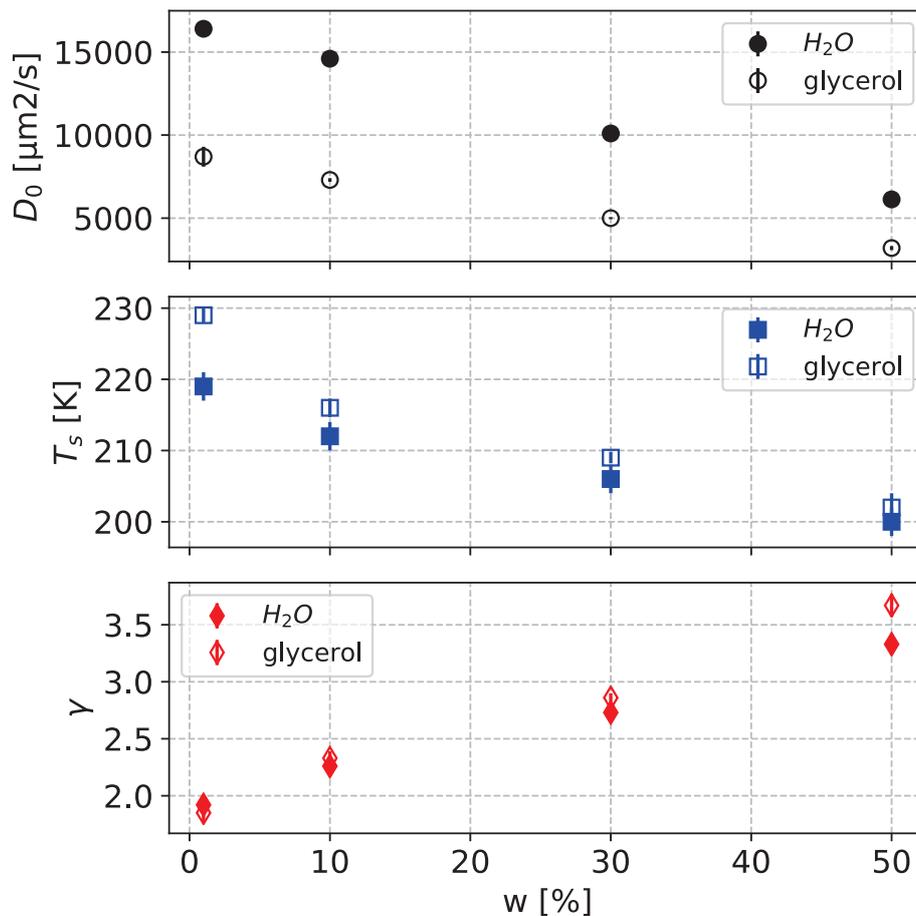


FIGURE III.15 – Évolution des paramètres d'ajustement des coefficients ( $D$ ) d'intra-diffusion en fonction de la température ( $T$ ) selon une loi de puissance de la forme  $D = D_0 \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^\gamma$

Que ce soit pour le glycérol ou pour l'eau, on constate qu'en général le coefficient d'intra-diffusion est d'autant plus élevé que la concentration en glycérol est faible. Ceci peut s'interpréter comme le fait que la présence accrue de deux molécules distinctes gêne la mobilité de chacune d'elle. Ce raisonnement, pour simpliste qu'il soit, est appuyé par d'autres données. Chen *et al.* [17] ont mesuré le coefficient d'intra-diffusion du glycérol dans le glycérol pur puis en ajoutant de l'eau lourde ( $D_2O$ ). À température donnée, l'intra-diffusion du glycérol décroît quand sa concentration diminue, donc à mesure que deux types de molécules se trouvent dans la solution. L'intra-diffusion d'une espèce semble donc sensible au titre de celle-ci dans le mi-

lieu.

Retournons aux données acquises lors de ce travail de thèse. Un phénomène curieux survient aux basses températures. On remarque pour le glycérol (figure III.14) que l'intra-diffusion à 1% diminue plus vite que celle à 10% quand la température décroît, à un point tel qu'un croisement s'opère entre les deux courbes, entre 242 K et 247 K. Pour des températures inférieures, l'intra-diffusion du glycérol dans la solution à  $w = 1\%$  est alors inférieure à celle du glycérol dans une solution  $w = 10\%$ . Ce comportement est contraire à l'observation qui jusqu'ici était que le glycérol était d'autant plus mobile ( $D$  élevé) que la concentration est faible, à température donnée. L'interprétation de cette chute de mobilité est délicate. Le glycérol est-il « gêné » par l'approche de la transition de phase liquide-liquide où pourraient se produire des hétérogénéités dynamiques [28]? En effet, la température de fusion d'un mélange à  $w = 1\%$  est proche de celle de l'eau pure (à environ 1 K près) (figure I.7), de sorte que les températures présentement évoquées sont 30 K inférieures, proches de la température de nucléation homogène.

On remarque en outre que le comportement de l'intra-diffusion de l'eau au sein de la solution semble suivre la même tendance. Les valeurs obtenues à  $w = 1\%$  semblent diminuer plus vite que celles à  $w = 10\%$  quand la température diminue (figure III.14). En extrapolant les données on pourrait déterminer une température de croisement entre 230 K et 235 K, plus basse que dans le cas du glycérol.

### Comparaison avec la littérature

Des mesures de diffusion sur le système binaire eau-glycérol ont été réalisées par d'Errico *et al.* [23], relevant le coefficient d'intra-diffusion des molécules d'eau et de glycérol à 298 K pour des concentrations variées. Pour le coefficient d'intra-diffusion de l'eau dans les solutions binaires, on peut se référer aux simulations numériques de Chen *et al.* [18], toujours à 298 K. Le coefficient d'intra-diffusion du glycérol a également été mesuré par Mallamace *et al.* [57] mais plutôt dans le domaine des hautes concentrations ( $w > 75\%$ ). Tous ces résultats sont tracés en figure III.16 où l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique.

Commençons par nous intéresser à la diffusion du glycérol et apportons quelques commentaires sur le travail de d'Errico qui fournit un grand nombre de valeurs expérimentales à 298 K. Les coefficients d'intra-diffusion de chaque espèce ont été mesurés par NMR-PGSE mais sur un appareil dont la résolution en déplacement chimique est cinq à dix fois inférieure à ceux que nous avons utilisés. En outre, il souligne la difficulté de distinguer le signal du glycérol de celui de l'eau dans les solutions diluées, ce qui l'empêche *in fine* de réaliser des mesures pour des concentrations inférieures à  $w = 40\%$  en utilisant l'eau comme solvant. Afin d'améliorer la qualité des signaux, le solvant utilisé à basse concentration est alors l'eau lourde ( $D_2O$ ). Cependant, la diffusion des espèces est sensible aux interactions avec le solvant et d'Errico apporte une correction à ses valeurs en les multipliant par 1.23. Ce facteur représente le rapport entre les coefficients d'auto-diffusion de l'eau normale et l'eau deutérée. Cette approche est supportée par le travail de Mills [58] [59] dont les travaux sur les rapports isotopiques montre que l'on peut considérer qu'ils dépendent en première approximation du rapport des masses des isotopes. Dans notre cas, nous avons pu réaliser toutes nos expériences avec  $H_2O$  pour solvant jusqu'à des concentrations très faibles ( $w = 1\%$ ) sans recourir à un artifice de correction additionnel. On remarque tout d'abord que les valeurs de d'Errico lui-même ont du mal à se recouvrir dans l'intervalle  $w \in [60\%, 80\%]$ , montrant un décalage systématique : les valeurs

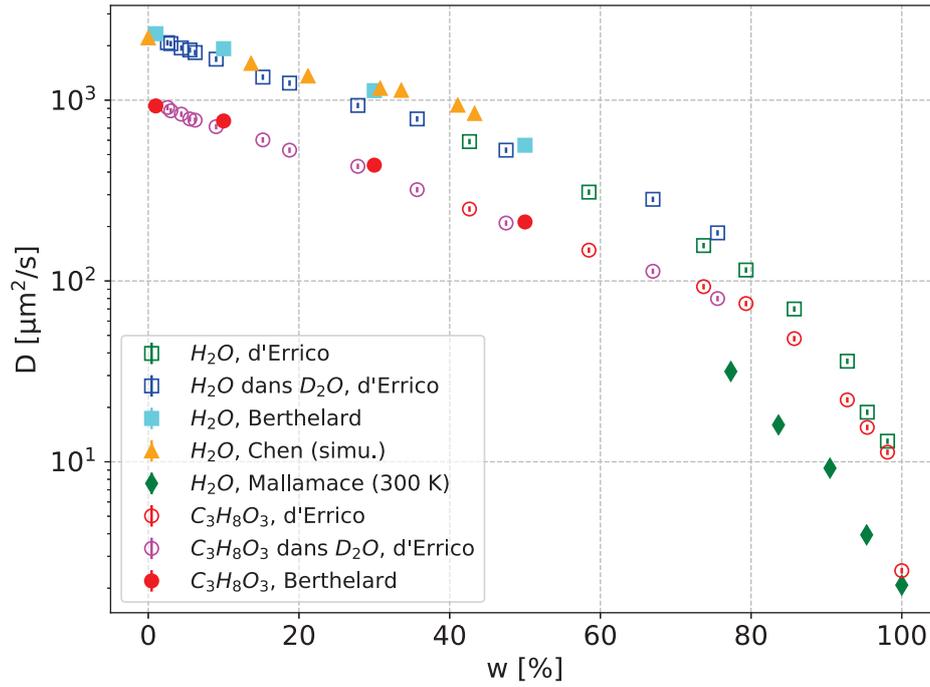


FIGURE III.16 – Coefficients d'intra-diffusion de l'eau et du glycérol mesurés et simulés (Chen [18]) dans des mélanges binaires.

mesurées dans  $H_2O$  sont inférieures à celles mesurées dans le solvant  $D_2O$ . Si l'on compare les données de d'Errico à nos mesures, les coefficients d'intra-diffusion de l'eau mesurés dans le mélange  $D_2O$ -glycérol sont inférieures aux nôtres mesurées dans une solution eau-glycérol, en dépit de leur facteur correctif. Elles sont cependant du même ordre de grandeur. Citons en plus le travail de Mallamace *et al.* [57] qui réalise aussi quelques mesures à haute concentration mais pour une température de 300 K au lieu de 298 K. Les valeurs de l'intra-diffusion de l'eau au sein des solutions sont très inférieures aux valeurs mesurées par d'Errico, et complètement incompatibles. La différence de température entre les mesures ne semble pas suffisante pour expliquer un tel écart. En effet, on a montré plus haut que la loi de puissance (équation III.12) convenait généralement pour décrire l'évolution de l'intra-diffusion avec la température. Faisons l'hypothèse que c'est toujours le cas à haute concentration et supposons une variation de température  $\delta T$ . On évalue par un développement limité au premier ordre la variation  $\delta D$  résultante sur le coefficient de diffusion :

$$\delta D \simeq \left( \frac{dD}{dT} \right) \delta T \simeq \frac{D}{T - T_s} \delta T \quad (\text{III.13})$$

Étant donné l'évolution monotone des paramètres d'ajustement (voir figure III.15), on extrapole le comportement pour des concentrations plus élevées et on considère que  $150 \text{ K} < T_s < 200 \text{ K}$ . La variation relative du coefficient d'intra-diffusion du glycérol du fait d'une variation de température  $\delta T = 2 \text{ K}$  s'encadre alors :

$$1.3\% < \frac{\delta D}{D} < 2\% \quad (\text{III.14})$$

Cette faible variation, imputable à la différence de température, n'explique donc pas la différence entre les valeurs de Mallamace et de d'Errico. Nos propres mesures n'ont pas été réalisées

à des concentrations assez élevées pour déterminer si elles sont compatibles avec la tendance de l'un ou l'autre de ces deux auteurs. Cependant, l'accord qualitatif rencontré entre nos valeurs et celles de d'Errico abonde en faveur de ce dernier plutôt que Mallamace, qui de surcroît réalise ses mesures dans le solvant  $D_2O$ .

Comparons à présent nos mesures aux simulations de Chen *et al.* qui ont calculé le coefficient d'intra-diffusion de l'eau dans des solutions eau-glycérol plutôt diluées. Les simulations et les expériences sont plutôt en accord, tant sur la tendance du coefficient d'intra-diffusion de l'eau que sur les valeurs qui semblent s'interpoler entre elles de façon convenable. Chen *et al.* interprétaient également la baisse de mobilité du solvant comme une conséquence de ses interactions avec le soluté. Alors que la concentration en glycérol augmente, de plus en plus de molécules d'eau peuvent interagir avec les molécules de glycérol en formant des liaisons hydrogènes. Ces interactions gênent leur mobilité puisque la molécule de glycérol, plus massive, diffuse plus lentement que le solvant aqueux.

Discutons à présent le comportement du coefficient d'intra-diffusion de glycérol. Les valeurs de d'Errico, mesurées dans l'eau légère comme l'eau lourde, montrent un meilleur recouvrement entre elles entre  $w = 40\%$  et  $w = 80\%$  que les valeurs pour l'intra-diffusion de l'eau. En revanche, elles montrent un décalage systématique par rapport aux valeurs mesurées dans le cadre de ce travail de thèse. L'intra-diffusion du glycérol mesurée par d'Errico est généralement inférieure à celle que nous mesurons. La différence est de l'ordre de 10%, si l'on compare par interpolation des valeurs. La tendance est cependant la même pour les deux jeux de données : la mobilité diminue quand la concentration en glycérol augmente.

Il nous reste à discuter de nouveau l'évolution de coefficient d'intra-diffusion du glycérol, mais en fonction de la température pour une concentration donnée. On compare nos mesures aux simulations de Giovambattista *et al.* [2]. Ce dernier utilise différents modèles respectivement pour l'eau et le glycérol. Nous faisons le choix de s'intéresser aux données calculées à partir du modèle TIP4P/2005 pour l'eau qui est reconnu pour reproduire son comportement assez fidèlement par rapport à l'expérience. Un seul modèle pour le glycérol était associé au TIP4P/2005 de l'eau dans l'article de Giovambattista *et al.* Les concentrations en glycérol dans ces simulations s'étendent sur une large gamme allant de  $w = 7\%$  à  $w = 100\%$ . Nous avons sélectionné les concentrations qui s'approchaient le plus des nôtres afin d'effectuer les comparaisons. Nos mesures et les simulations de Giovambattista sont reportées sur la figure III.17 selon la représentation d'Arrhénius.

### Lien entre les coefficients d'intra-diffusion du glycérol et de l'eau

Nous avons discuté le comportement de l'intra-diffusion de l'eau ( $D_e$ ) et du glycérol ( $D_g$ ) dans les mélanges à  $w < 50\%$  pour chaque molécule séparément. Nous n'avons pas encore évoqué de lien entre les deux grandeurs, ce que l'on se propose de faire ici. On fait tracer le rapport  $D_g/D_e$  en fonction de la température pour toutes les températures explorées (voir figure III.18) et pour toutes les concentrations. Rappel est fait que les concentrations sont assez faibles pour considérer qu'à tout moment le glycérol est bien un soluté, puisque  $w = 50\% \Leftrightarrow x_g = 16\%$ . Les molécules de glycérol sont donc encore largement minoritaires dans la solution la plus concentrée dont nous disposons (dans un rapport de 1 molécule de glycérol pour 6 molécules d'eau environ).

On remarque tout d'abord que  $D_g/D_e$  dépend assez peu de la concentration, à tempéra-

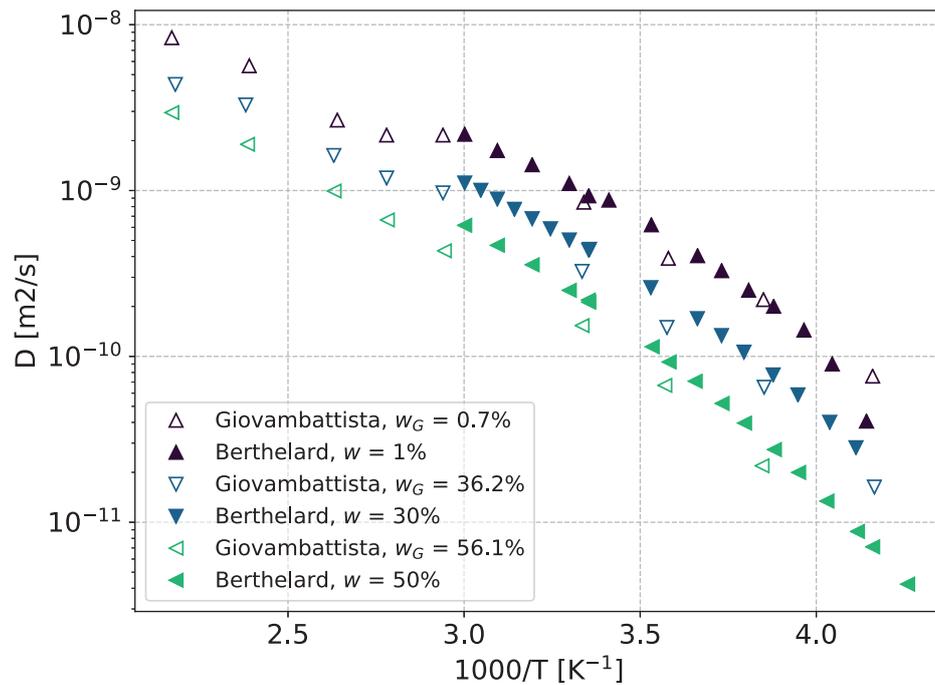


FIGURE III.17 – Évolution du coefficient d'intra-diffusion du glycérol en fonction de la température. Comparaison entre mesures et simulations [2].

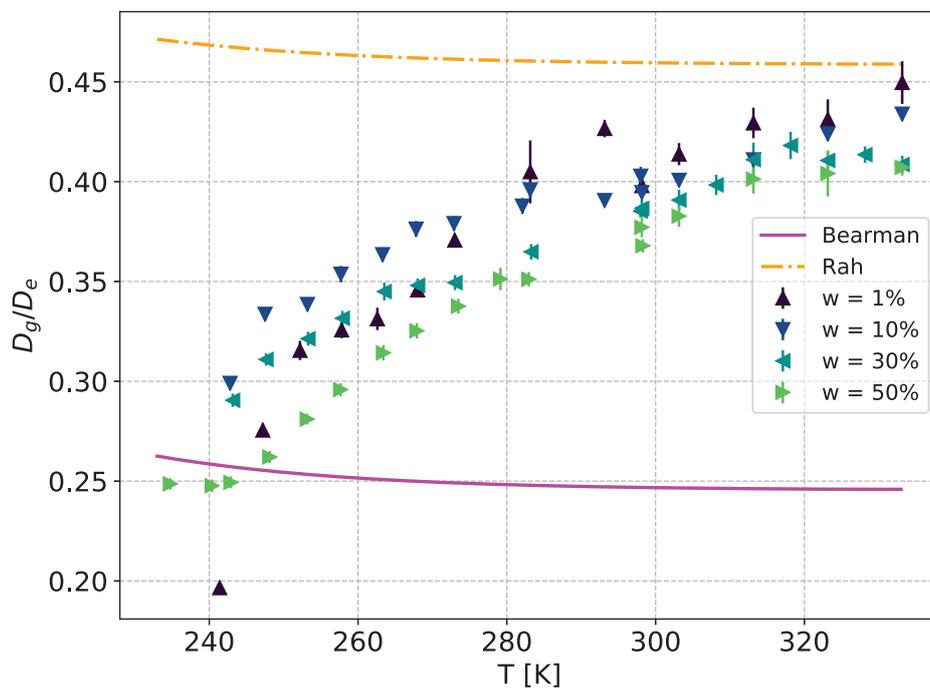


FIGURE III.18 – *Ratio* entre l'intra-diffusion du soluté et celle du solvant en fonction de la température, pour différentes concentrations massiques en glycérol. Comparaison avec les prédictions théoriques de Bearman [5] et Rah [75].

ture donnée. Les valeurs sont assez proches d'une concentration à l'autre à haute température ( $T > 298$  K), mais le rapport semble diminuer quand la concentration augmente. Pour  $T < 275$  K,  $D_g/D_e$  devient une fonction non monotone de la concentration en glycérol. Pour toutes les concentrations en glycérol, le comportement en fonction de la température est toute-

fois identique :  $D_g/D_e$  augmente avec la température. Les variations sont cependant plus fortes à basse température. Ces résultats sont en accord du point de vue des valeurs avec les simulations de Giovambattista *et al.* [2] utilisant le modèle  $BC + TIP4P/2005$  pour simuler le rapport  $D_g/D_e$ . Ils trouvent de la même manière des valeurs proches à haute température, puis une décroissance de  $D_g/D_e$  quand la température diminue. La décroissance forte pour la concentration  $w = 1\%$  n'est cependant pas prédite par les simulations (où  $x_g = 0.14\% \Leftrightarrow w = 0.7\%$ ) qui s'arrêtent pourtant à 240 K. Ce comportement violent à basse température et basse concentration continue donc de défier les attentes.

Effectuons une comparaison de ces résultats avec les approches théoriques existantes. Bearman [5] propose une description de la théorie de la diffusion dans les liquides binaires qui se construit indépendamment de la viscosité et qui procède d'approximations sur les fonctions de corrélations de paires de la vitesse des molécules. Le résultat principal émanant de ces calculs est toutefois remarquablement simple : le *ratio* entre les coefficients d'intra-diffusion des espèces constituant un mélange binaire est inversement proportionnel à celui de leurs volumes molaires respectifs. Afin de tester cette affirmation, on calcule tout d'abord le volume molaire  $V_m$  de chaque espèce à partir de la masse molaire ( $M$ ) et de la masse volumique ( $\rho$ ) :

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (\text{III.15})$$

Dans cette expression, la masse molaire est constante mais la masse volumique dépend implicitement de la température, ce qui implique que c'est également le cas du volume molaire. On exprime donc le rapport  $D_g/D_e$  plutôt en fonction de la masse volumique afin de faire ressortir les paramètres qui peuvent causer des variations :

$$\frac{D_g}{D_e}(T) = \frac{M_e \rho_g(T)}{M_g \rho_e(T)} \quad (\text{III.16})$$

$D_g$ : coefficient d'intra-diffusion du glycérol
$\rho_g$ : masse volumique du glycérol
$M_g$ : masse molaire du glycérol
$D_e$ : coefficient d'intra-diffusion de l'eau
$\rho_e$ : masse volumique de l'eau
$M_e$ : masse molaire de l'eau
$T$ : température

On a accès à la masse volumique de l'eau et du glycérol dans une gamme de température assez large à partir de la littérature. Pour l'eau et le glycérol purs, les valeurs au-delà de 273.15 K sont issues de [81]. Concernant l'eau dans l'état surfondu, les valeurs proviennent du travail de Hare et Sorensen [40]. L'ensemble des données pour l'eau s'ajuste très bien avec un polynôme d'ordre 4 (voir figure III.19). Dans le cas du glycérol, l'évolution de la masse volumique en fonction de la température est bien décrite par une relation affine. Cette tendance ne semblant pas changer dans l'état surfondu (à 273 K, la surfusion du glycérol est déjà conséquente car il fond à 291 K), on prend le parti dans le cadre de cette discussion d'extrapoler les valeurs de la masse volumique entre 273 K et 243 K.

Citons une autre approche théorique, développée plus récemment par Rah et Eu [74], dans le but de déterminer le coefficient de diffusion dans les liquides. L'approche est fondée sur le travail nécessaire pour créer un volume libre pour chaque molécule et considère le processus comme étant activé au sens d'Arrhénius. Le coefficient de diffusion dépend alors du volume moléculaire et du volume libre. Le premier est lié à la composition du système, il dépend des

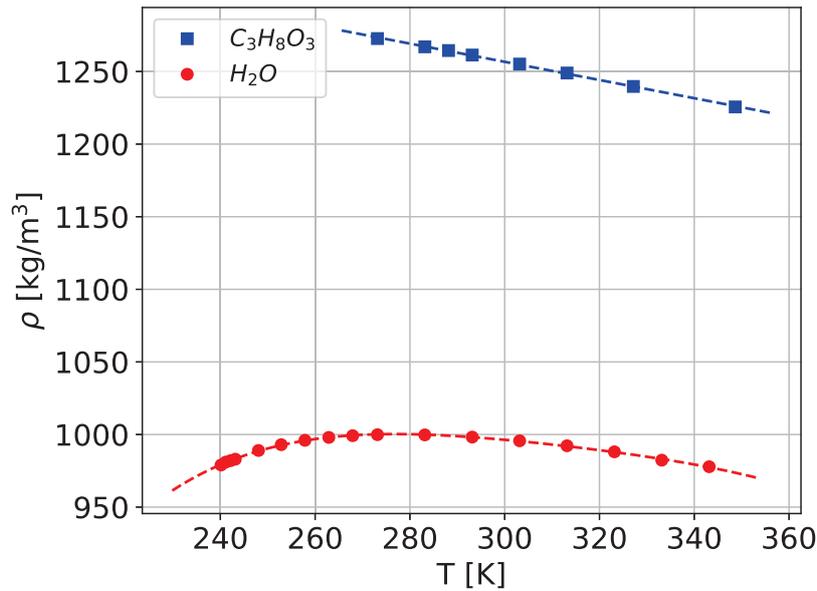


FIGURE III.19 – Masse volumique de l’eau et du glycérol en fonction de la température. Les lignes en pointillés sont des ajustements, respectivement linéaire et polynomial d’ordre 4.

fractions molaires des constituants. Le second est accessible à partir de l’équation d’état de Van der Waals [74]. À partir de ce résultat et en supposant que la fraction molaire d’une espèce tend vers zéro, Rah montre [75] que les coefficients d’intra-diffusion des deux espèces (soluté et solvant) sont liée ainsi :

$$\frac{D_g}{D_e} = 4 \left(1 + \frac{r_g}{r_e}\right)^{-1} \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M_e}{M_g}\right)} \quad \text{(III.17)}$$

- $D_g$  : coefficient d’intra-diffusion du soluté (glycérol)
- $D_e$  : coefficient d’auto-diffusion du solvant (eau)
- $r_1$  : rayon de la molécule de solvant
- $r_2$  : rayon de la molécule de soluté
- $M_e$  : masse molaire solvant
- $M_g$  : masse molaire du soluté

Cette relation est relativement simple et stipule que  $D_g$  et  $D_e$  sont en relation linéaire et que le rapport de l’un avec l’autre ne dépend que des caractéristiques des molécules impliquées dans le système binaire. En particulier, rien n’indique *a priori* une quelconque dépendance avec la température. Rah utilise cette relation pour déterminer le rayon de Van der Waals des molécules de soluté et de solvant. Nous procédons ici dans l’autre sens car nous considérons plutôt le rayon de l’eau et du glycérol comme connus ou calculables et mettons à profit l’équation III.17 comparer le *ratio*  $D_g/D_e$  de la théorie avec celui de l’expérience. On estime ici grossièrement le rayon effectif d’une molécule en partant du volume molaire et en considérant une forme sphérique.

$$r = \left(\frac{3M}{4\pi\rho\mathcal{N}_A}\right)^{1/3} \quad \text{(III.18)}$$

- $r$  : rayon effectif de la molécule
- $M$  : masse molaire de la molécule
- $\mathcal{N}_A$  : constante d’Avogadro-Ampère

$\rho$  : masse volumique du liquide moléculaire | pur

La masse volumique dépendant implicitement de la température et on peut penser intégrer directement au modèle de Rah cette dépendance. On calcule donc le rayon de l'eau et du glycérol à partir de l'équation III.18 en prenant pour masse volumique les valeurs trouvées dans la littérature (voir figure III.19), puis on déduit le rapport  $D_g/D_e$  à l'aide de l'équation III.17.

Discutons à présent la comparaison entre ces deux théories et nos valeurs expérimentales. Concernant Bearman, le rapport  $D_g/D_e$  (équation III.16) le résultat est représenté par la ligne pleine sur la figure III.18. L'accord est correct en ordre de grandeur mais il sous-estime complètement les valeurs expérimentales. La dépendance en température est presque inexistante et se produit même à l'inverse de ce qui est attendu à basse température. Gardons cependant à l'esprit que dans ce domaine, nous avons eu recours à des valeurs extrapolées pour les masses volumiques.

Dans le cas de Rah et en dépit d'une approche plutôt simpliste des rayons moléculaires de chaque espèce, on trouve encore un résultat du bon ordre de grandeur par rapport aux données expérimentales. La dépendance en température est cependant très faible et se produit également dans le mauvais sens, comme dans le cas de Bearman. Cette correction du modèle de Rah par l'approche de la densité n'est donc pas très concluante, mais a le mérite de fournir un ordre de grandeur correct.

On retient que les prédictions théoriques de Bearman et de Rah fournissent une estimation grossière (du même ordre de grandeur) du rapport entre l'intra-diffusion du soluté et du solvant; Bearman sous-estime les valeurs expérimentales tandis que Rah les surestime. Ces modèles intègrent mal la dépendance en température de ce *ratio*, suggérant que ces modèles peuvent être raffinés en intégrant des corrections appropriées.

## Chapitre IV

# La relation de Stokes-Einstein dans les mélanges eau-glycérol

### IV.1 Obtention de la relation de Stokes-Einstein

Les chapitres précédents relatent l'obtention de la viscosité de solutions eau-glycérol et du coefficient de diffusion des molécules en leur sein. Des tendances ont été dégagées pour chaque grandeur, en fonction de la température comme de la concentration. Désormais, on s'intéresse au couplage entre les deux grandeurs. Comme cela a été évoqué (section I.2), le phénomène de diffusion et celui de viscosité sont d'ordinaire reliés par la relation de Stokes-Einstein (équation I.11). Dans le cas particulier où l'élément diffusant n'est pas un corps macroscopique mais les molécules elles-mêmes au sein du liquide, une relation analogue (équation I.14) existe et traduit le couplage entre la viscosité et l'auto-diffusion. Dès lors que cette relation n'est plus respectée, on parle donc de découplage ou de violation de la relation de Stokes-Einstein. Désormais en possession de toutes les données nécessaires, on peut tester cette relation à diverses concentrations pour les deux espèces en présence dans les solutions : l'eau et le glycérol. On choisit de sonder le découplage en déterminant l'évolution du rayon hydrodynamique de la molécule dont la définition est donnée par la relation I.13 et qui s'exprime donc :

$$a = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (\text{IV.1})$$

k <sub>B</sub> : constante de Boltzmann
T : température
η : viscosité du fluide
D : coefficient d'intra-diffusion de la molécule

Le rayon hydrodynamique alors obtenu est à comparer à la taille réelle de la molécule. Pour le cas où  $w = 1\%$ , la viscosité n'a pas été mesurée par DDM et il n'est fait nulle part mention d'une telle mesure dans la littérature. La viscosité est pourtant nécessaire afin d'obtenir le rayon hydrodynamique à cette concentration comme aux autres où  $D$  a été mesuré (10%, 30%, 50%). Pour de très basses concentrations ( $w \rightarrow 0$ ), Schültz *et al.* [80] proposent une correction de la viscosité :

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5v) \quad (\text{IV.2})$$

η : viscosité de la solution
η <sub>0</sub> : viscosité de l'eau pure
v : fraction volumique du soluté

La fraction volumique  $v$  est liée à la fraction massique  $w$  par la relation :

$$v = \frac{w}{w + (1 - w) \frac{\rho_g}{\rho_e}} \quad (\text{IV.3})$$

	$v$ : fraction volumique en glycérol
	$w$ : fraction massique en glycérol
	$\rho_g$ : masse volumique du glycérol
	$\rho_e$ : masse volumique de l'eau

La fraction volumique peut dépendre implicitement de la température puisque les masses volumiques en dépendent. Cependant c'est le rapport des masses volumiques qui intervient dans l'expression. À l'aide des données connues (voir figure III.19) et en procédant par extrapolation en-dessous de 273 K pour le glycérol, on peut évaluer la fraction volumique en fonction de la température, dont la représentation est donnée en figure IV.1. L'extrapolation de la densité du glycérol jusqu'à 30 K en-dessous de la température la plus basse mesurée est justifiée par la régularité que présentent les autres points.

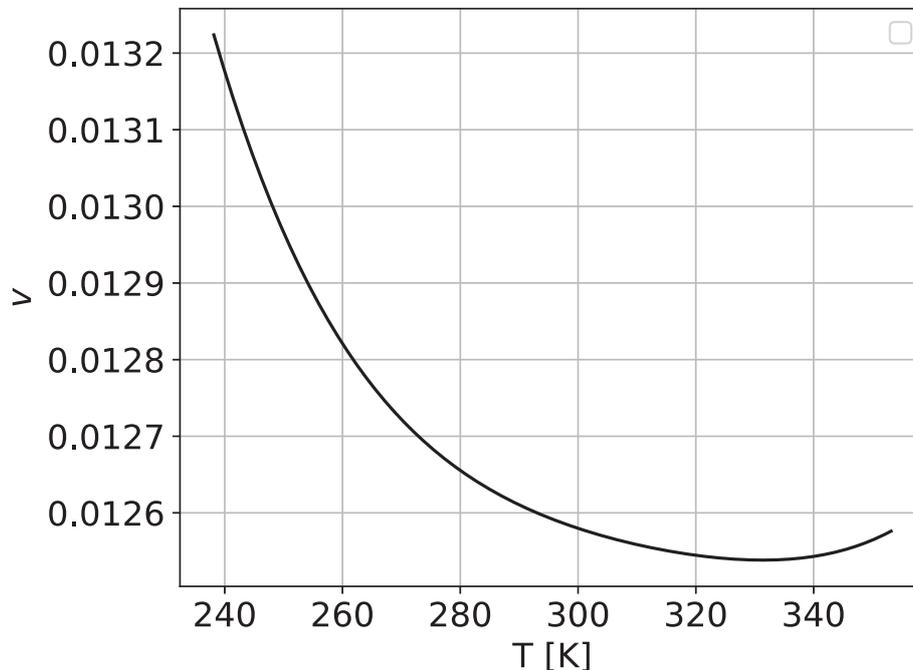


FIGURE IV.1 – Fraction volumique de glycérol en fonction de la température pour une solution contenant  $w = 1\%$  de glycérol.

La fraction volumique est de l'ordre de  $v \simeq 1.3\%$ . Elle ne connaît pas de variation supérieure à 5% dans l'intervalle de température considéré. En outre, si l'on compare la viscosité de l'eau pure à celle calculée pour  $w = 1\%$  avec la relation IV.2, on constate qu'il y a peu de différence entre les deux quantités. La viscosité de l'eau pure est calculée à partir d'une loi de puissance (équation II.32) [22] qui décrit très bien les données expérimentales. L'écart relatif entre les deux viscosités est faible : de l'ordre de 3% (voir figure IV.2) et il varie peu avec la température. Cet écart est si faible qu'il n'est pas sûr que l'on puisse discriminer la viscosité de l'eau pure de celle d'un mélange eau-glycérol à  $w = 1\%$  avec le montage DDM du chapitre II. Tout ceci suggère que la correction de la viscosité par l'équation IV.2, si tant est qu'elle soit valide, changera peu les résultats par rapport à si l'on avait pris directement les valeurs de l'eau pour faire les calculs. Quoi qu'il en soit, dans la suite on considère que chaque fois que l'on évoque la viscosité du

mélange eau-glycérol à  $w = 1\%$ , il s'agit de la valeur **calculée** avec la correction de Schültz.

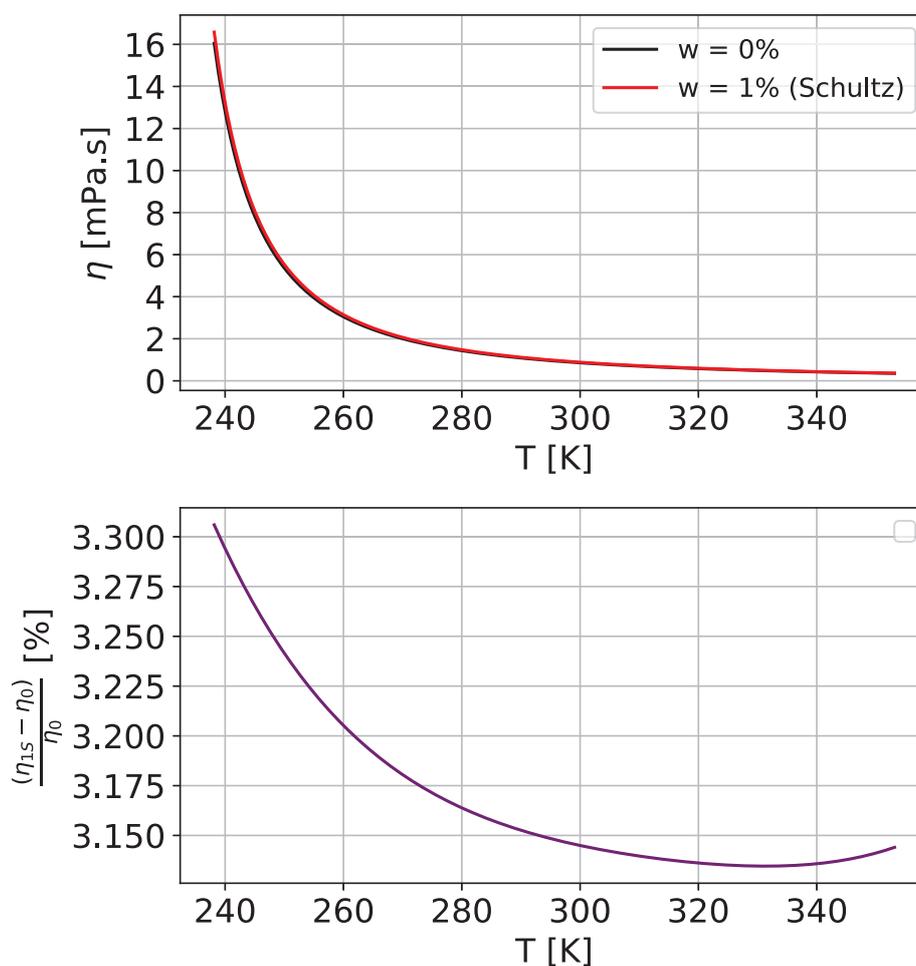


FIGURE IV.2 – Comparaison entre la viscosité de l'eau et celle d'une solution de glycérol à  $w = 1\%$  calculée par la relation IV.2 en extrapolant la densité du glycérol à températures inférieures à 273 K. En haut : les viscosités en fonction de la température. En bas : l'écart relatif entre la correction de Schültz et la viscosité de l'eau pure.

Un autre type de correction est envisageable pour la viscosité, bien que procédant d'une extrapolation discutable. Nous le reportons ici à titre d'information. Saleh *et al.* ont mesuré [78] la viscosité de solutions aqueuses de quelques diols dilués (fraction molaire inférieure à 10%). Dans le cas du propane-1,2-diol, « cousin » du glycérol<sup>1</sup>, l'excès de viscosité par rapport à l'eau pure est d'environ 5 à 10% pour des températures comprises entre 303.15 K et 323.15 K et une concentration d'environ  $w = 1\%$  en soluté. Cependant, en quelle mesure peut-on véritablement transposer le comportement d'un diol à celui d'un triol? Pour le moment et en l'absence de données supplémentaires, nous préférons appliquer la correction de Schültz qui dépend de la fraction volumique que l'on peut évaluer assez facilement.

1. propane-1,2,3-triol

## IV.2 Résultats et discussion

### IV.2.1 Interprétation par le rayon hydrodynamique

Pour toutes les concentrations en glycérol, on étudie l'évolution du rayon hydrodynamique, déduit de l'équation IV.1, des molécules constituant le mélange : l'eau et le glycérol.

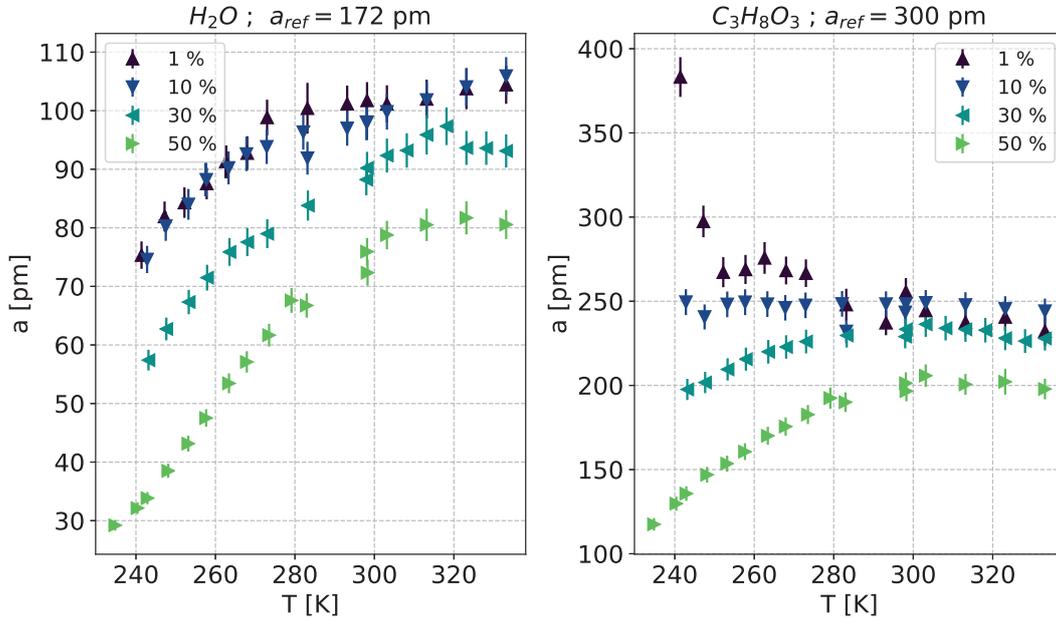


FIGURE IV.3 – Rayon hydrodynamique de l'eau et du glycérol en fonction de la température, pour diverses concentrations en glycérol. Le rayon physique de chaque molécule est indiqué en tant que référence.

Commençons par analyser le comportement du rayon hydrodynamique de l'eau dans les mélanges eau-glycérol. On rappelle auparavant que la valeur de l'intra-diffusion de l'eau utilisée pour calculer rayon hydrodynamique à partir de l'équation IV.1 est utilisée en négligeant le phénomène d'échange de protons pouvant affecter sa valeur (voir discussion au paragraphe III.1.3 à ce sujet). On constate d'emblée que même les plus grandes valeurs atteintes (voir figure IV.3, à gauche) sont bien inférieures avec la valeur de référence de  $a_{ref}^e = 172$  pm d'au moins 40%. À concentration donnée, le rayon hydrodynamique augmente quand la température augmente, jusqu'à atteindre une région de plateau à partir de 300 K environ. Cependant, la valeur du rayon hydrodynamique correspondant au plateau diffère selon les concentrations. Pour les basses concentrations ( $w = 1\%$  et  $w = 10\%$ ), les valeurs du rayon hydrodynamique sont même compatibles entre elles pour presque toutes les températures, avec une tendance tout de même à ce que les valeurs pour  $w = 10\%$  soient plus basses que celles à  $w = 1\%$  quand  $T < 300$  K. Cette tendance est en revanche évidente lorsque la concentration augmente. En résumé, à température donnée, le rayon hydrodynamique de l'eau  $a_w^e(T)$  est tel que :

$$a_1^e(T) \gtrsim a_{10}^e(T) > a_{30}^e(T) > a_{50}^e(T) \quad (\text{IV.4})$$

tout en gardant à l'esprit qu'il est difficile de trancher pour le cas à basse concentration. Dans tous les cas cependant il est important de souligner que le fait que le rayon hydrodynamique dépende de la température indique que **la relation de Stokes-Einstein (équation I.14) est vio-**

lée.

Le cas du glycérol est très intéressant car il montre une variété de comportements plus grande encore. Tout d'abord, on constate que pour toutes les concentrations, la plupart des valeurs du rayon hydrodynamique du glycérol ( $a_w^g(T)$ ) sont inférieures à la valeur de référence  $a_{ref}^g = 300$  pm, mais d'environ 15%, alors que la valeur de référence est elle-même connue avec une précision de 10% environ [80]. Pour  $T < 280$  K, la valeur du rayon hydrodynamique diminue quand la concentration augmente, de façon analogue au comportement de l'eau (équation IV.4) avec une distinction plus tranchée entre  $w = 1\%$  et  $w = 10\%$  cependant. En revanche, pour  $T > 280$  K, le rayon hydrodynamique présente un plateau de valeurs quelle que soit la concentration. Les valeurs peuvent être considérées comme compatibles pour toutes les concentrations sauf  $w = 50\%$  et fournissent un premier encadrement du rayon hydrodynamique du glycérol :

$$225 \text{ pm} < a^g < 255 \text{ pm} \quad (\text{IV.5})$$

Pour la concentration  $w = 50\%$  le rayon s'évalue plutôt à  $a_{50}^g \simeq 200$  pm, soit 30% environ inférieur à la valeur de référence.

Considérons à présent le comportement du rayon hydrodynamique pour chaque concentration de façon individuelle. Pour les concentrations  $w = 30\%$  et  $w = 50\%$  le comportement est analogue à celui vu pour l'eau : le rayon hydrodynamique augmente avec la température jusqu'à atteindre un plateau où la valeur devient stable, indiquant que la relation de Stokes-Einstein est respectée dans un certain intervalle de température. Elle est en revanche violée à basse température ( $T < 298$  K).

Pour les mélanges de concentration  $w = 10\%$ , un comportement inattendu survient : le rayon hydrodynamique est constant vis à vis de la température, dans la limite des incertitudes, indiquant que la relation de Stokes-Einstein est respectée sur une gamme de température de 100 K ! On peut en déduire une valeur pour le rayon hydrodynamique du glycérol, indépendante de la température, avec une précision bien meilleure que l'encadrement précédent en calculant la moyenne pondérée par les incertitudes. On trouve :

$$a_{10}^g = (246 \pm 2) \text{ pm} \quad (\text{IV.6})$$

Cette valeur est plus petite que la valeur de référence, mais l'ordre de grandeur est respecté, ce qui reste remarquable. On rappelle en effet que l'estimation de la taille d'un traceur dont la taille est proche de celle des molécules du solvant ne devrait pas être possible en toute rigueur en utilisant la relation de Stokes-Einstein cette dernière étant établie dans l'approximation des milieux continus. Le fait que la relation de Stokes-Einstein soit respectée à  $w = 10\%$  alors qu'elle ne l'était pas à plus haute concentration nous a conduit à faire des mesures à plus basse concentration ( $w = 1\%$ ), qui n'étaient initialement pas prévues. Le but était alors de déterminer si la relation de Stokes-Einstein serait de nouveau respectée ou si elle serait violée. Dans le premier cas, on aurait pu supposer l'existence d'une « concentration seuil » matérialisant le passage d'un domaine de couplage viscosité-diffusion à un domaine de découplage. Dans le second cas, la concentration  $w = 10\%$  apparaît comme un cas particulier parmi toutes les autres concentrations.

Penchons-nous donc enfin sur le cas  $w = 1\%$ . On observe une croissance tout d'abord progressive du rayon hydrodynamique alors que la température décroît, avant d'assister à un véritable décollage quand  $T < 250$  K, conduisant à des valeurs excédant celle de référence.

Ce comportement, jusqu'alors inédit, est délicat à interpréter. Si l'on part l'analyse de Chen *et al.* [18] à l'issue de leurs simulations, ils considèrent que l'eau peut venir former des liaisons hydrogène autour du glycérol, ce qui gêne sa mobilité. Dans le cas  $w = 1\%$ , où les molécules de glycérol sont rares (0.2% des molécules présentes), on peut imaginer que ces dernières peuvent entièrement être entourées par une « couche » de molécules d'eau. À haute température, on a  $a_1^g(T_{\max}) \simeq 250$  pm, tandis qu'à basse température on a  $a_1^g(T_{\min}) \simeq 380$  pm. La différence entre ces deux rayons moléculaires vaut  $\Delta a_1^g = 130$  pm, ce qui est proche du rayon moléculaire de l'eau qui vaut environ 170 nm (voir tableau I.2, page 28). En outre, si l'on se réfère au rayon hydrodynamique de l'eau à basse température on arrive plutôt à 80 pm (voir figure IV.3). La valeur  $\Delta a^g$  est située entre ses deux valeurs et apporte donc du poids à cette interprétation de la présence de l'eau à proximité du glycérol. À basse température on peut imaginer que la dynamique des molécules est assez ralentie pour que les liaisons hydrogène intermoléculaires entre l'eau et le glycérol persistent de sorte que le rayon hydrodynamique de ce dernier augmente car il « entraîne » avec lui les molécules du solvant.

Ces considérations demeurent spéculatives. Une analyse structurale par diffusion de rayons X ou de neutrons pourraient peut-être apporter des éléments de réponse plus probants sur l'entourage à proximité de la molécule de glycérol et à cette variété de comportement en fonction de sa concentration en solution.

## IV.2.2 Interprétation de la relation de Stokes-Einstein

Afin de comparer le comportement des solutions de différentes concentrations en glycérol, plutôt que de calculer seulement  $\frac{D\eta}{T}$ , ou bien le rayon hydrodynamique comme on l'a fait au paragraphe précédent, on normalise cette quantité par sa valeur mesurée à la plus haute température atteinte pour la mesure de coefficients de diffusion, commune à toutes les concentrations :  $T_{\max} = 333.15$  K. Le *ratio* d'Einstein est donc ainsi défini :

$$\mathcal{R}(T) = \frac{D(T)\eta(T)}{T} \frac{T_{\max}}{D(T_{\max})\eta(T_{\max})} = \frac{a(T_{\max})}{a(T)} \quad (\text{IV.7})$$

$D$ : coefficient d'intra-diffusion
$\eta$ : viscosité
$T$ : température
$T_{\max} = 333.15$ K
$a$ : rayon hydrodynamique de la molécule

Par définition, on a  $\mathcal{R}(T_{\max}) = 1$ . Tant que la relation de Stokes-Einstein est respectée, on a  $\mathcal{R}(T) = \mathcal{R}(T_{\max}) = 1$ . À concentration donnée, le calcul de  $\mathcal{R}(T)$  est effectué en utilisant :

- le coefficient d'intra-diffusion mesuré par NMR-PGSE ;
- la température associée au coefficient d'intra-diffusion ;
- la viscosité déduite du meilleur ajustement pour la température considérée.

L'incertitude sur la valeur de  $\mathcal{R}$  n'est pas triviale à calculer car les grandeurs impliquées sont corrélées entre elles. On détermine donc l'incertitude totale pour la viscosité et l'intra-diffusion en leur propageant l'incertitude sur la valeur de la température. Leur dépendance vis à vis de la température a donc été prise en compte pour calculer l'incertitude finale sur la valeur de  $\mathcal{R}$ .

On note  $\mathcal{R}_e$  le *ratio* d'Einstein calculé à partir du coefficient d'intra-diffusion  $D_e$  de l'eau. On procède de manière analogue pour le glycérol en adoptant respectivement les notations  $\mathcal{R}_g$  et  $D_g$ . Si aucune de ces notations n'est employée, c'est que l'on parle de  $\mathcal{R}$  indifféremment pour les deux espèces.

Dans le cas de l'eau (figure IV.4), la relation de Stokes-Einstein est globalement respectée tant que  $T > 298$  K. En deçà de cette température, des écarts notables à la valeur  $\mathcal{R}_e(T) = 1$  se produisent pour toutes les concentrations en glycérol. Une première observation est que lorsque le découplage se produit, on a systématiquement  $\mathcal{R}_e(T) > 1$ . Ceci est cohérent avec ce qui est habituellement observé lors du refroidissement d'un liquide ne respectant plus la relation de Stokes-Einstein. On voit de plus qu'à température donnée ( $T < 298$  K),  $\mathcal{R}_e$  a tendance à augmenter avec la concentration en glycérol. Entre  $w = 1\%$  et  $w = 30\%$ , le découplage entre la viscosité et l'intra-diffusion de l'eau prend des proportions similaires alors que la température décroît. En revanche à  $w = 50\%$ ,  $\mathcal{R}_e(T)$  croît plus rapidement que pour l'eau pure quand la température décroît et atteint des valeurs plus élevées. La violation de la relation de Stokes-Einstein de l'eau dans un mélange eau-glycérol est donc observée pour toutes les concentrations testées entre 1% et 50% lorsque la température décroît.

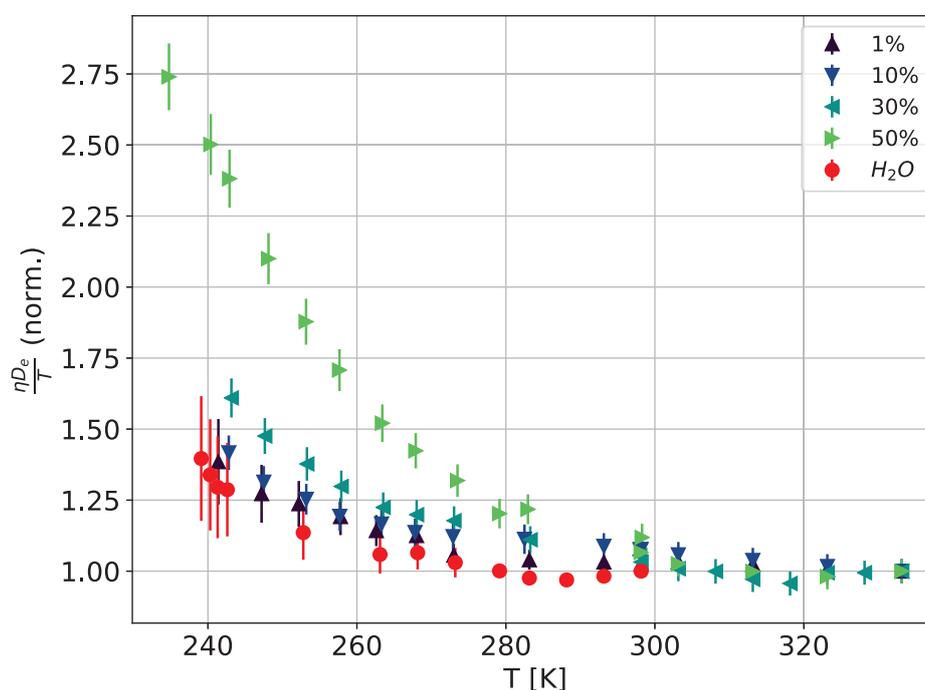


FIGURE IV.4 – Évolution du *ratio* d'Einstein de l'eau en fonction de la température pour différentes concentrations en glycérol (en masse).

Intéressons-nous à présent au cas du glycérol. Les comportements relevés pour l'eau se retrouvent pour les concentrations  $w = 30\%$  et  $w = 50\%$  : la relation de Stokes-Einstein est respectée jusqu'à une température en-deçà de laquelle on a  $\mathcal{R}_g(T) < 1$ . Le découplage entre la viscosité et l'intra-diffusion est toutefois moins fort dans le cas du glycérol que dans celui de l'eau ; à concentration donnée on a systématiquement  $\mathcal{R}_g(T) < \mathcal{R}_e(T)$

Le comportement de  $\mathcal{R}_e(T)$  pour  $w = 10\%$  fait naturellement écho à celui du rayon hydrodynamique. La molécule de glycérol a le même comportement dans cette solution qu'un traceur macroscopique à qui s'appliquerait la relation de Stokes-Einstein (équation I.11) établie dans l'hypothèse des milieux continus ! Le découplage entre la viscosité et l'auto-diffusion ne se produit tout simplement pas, au contraire du cas des hautes concentrations.

Intéressons-nous à présent à la concentration  $w = 1\%$  qui a déjà apporté un résultat pour le moins surprenant lors de l'interprétation en termes de rayon hydrodynamique en présentant

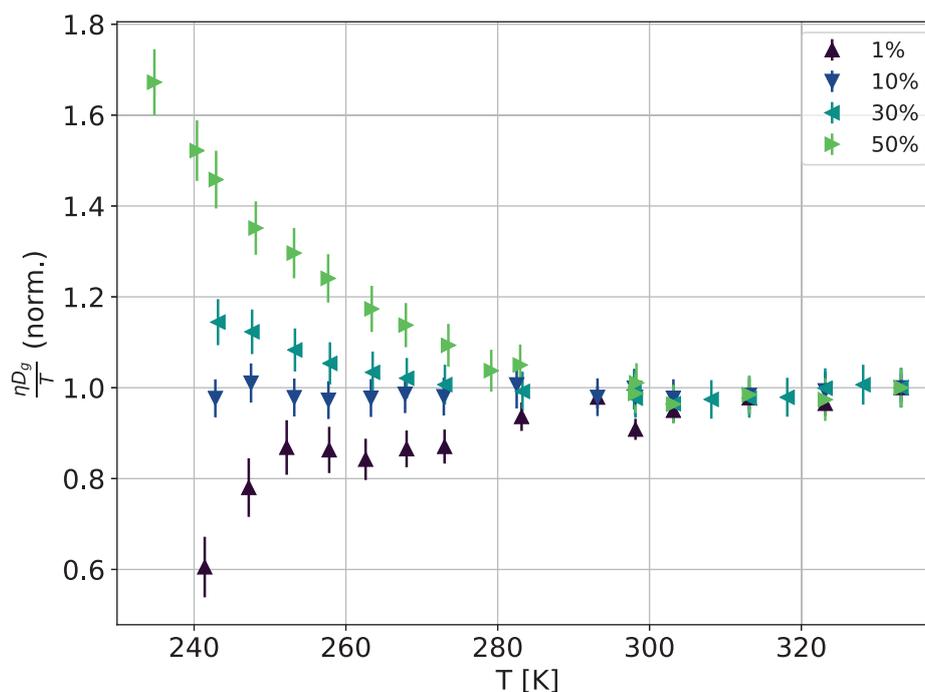


FIGURE IV.5 – Évolution du *ratio* d'Einstein du glycérol en fonction de la température pour différentes concentrations en glycérol (en masse).

une variation contraire à toute attente. Dès que  $T \leq 298$  K le découplage entre la viscosité et la diffusion s'amorce mais et se produit dans le sens opposé des hautes concentrations, ce qui est cohérent avec ce qui a été dit dans le paragraphe précédent. Dès que  $T < 298$  K, on a  $\mathcal{R}_g(T) < 1$  et son évolution en fonction de la température semble pour le moins irrégulière au contraire des autres concentrations. Après un plateau entre 280 K et 250 K, une brusque décroissance s'amorce pour  $T < 250$  K. À basse température, le découplage est presque aussi intense que dans le cas  $w = 50\%$  mais il se produit dans le sens opposé.

L'interprétation physique du découplage est délicate. Une possibilité est de considérer simplement le sens de variation des grandeurs impliquées. Lorsque  $\mathcal{R}_g$  diminue avec la température, cela signifie que le coefficient d'intra-diffusion chute plus rapidement que la viscosité n'augmente. Une « gêne » supplémentaire vient empêcher les molécules de diffuser dans le liquide comme le dicterait la relation de Stokes-Einstein. Si l'on se réfère à la théorie de couplage de modes dans laquelle des « cages », des structures dynamiques locales, peuvent localement se former autour d'autres molécules, alors le glycérol présent en faible quantité (fraction molaire :  $c = 0.2\% \Leftrightarrow w = 1\%$ ) pourrait être en quelque sorte retenu par des structures formées de molécules d'eau liées par leurs liaisons hydrogènes, gênant sa diffusion. À l'inverse, pour une concentration suffisamment élevée le glycérol est assez présent dans la solution pour que les réseaux de liaisons hydrogènes de l'eau soient perturbés. Les cages ne pourraient pas se former assez souvent pour gêner sa progression et il diffuserait dans la solution plus rapidement que la viscosité d'augmente.

Cette analyse de la relation de Stokes-Einstein pouvait paraître redondante par certains aspects par rapport à celle du paragraphe consacré à l'interprétation des résultats par le rayon hydrodynamique. Elle a cependant permis de mettre en évidence une relation d'ordre entre l'intensité des violations de la relation de Stokes-Einstein quand elle se produit. En outre, on

remarque que la température de démarrage de la violation semble à peu près indépendante de la concentration et ce quel que soit le sens dans lequel elle se produit. C'est d'autant plus surprenant que, on le rappelle, la violation à  $w = 1\%$  se produit dans le sens opposé à celui qu'on attendait.

### IV.3 Conclusion des mesures sur les solutions aqueuses

La relation de Stokes-Einstein a été testée une nouvelle fois dans l'eau pure, où sa violation à basse température se manifeste sans équivoque. Lorsque du glycérol est introduit en solution, l'intra-diffusion de la molécule d'eau est de plus en plus petite à mesure que la concentration augmente, comme si la présence d'une autre espèce venait gêner son mouvement. La relation de Stokes-Einstein associée à l'intra-diffusion de l'eau présente un comportement monotone à mesure que la concentration en glycérol augmente. Pour des températures proches de la température ambiante, la relation de Stokes-Einstein est respectée ( $\mathcal{R}_e \simeq 1$ ). En revanche, une violation de cette relation s'amorce à mesure que la température décroît. Il est cependant difficile de déterminer une corrélation entre la température en deçà de laquelle on a toujours  $\mathcal{R}_e > 1$  et la concentration en soluté. À température donnée, dans le domaine de température  $T < 273$  K où les courbes commencent à être distinguables entre elles,  $\mathcal{R}_e$  croît lentement avec la concentration en glycérol entre  $w = 1\%$  et  $w = 30\%$ . Pour une solution contenant  $w = 50\%$  en revanche la violation est beaucoup plus forte.

La relation de Stokes-Einstein associée à l'intra-diffusion du glycérol dans la solution présente des comportements qui varient fortement avec la concentration. À haute concentration ( $w = 30\%$  et  $w = 50\%$ ) on observe le même type de comportement que pour l'eau : la relation de Stokes-Einstein est violée en deçà d'une température pour laquelle on a  $\mathcal{R}_g > 1$  et  $\mathcal{R}_g$  augmente à mesure que la température décroît. En revanche à  $w = 10\%$ , la relation de Stokes-Einstein est respectée quelle que soit la température, de façon inattendue. Ce résultat permet d'accéder au rayon hydrodynamique du glycérol, en accord avec des estimations par d'autres méthodes. Enfin, à  $w = 1\%$  la relation de Stokes-Einstein est de nouveau violée quand la température décroît, mais la violation se produit dans le sens opposé à ce qui est habituellement observé :  $\mathcal{R}_g < 1$  et  $\mathcal{R}$  varie dans le même sens que la température. L'interprétation physique de ces résultats est délicate et ne repose pour le moment que sur des conjectures s'appuyant sur des modèles microscopiques. Le soutien de l'outil de simulation et d'outils de spectroscopie sera précieux pour élucider le comportement dynamique à basse température du glycérol qui semble très sensible à la concentration.

Le découplage entre la viscosité et la diffusion des molécules est donc un phénomène qui semble corrélé à la baisse de la température. Il est particulièrement exacerbé dans l'état surfondu en ce qui concerne le solvant. Le soluté, quant à lui peut montrer le même type de découplage que l'eau mais aussi ne pas le manifester ou bien encore produire un découplage exotique.



# Chapitre V

## Mesures de viscosité dans l'eau surfondue sous pression

### V.1 Contexte

Comme cela a été précisé au chapitre I, la viscosité de l'eau a tendance à diminuer quand la pression augmente, avant de connaître un minimum et d'augmenter. Les autres liquides voient simplement la viscosité augmenter quand la pression augmente. Ces considérations sont valides pour des températures inférieures à 306 K [8] [11].

Les premières mesures de viscosité de l'eau surfondue sous pression ont récemment été réalisées au sein de notre groupe jusqu'à 244.3 K par mesure du temps de vol dans un écoulement de Poiseuille [82]. Ces mesures inédites de viscosité de l'eau surfondue sous pression montrent que le minimum de viscosité avec la pression devient de plus en plus marqué à mesure que la température diminue et que le lieu de ce minimum semble se déplacer vers les hautes pressions (de 71 MPa à 293 K vers 200 MPa à 244 K). À la plus basse température mesurée, la viscosité accuse alors, lorsque le minimum est atteint, une diminution d'environ 40% par rapport à sa valeur à pression ambiante .

Avec le montage réalisant la mesure de viscosité par DDM, la viscosité de l'eau pure à pression ambiante a pu être mesurée jusqu'à 238 K [22], ce qui est bien inférieur à la plus basse température obtenue avec l'expérience de type Poiseuille. Le point de fusion étant abaissé sous l'effet de la pression, on peut espérer élargir le domaine connu de la viscosité de l'eau surfondue en utilisant le montage DDM, par rapport au montage exploitant l'écoulement de Poiseuille.

### V.2 Modifications du montage DDM

#### V.2.1 La pompe

Le montage permettant de mesurer la viscosité par DDM a été adapté pour fonctionner sous pression jusqu'à 150 MPa. On introduit dans le montage une pompe qui est raccordée à un capillaire résistant aux hautes pressions. Le capillaire est placé dans l'enceinte thermostatée précédemment décrite (chapitre II) et observé avec le même microscope.

Une description schématique de la pompe est donnée en figure V.2. Elle est constituée de deux compartiments séparés par un piston étanche mais mobile. Un compartiment est rempli d'eau pure qui transmet la pression imposée en tournant manuellement le cabestan. Ce

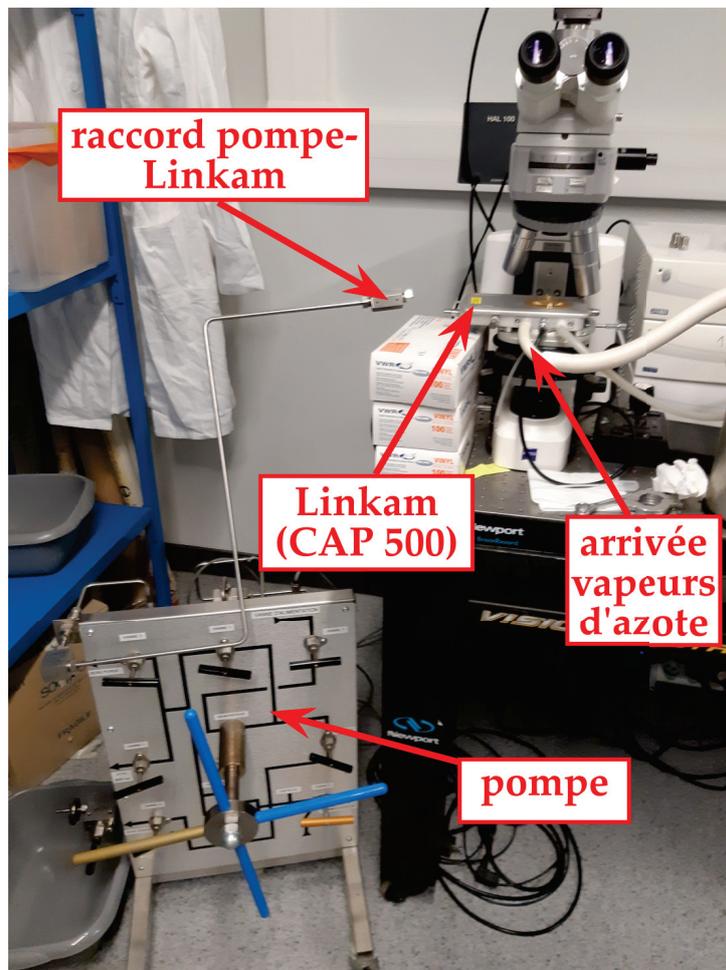


FIGURE V.1 – Photographie du montage DDM sous pression.

compartiment ne doit pas contenir de suspension colloïdale. L'autre compartiment contient la suspension colloïdale étudiée. Lorsque la pression est imposée par le cabestan, le piston comprime la suspension colloïdale qui sort de la pompe et s'écoule dans le capillaire de mesure qui est scellé à la flamme, de sorte que l'ensemble du montage est étanche. De ce fait, la pression est équilibrée dans les deux compartiments à tout moment et l'ensemble du montage est étanche. Deux capteurs de pression identiques (Keller PA33X / 1000 bars pour des pressions inférieures à 100 MPa; HBM P3TCP / 3000 bars pour des pressions supérieures à 100 MPa) inclus dans la pompe permettent de surveiller la pression qui doit être la même (à moins de 1% près) dans les deux compartiments à tout moment. Dans le cas contraire, cela indique le piston est en butée à l'une des extrémités.

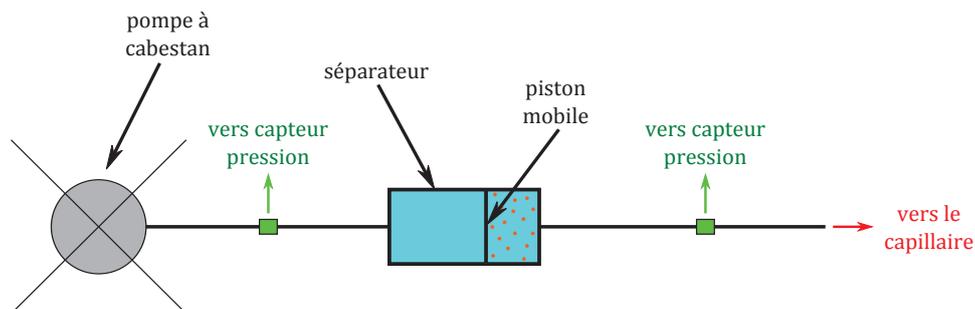


FIGURE V.2 – Schéma de principe de la pompe du montage sous haute pression

## V.2.2 Matériel

### Caractéristiques des capillaires

On ne peut pas utiliser les mêmes capillaires que pour la manipulation à pression ambiante. D'une part, ces derniers sont trop courts pour permettre la connexion avec la pompe. D'autre part, ils sont trop fragiles et ne supporteraient pas la contrainte de la pression imposée. On utilise donc des capillaires à section carrée (Polymicro, WWP Square FS Tubing) dotés d'un revêtement en polyimide, pouvant résister à des contraintes mécaniques variées, en particulier le fait de subir un fort fléchissement sans casser.

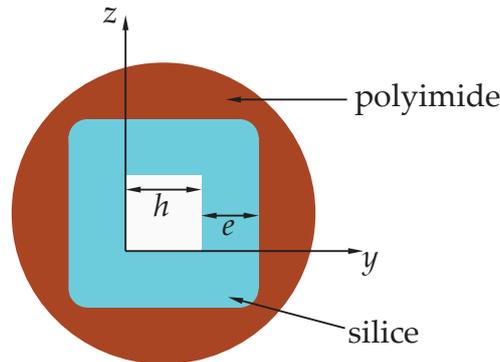


FIGURE V.3 – Schéma d'une vue en coupe transversale d'un capillaire pour les expériences à haute pression et système de coordonnées.

La figure V.3 montre les constituants principaux du capillaire. En reprenant les notations indiquées, on a pour ces capillaires  $h = (50 \pm 5) \mu\text{m}$  et  $e = (160 \pm 10) \mu\text{m}$ . Le revêtement quant à lui a une épaisseur d'environ  $27 \mu\text{m}$ .

### Influence de la température et la pression

On a déjà vu (chapitre II) qu'une variation de température pouvait faire se contracter les parois d'un capillaire, mais que ce phénomène était complètement négligeable au regard de l'incertitude que le fournisseur attribue aux dimensions du capillaire.

Dans le cadre des expériences sous pression, il est de bon aloi de vérifier si ce nouveau paramètre a une influence sur la dimension des capillaires. Un matériau de volume  $V$ , à température  $T$  (considérée comme fixe) et soumis à une pression  $p$  a une compressibilité isotherme définie ainsi :

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{V.1})$$

On fait l'hypothèse que la valeur de  $\chi$  est elle-même indépendante de la température et de la pression. Cette grandeur est liée au module d'Young (noté  $E$ ) et au coefficient de Poisson (noté  $\nu$ ) et dont les valeurs pour le verre (silice fondue) sont connues (voir tableau II.5, page 60). À température  $T_0$  donnée, on note  $V_0 = V(p_0, T_0)$  où  $p_0$  est une pression de référence. Le volume  $V(p, T_0)$  d'un matériau dépend alors de la pression  $p$  selon l'équation :

$$V(p, T_0) = V_0 e^{-\chi(p-p_0)} \quad (\text{V.2})$$

Au cours des expériences menées, on peut rencontrer  $\Delta p = p - p_0 \simeq 10^2 \text{ MPa}$  ce qui amène à considérer légitimement que  $\chi \Delta p \ll 1$ , de sorte que l'on puisse écrire la variation de volume

$\Delta V$  :

$$\Delta V = -V_0\chi\Delta p \quad (\text{V.3})$$

On peut appliquer le même raisonnement sur la déformation des parois que lorsque la température en était la cause et on trouve que la variation relative d'épaisseur de la paroi est :

$$\frac{\Delta e}{e} = -\frac{\chi\Delta p}{1-2\nu} \quad (\text{V.4})$$

On déduit alors la variation de distance entre les parois :  $\Delta h = -2\Delta e$ . À partir de la valeur de  $\Delta p$  et des caractéristiques des parois en verre (tableau II.5), on trouve que la distance entre les parois varie d'environ 4%.

On traite de la même manière la compression éventuelle des billes de polystyrène qui sont les mêmes que celles utilisées pour les expériences eau-glycérol. Le liquide étudié étant l'eau pure, sa viscosité est bien moindre que celle que l'on peut rencontrer dans des solutions de glycérol (voir la discussion à ce sujet au paragraphe II.2.7). Le diamètre des billes choisi pour les mesures envisagées est donc  $2a = (347 \pm 6)$  nm (incertitude fournisseur). La variation  $\Delta a$  du rayon des billes sous l'effet de la pression s'écrit alors à partir de V.3 :

$$\Delta a = -\frac{a\chi\Delta p}{3} \quad (\text{V.5})$$

Il va de soi dans cette expression que  $\chi$  représente la compressibilité du polystyrène, dont la valeur est connue (voir tableau II.5, page 60). Tous calculs faits on constate que l'influence de la pression résulte en une variation de la taille des billes de l'ordre de 1%. On compare ce résultat à des mesures réalisées par Saglimbeni *et al.* [77] sur la compression de billes de polystyrène de taille micrométrique. Ces derniers trouvent une variation de rayon de  $-0.13 \mu\text{m} \cdot \text{GPa}^{-1}$  environ pour une bille de rayon  $2.26 \mu\text{m}$ , soit une variation relative d'environ 1%. Ce résultat expérimental est cohérent avec celui des calculs présentés plus hauts.

On peut à présent faire un nouveau bilan d'incertitudes (voir tableau V.1 sur les billes et les parois du capillaire en tenant compte des influences de la température, de la pression et de la tolérance du constructeur vis à vis des dimensions indiquées. De nouveau, les contributions de la température et de la pression à l'incertitude finale sont négligeables au regard de celle provenant de la conception des billes ou du capillaire.

### Retour sur la relation d'Oseen

La relation d'Oseen (équation II.17) permettait de tenir compte de l'influence de deux parois parallèles entre lesquelles diffusaient les particules. Cependant, dans le cas des capillaires de section carrées, les quatre parois contribuent à l'interaction avec les particules et elles doivent être prises en compte. On utilise de nouveau l'hypothèse d'Oseen qui stipule que les contributions de toutes les parois sont additives pour calculer le coefficient de diffusion apparent, parallèle aux parois :

$$D_{\parallel} = D_0 \left( 1 - \frac{9a}{16} \left( \frac{1}{y} + \frac{1}{h-y} + \frac{1}{z} + \frac{1}{h-z} \right) \right) \quad (\text{V.6})$$

De nouveau, il faut intégrer cette expression pour tenir compte de l'effet moyen des parois sur les particules que l'on suppose réparties de façon homogène. Le coefficient de diffusion

TABLEAU V.1 – Bilan d'incertitudes

Grandeur	Source d'incertitude	Type	Notation	Valeur
$a$	dispersion de taille	A	$u_{aA}$	$0.02a$
	dilatation thermique	B	$u_{aBT}$	$0.002a$
	compression	B	$u_{aBp}$	$0.01a$
	incertitude composée	-	$u_a$	$0.02a$
$h$	incertitude fournisseur	B	$u_{hBf}$	$0.1h$
	dilatation thermique	B	$u_{hBT}$	$5 \cdot 10^{-5}h$
	compression	B	$u_{hBp}$	$0.04h$
	incertitude composée	-	$u_h$	$0.1h$

apparent moyen et parallèle aux parois se calcule alors :

$$\langle D_{\parallel} \rangle = \frac{D_0}{(h-2a)^2} \int_a^{h-a} \int_a^{h-a} \left( 1 - \frac{9a}{16} \left( \frac{1}{y} + \frac{1}{h-y} + \frac{1}{z} + \frac{1}{h-z} \right) \right) dy dz \quad (\text{V.7})$$

Les grandeurs  $y$  et  $z$  étant indépendantes les unes des autres, le calcul de l'intégrale ne présente pas de difficulté et le résultat est :

$$\langle D_{\parallel} \rangle = D_0 \left( 1 - \frac{9a}{4(h-2a)} \ln \left( \frac{h}{a} - 1 \right) \right) = f'_O(a, h) D_0 \quad (\text{V.8})$$

Le nouveau facteur d'Oseen se déduit en fait de celui du cas de deux parois parallèles :

$$f'_O(a, h) = 2f_O(a, h) - 1 \quad (\text{V.9}) \quad \left\{ \begin{array}{l} a : \text{rayon des particules} \\ h : \text{distance entre les parois} \\ f_O(a, h) : \text{facteur d'Oseen (relation II.17)} \end{array} \right.$$

On peut donc calculer le facteur d'Oseen théorique, ainsi que son incertitude pour ce montage, connaissant celles sur  $a$  et  $h$  :

$$f'_O(a, h) = 0.955 \pm 0.002 \quad (\text{V.10})$$

Des expériences sur trois capillaires ont été réalisées de manière indépendante afin de vérifier l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux. On rappelle que le facteur d'Oseen expérimental est obtenu en comparant le coefficient de diffusion mesuré avec celui calculé à partir de la relation de Stokes-Einstein (équation I.11, page 34). Cette dernière nécessite la connaissance de la viscosité du liquide à 293 K, que l'on a obtenu à partir du site du NIST<sup>1</sup>. La viscosité varie très peu à 293.15 K sur la gamme de pressions explorées (jusqu'à 150 MPa). Pour chaque capillaire, la température étant fixée, on a réalisé la DDM en prenant une dizaine

1. National Institute of Standards and Technology, <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

de vidéos pour chaque pression afin de permettre une analyse statistique des données. Les résultats sont représentés en figure V.4.

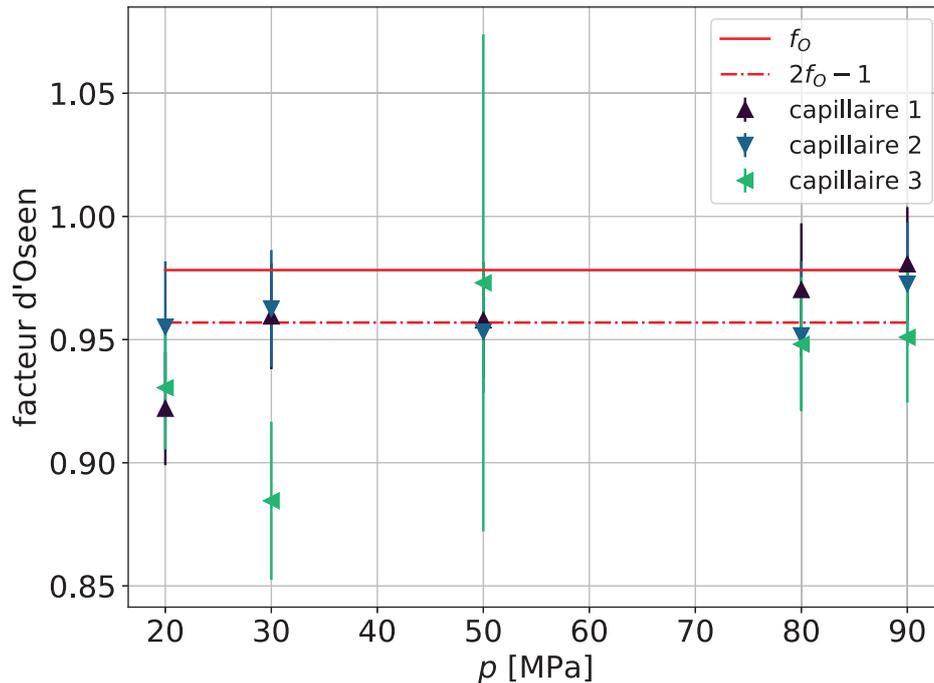


FIGURE V.4 – Facteur d’Oseen mesuré dans un capillaire de section carrée à 293.15 K pour différentes pressions

Les valeurs obtenues avec chaque capillaire (marqueurs triangulaires) peuvent être comparées au facteur d’Oseen calculé pour deux parois parallèles ( $f_O$ ) et celui qui tient compte de toutes les parois ( $f'_O = 2f_O - 1$ ). Les valeurs sont généralement plus proches de  $f'_O$  ce qui justifie la correction apportée, mais la grandeur des barres d’erreur souligne également que la précision de la mesure n’est pas suffisante pour discriminer les très légères variations de viscosité se produisant du fait de la pression, à température ambiante. Dans l’essentiel, ces résultats ne remettent pas en cause la relation d’Oseen et justifient que l’on continue à recourir à la « renormalisation » des données à 293.15 K (relation II.27). En dépit du fait que la précision du montage ne permette pas de discriminer les variations de viscosité entre 0.1 MPa et 100 MPa, on applique quand même la méthode de « renormalisation » à pression donnée.

### V.2.3 Préparation d’un échantillon

La préparation d’un échantillon pour les expériences de DDM sous pression nécessitent un peu plus de temps et de matériel que lorsque l’on agit à pression ambiante. Les étapes sont les suivantes :

1. À l’aide d’un couteau en céramique, sectionner un morceau de  $(22.5 \pm 0.5)$  cm de long.
2. Pratiquer une fenêtre d’observation en brûlant le revêtement en polyimide à environ 5 cm d’une extrémité à l’aide d’un petit chalumeau (Microtorch). Il faut approcher doucement le capillaire au-dessus de la flamme. Quand le revêtement commence à rougir, ne pas approcher plus et attendre qu’il disparaisse, révélant le verre. Translater le capillaire de sorte que la fenêtre d’observation fasse entre 5 mm et 10 mm.

3. Remplir le capillaire en plongeant l'extrémité opposée à la fenêtre dans une goutte de suspension colloïdale posée sur une surface propre, sèche et légèrement hydrophobe.
4. Une fois le capillaire rempli, sceller l'extrémité du côté de la fenêtre à l'aide du chalumeau.
5. Introduire le capillaire dans la pièce de raccord et serrer la pièce jusqu'à ce que le capillaire ne puisse plus bouger.
6. La pompe étant à pression ambiante et la sortie prête à accueillir le capillaire, tourner le cabestan pour faire suinter la solution qui y est contenue.
7. Glisser le capillaire dans la Linkam et le raccorder à la pompe (voir figure V.5).
8. Fixer le capillaire au sein de la Linkam.

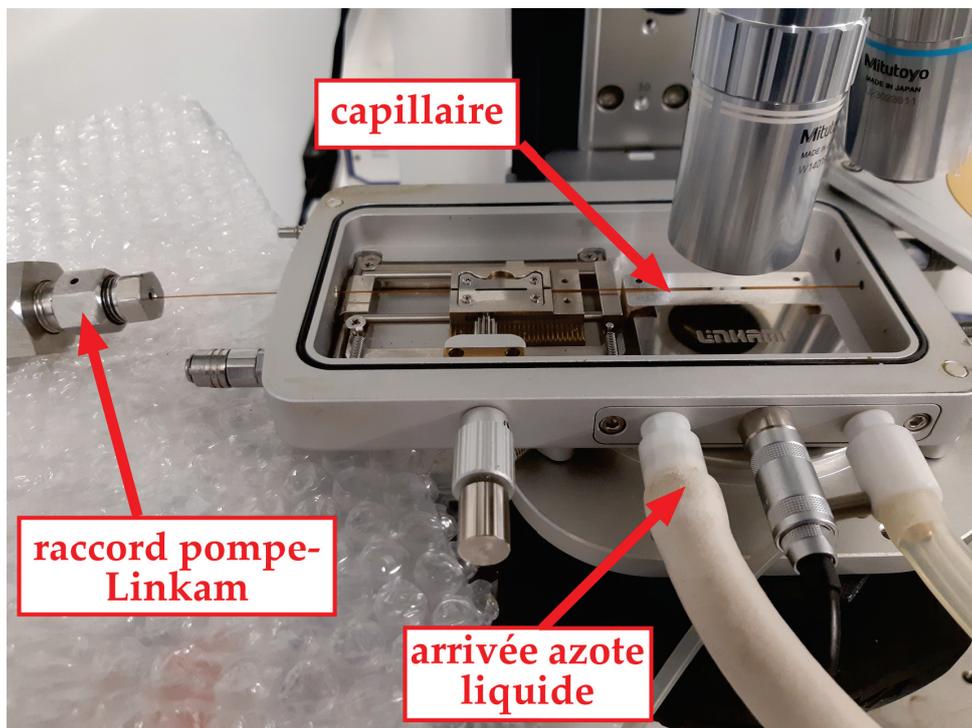


FIGURE V.5 – Photographie du raccord entre la pompe et la Linkam (CAP 500) avec le capillaire installé pour une expérience avant de refermer le couvercle

Une fois le raccord exécuté, faire monter la pression dans la pompe afin de vérifier l'étanchéité du montage. Les capteurs doivent afficher la même valeur (à  $\pm 0.1$  MPa près).

#### V.2.4 Déroulement des mesures

L'augmentation de la pression repousse la température de fusion vers des températures plus basses, à raison d'environ  $-0.1 \text{ K} \cdot \text{MPa}^{-1}$ . La température de nucléation homogène est aussi repoussée [51], pouvant atteindre 181 K à 200 MPa.

Dans un premier temps, afin de faire un maximum de mesures sur un capillaire donné, on opte pour la stratégie de réaliser des isothermes. Les capteurs Keller PA33X, supportant une pression allant jusqu'à 100 MPa, sont utilisés. À température donnée, on fait une mesure DDM à la pression la plus élevée que l'on souhaite explorer. Puis les mesures suivantes sont faites en diminuant la pression mais gardant la température constante. Une fois arrivé à la pression

la plus basse, on remonte à la pression la plus élevée (sans faire de mesures) avant de changer la température et de recommencer. De cette manière, on augmente les chances de pouvoir atteindre des températures basses dans l'état surfondu et réaliser des mesures pour plusieurs pressions, avant que celles-ci soit trop basses et que la cristallisation se produise, rendant le capillaire inutilisable pour une expérience ultérieure car les colloïdes sont alors abîmés irréversiblement. Avec cette méthode, il a été possible d'atteindre 248 K à 20 MPa et 239 K à 90 MPa.

Dans un second temps, afin de pouvoir observer les températures les plus basses possibles, on réalise plutôt des isobares. Les capteurs HBM P3TCP, permettant des mesures jusqu'à 300 MPa sont alors utilisés. Pour chaque pression, un capillaire différent est utilisé. Partant de la température ambiante, des mesures sont faites jusqu'à ce que la cristallisation se produise. Cette méthode permet d'atteindre les basses températures à haute pression, loin dans le domaine surfondu. Les mesures suivant ce procédé ont été faites par Alexandre MUSSA lors de son stage de Master 2 au sein de l'ILM. Elles sont compatibles avec celles acquises par la méthode isotherme et par la mesure de temps de vol dans l'écoulement Poiseuille. En outre, l'état surfondu a été exploré à plus basse température que ce qui avait été fait jusqu'alors.

## V.3 Résultats et discussion

### V.3.1 Viscosité

Les viscosités mesurées par ce montage sont représentées dans la figure V.6. Les valeurs à pression ambiante sont calculées à l'aide la loi de puissance déterminée par Dehaoui *et al.* [22] pour toutes les températures explorées de 238.8 K à 293.2 K. À  $p = 50$  MPa, la surfusion s'est produite trop tôt pour que l'on parvienne à descendre plus bas en température par rapport aux expériences menées à pression atmosphérique. En revanche, pour 100 MPa et 150 MPa, les températures les plus basses atteintes sont respectivement de 234.3 K et 223.2 K. Ce sont là des températures minimales considérablement inférieures à celles atteintes dans le montage à écoulement de Poiseuille de Singh *et al.* [82], y compris à 50 MPa. Les données obtenues avec le montage DDM adapté aux hautes pressions sont représentées en figure V.6.

D'après la figure V.6, on établit tout d'abord qu'à pression donnée, la viscosité est une fonction décroissante de la température, comme c'était le cas à pression atmosphérique. Cependant, à basse température, les variations de la viscosité se font d'autant moins fortes que la pression est élevée. En outre, à température donnée, la viscosité semble diminuer avec la pression. Les valeurs expérimentales de la viscosité sont toutes très bien ajustées par une loi de puissance de la forme :

$$\eta(T) = \eta_0 \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^{-\gamma} \quad (\text{V.11})$$

dans laquelle  $\eta_0$ ,  $T_s$  et  $\gamma$  sont des paramètres ajustables. On donne dans le tableau V.2 les valeurs de ces paramètres pour chaque pression. On note l'évolution monotone de ces derniers avec la pression. Les valeurs à 50 MPa sont dotées d'une plus grande incertitude à cause du faible nombre de points utilisés pour l'ajustement. Les résidus (voir figure V.6) sont cependant de faible valeur et répartis de façon homogène. Le résultat, bien qu'un peu plus imprécis, ne change pas l'assertion énoncé précédemment quant à l'évolution des paramètres  $\eta_0$ ,  $T_s$  et  $\gamma$ . De manière générale, les ajustements sont satisfaisants, permettant d'employer par la suite des valeurs ajustées lorsque le besoin de valeurs interpolées sera requis. Attardons-nous un moment

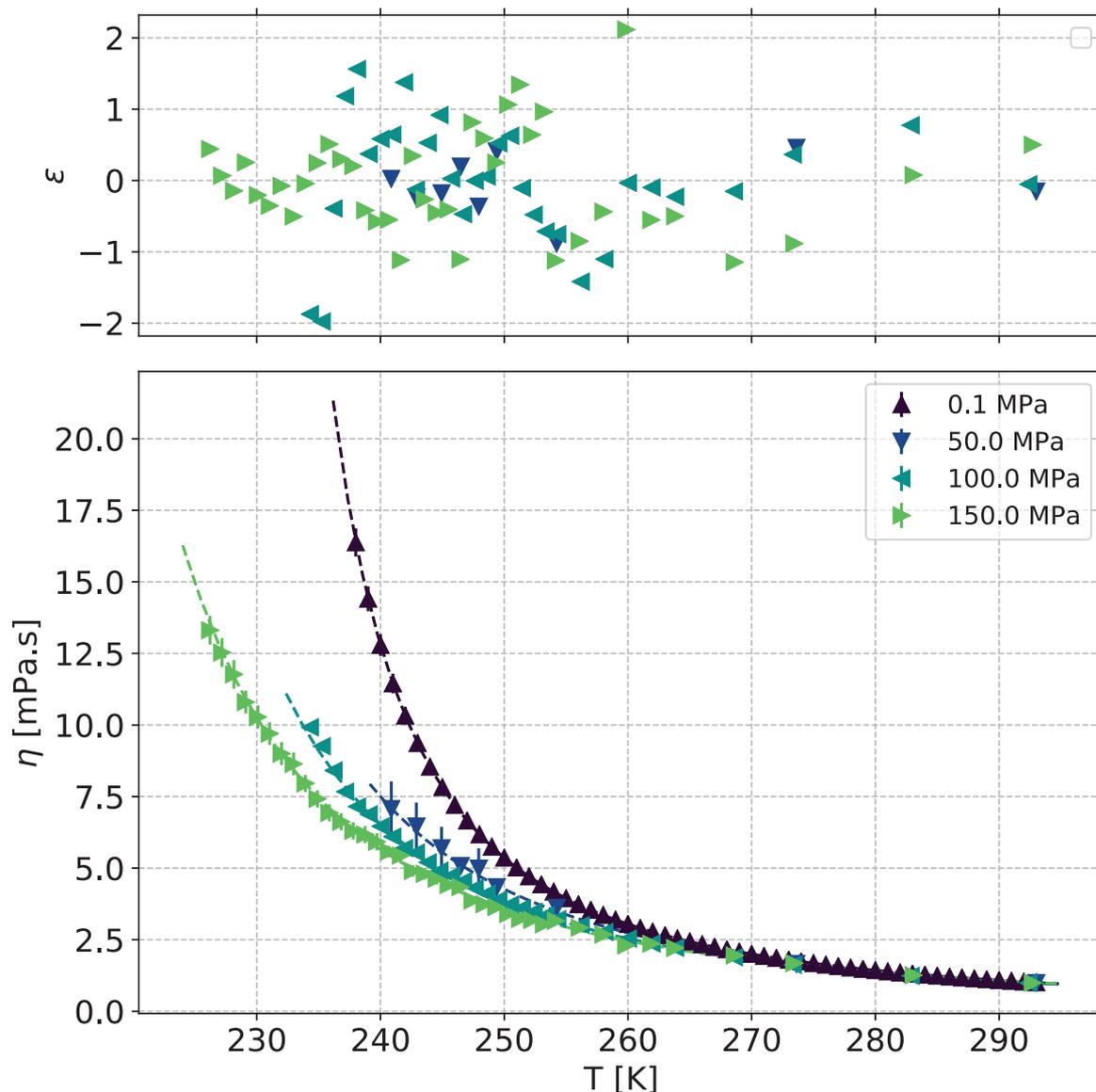


FIGURE V.6 – Viscosité ( $\eta$ ) de l'eau pure en fonction de la pression ( $p$ ) pour diverses températures. Les points à 0.1 MPa sont issus de l'ajustement de la référence [22]. En pointillés : ajustement par une loi de puissance. Graphes du haut : résidus des ajustements.

sur le paramètre qui caractérise la divergence :  $T_s$ . L'augmentation de pression a pour effet de faire diminuer la valeur de  $T_s$  jusqu'à environ 200 K dans l'équation V.11 qui décrit la viscosité. On trouve le même type de valeurs pour la température « de divergence » du coefficient d'intra-diffusion de l'eau dans les solutions eau-glycérol (voir figure III.15, équation III.12).

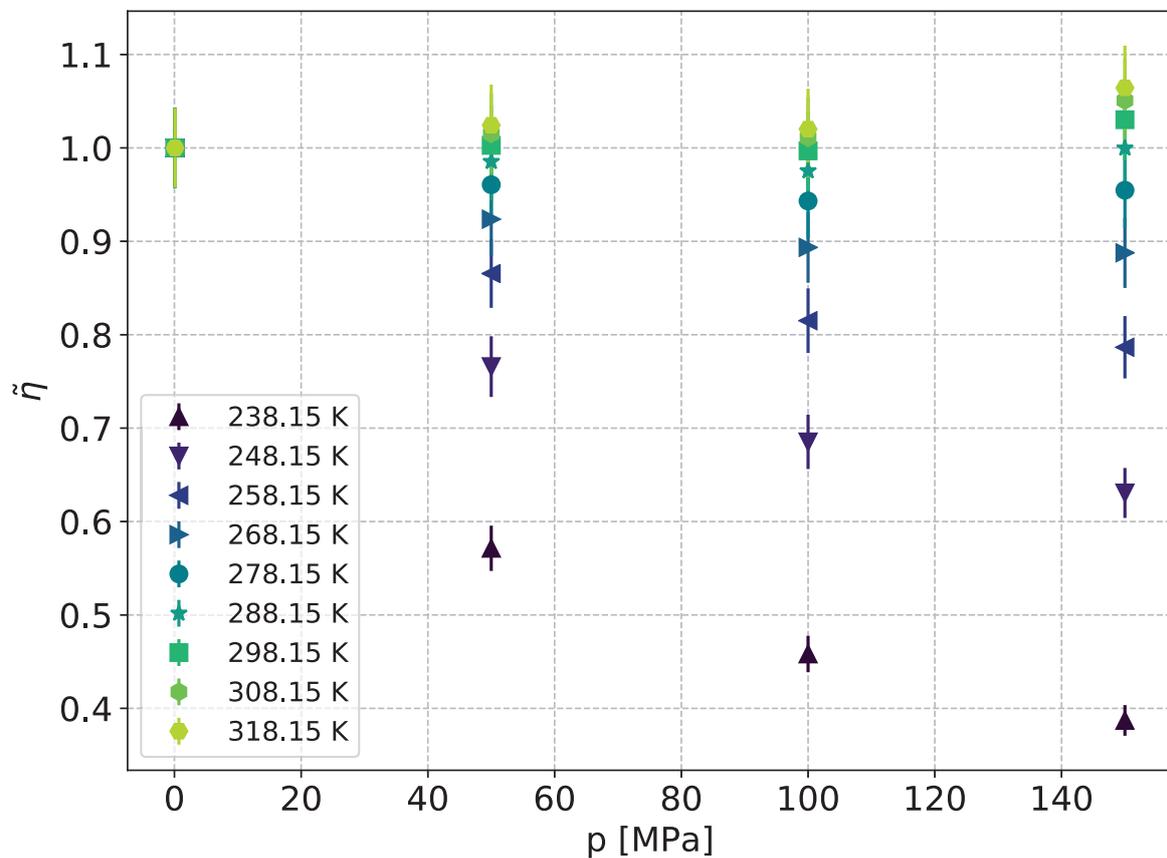
À température donnée, l'analyse du comportement de la viscosité en fonction de la pression est délicate à partir de la figure V.6. Les variations sont trop faibles à  $T > 260$  K pour distinguer les valeurs entre elles. On fait donc le choix de comparer la viscosité pour une pression  $p$  à celle mesurée à la pression ambiante afin de mieux mettre en évidence les effets du changement de pression. En particulier, on cherche à mettre en évidence le minimum de viscosité évoqué au chapitre I.1 parmi les anomalies de l'eau et à déterminer l'influence de la température. On analyse donc le comportement de la viscosité réduite, définie par :

TABLEAU V.2 – Paramètres d’ajustement de la loi de puissance décrivant la viscosité en fonction de la température

$p$ [MPa]	$\eta_0$ [ $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]	$T_s$ [K]	$\gamma$
0.1	$138 \pm 5$	$225.6 \pm 0.8$	$1.64 \pm 0.05$
50	$153 \pm 10$	$207.8 \pm 1.3$	$2.1 \pm 0.5$
100	$170 \pm 3$	$207.9 \pm 1.2$	$1.95 \pm 0.05$
150	$208 \pm 9$	$201 \pm 3$	$2.03 \pm 0.12$

$$\tilde{\eta}(p, T) = \frac{\eta(p, T)}{\eta(p_0, T)} \quad (\text{V.12})$$

$\eta$  : viscosité  
 $T$  : température  
 $p$  : pression  
 $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$  : pression ambiante

FIGURE V.7 – Viscosité réduite de l’eau pure en fonction de la pression ( $p$ ).

La figure V.7 montre l’évolution de la viscosité réduite en fonction de la pression. Les valeurs affichées sont issues des ajustements en loi de puissance pour chaque pression afin de pouvoir les comparer aux mêmes températures. Une limitation survient toutefois : puisque la viscosité réduite est définie à partir de la viscosité à pression ambiante, elle ne peut être calculée pour des températures inférieures à 238.2 K. On pourrait extrapoler la loi de puissance décrivant  $\eta(p_0, T)$  pour des températures 15 K inférieures encore au minimum rencontré, mais étant donné la forte variation de la viscosité dans ce domaine de température, l’incertitude devien-

draît vite gigantesque et nous préférons limiter notre analyse à un domaine de températures connues et où  $\tilde{\eta}$  est correctement défini.

Analysons à présent la figure V.7. À température ambiante, la viscosité réduite est constante avec la pression dans la limite des incertitudes ou bien connaît une légère augmentation. Nous savons qu'avant l'augmentation, un minimum devrait être constaté mais ces variations sont trop faibles pour être appréciées avec le montage DDM sous pression. En revanche, alors que la température diminue nous commençons à voir émerger plusieurs phénomènes. Tout d'abord, à pression donnée, la viscosité s'écarte de plus en plus de sa valeur à pression ambiante, allant toujours dans le sens d'une diminution. Notons le cas où à 238.15 K, la viscosité a diminué de 60% lorsqu'une augmentation de pression de 150 MPa est imposée à l'eau et où le taux de variation semble encore fort, indiquant que le minimum est loin d'être atteint. De plus, on remarque que le lieu du minimum se décale vers les hautes pressions lorsque la température diminue. S'il est encore perceptible pour  $T = 268.15$  K, il sort par la suite de la gamme de pression explorée. Le minimum de viscosité se produit donc à des pressions supérieures à 150 MPa quand  $T \leq 268.15$  K.

Ces valeurs viennent compléter les mesures de Singh *et al.* de la viscosité de l'eau surfondue sous pression qui n'avait pas pu être mesurée pour la zone du diagramme  $(T, p)$  encadrée par  $T < 253$  K et  $p < 100$  MPa. Sur la figure V.8, les résidus entre les valeurs de Singh *et al.* et nos ajustements ont été tracés pour les pressions communes. Sur le premier graphe, les résidus ont des valeurs faibles, donc cohérente avec la compatibilité entre les valeurs, mais leur répartition signale un décalage systématique. Si l'on adapte les valeurs des paramètres d'ajustement dans la limite de leurs barres d'erreur (voir tableau V.2), on parvient à faire coïncider les lois de puissance pour chaque pression avec les données de Singh *et al.* : les résidus sont inférieurs à 1 (en valeur absolue) et répartis de façon homogène autour de zéro, indiquant la bonne qualité de l'ajustement. En ce qui concerne la mesure de viscosité de l'eau surfondue sous pression, on vient donc de vérifier la compatibilité entre nos mesures et celles de Singh *et al.*

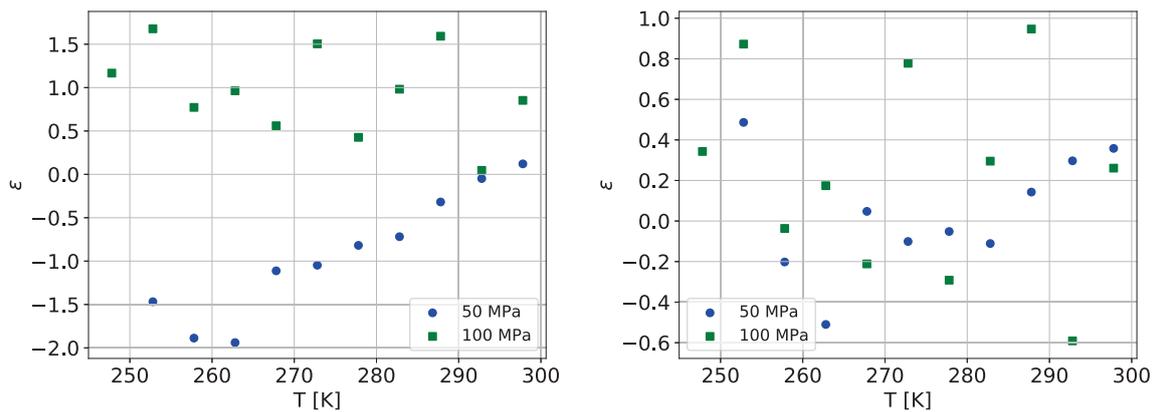


FIGURE V.8 – À gauche : résidus entre les valeurs de Singh [82] et l'ajustement de ses données par une loi de puissance dont les paramètres sont ceux du tableau V.2. À droite : les mêmes résidus mais en modifiant les paramètres d'ajustement.

### V.3.2 La relation de Stokes-Einstein fonction de la pression

L'auto-diffusion de l'eau a été mesurée et Prielmier [72] pour des pressions de l'ordre de 50 MPa à 400 MPa à des températures inférieures à 273 K. Les mesures de la même grandeur

par Harris [41] permettent de compléter avec des températures supérieures à 273 K. En compilant ces données pour les pressions 50 MPa, 100 MPa et 150 MPa, nous pouvons déterminer une loi de comportement pour l'auto-diffusion afin si nécessaire d'interpoler les données. De nouveau, la loi de puissance (équation III.12) remplit son office à nouveau et convient à la description du coefficient d'auto-diffusion dans toutes les gammes de températures et de pressions évoquées ci-dessus. On a en effet des  $\chi_r^2 < 0.5$  en général, montrant un excellent accord entre les mesures et l'ajustement sur une grande gamme de température.

Forts de ces mesures de viscosité réalisées par DDM et connaissant par la littérature les coefficients d'auto-diffusion de l'eau surfondue sous pression, on peut de nouveau calculer le *ratio* d'Einstein  $\mathcal{R}(T)$ , défini par l'équation IV.7. Cette quantité est calculée avec les valeurs ajustées de la viscosité et de l'auto-diffusion afin de limiter le « bruit » des mesures expérimentales. Pour chaque pression, la normalisation s'effectue par rapport à la température  $T_{\max} = 323.15$  K. On peut ainsi juger du comportement de la viscosité pour chaque pression à partir du même point de référence.

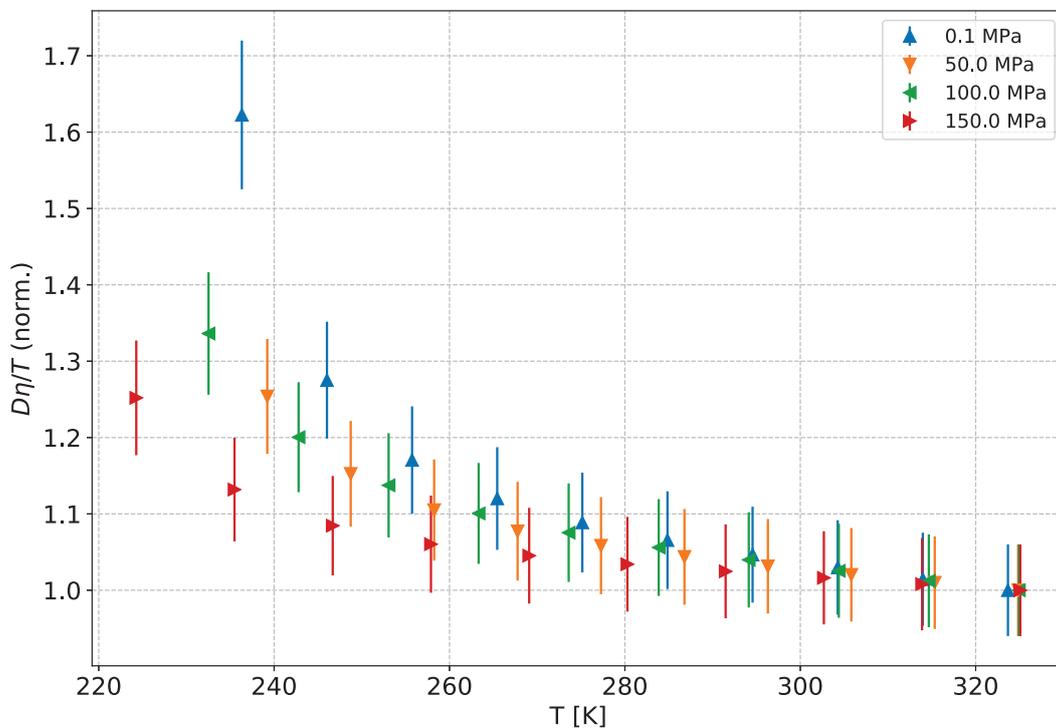


FIGURE V.9 – Relation de Stokes-Einstein (notée  $\mathcal{R}$  dans le texte) normalisée à la température  $T_{\max} = 323.15$  K commune pour toutes les pressions explorées.

Intéressons-nous à présent au comportement de  $\mathcal{R}(T)$  (voir figure V.9. Le cas de l'eau à pression ambiante a été reproduit ici, mais en utilisant les valeurs que nous avons mesurées pour l'auto-diffusion de l'eau (voir chapitre III). Pour toutes les pressions, on constate qu'il existe toujours une température en deçà de laquelle on a  $\mathcal{R}(T) > 1$ . Il est difficile de donner un critère quantitatif pour chaque cas, mais on constate sur le graphe que l'on a  $\mathcal{R}(T) \neq 1$  à partir de  $T < 260$  K dans tous les cas. On remarque en outre que la relation de Stokes-Einstein est violée avec moins d'intensité à mesure que la pression augmente. La violation semble démarrer à des températures plus basses et les valeurs de  $\mathcal{R}(T)$  sont plus petites que celles de l'eau à pression atmosphérique. On réalise alors un décalage de chaque courbe par un changement de variable, mais pas avec la température de Widom comme dans les références

[55] [60] car elle ne nous est pas accessible par l'expérience. On utilise plutôt la température de divergence  $T_s$  qui apparaît dans les ajustements des valeurs de la viscosité et de l'auto-diffusion (équations V.11, III.12). Ces valeurs ont été déterminées avec une précision convenable pour les viscosités à haute pression (voir tableau V.2). Ainsi, chaque  $\mathcal{R}$  est retracé (voir figure V.10) en fonction de  $T - T_s(p)$ , chaque  $T_s$  étant associé à une pression. Les valeurs de  $\frac{D\eta}{T}$  (normalisées) prennent alors toutes la même tendance et deviennent compatibles entre elles, montrant un comportement commun en fonction de  $T - T_s(p)$ . Ces constats sont cohérents avec le travail de simulation de Kumar *et al.* [55] repris et augmenté par Montero de Hijes *et al.* qui avaient pu estimer la relation de Stokes-Einstein avec la viscosité et non le temps de relaxation ( $\tau_\alpha$ ) et qui avaient mis en évidence le même phénomène en fonction de  $T - T_W(p)$  (où  $T_W(p)$  désigne la température de Widom).

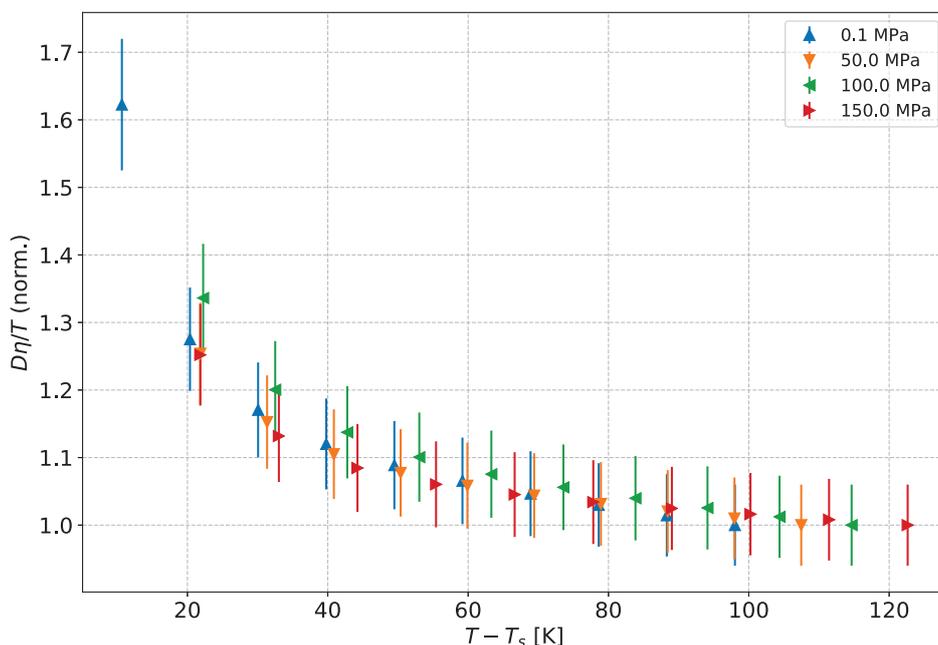


FIGURE V.10 – Relation de Stokes-Einstein analogue à la figure V.9 mais en fonction de  $T - T_s$  où  $T_s$  est le paramètres de divergence de la viscosité (équation V.11)

Cette tendance d'atténuation de la violation de la relation de Stokes-Einstein s'oppose toutefois à celle de l'ajout du glycérol (voir chapitre IV) : en augmentant sa concentration, la violation de la relation de Stokes-Einstein était magnifiée. Si la pression et l'ajout de soluté sont deux moyens de perturber le réseau de liaisons hydrogène de l'eau, les effets de chacun semblent plutôt s'opposer. L'ajout de glycérol renforce le découplage diffusion-viscosité alors que le fait d'imposer une pression semble l'atténuer.



# Conclusion de la thèse

L'ensemble des travaux qui ont été présentés étaient destinés à sonder le domaine de l'eau surfondue par le biais du découplage entre la viscosité et l'auto-diffusion. Cette approche fait suite à celle commencée par Dehaoui *et al.* et Singh *et al.* au sein de l'équipe Liquides et Interfaces de l'ILM.

La viscosité de solutions aqueuses de glycérol, pour des concentrations en masse allant de  $w = 10\%$  à  $w = 50\%$ , ont été mesurées à pression ambiante pour des températures allant jusqu'à 227 K grâce à la technique de DDM. La dynamique de ces solutions change en fonction de la concentration en glycérol. À faible concentration, le comportement de la viscosité en fonction de la pression est le même que dans l'eau pure, avant que survienne un régime transitoire où la viscosité retrouve le comportement du glycérol pur. En outre, ces mesures ont permis de valider globalement la modélisation d'Avramov-Milchev [33] de la viscosité dans le domaine surfondu.

La diffusion des molécules au sein du mélange a été mesurée par NMR-PGSE. Les mesures ont montré que la diffusion des deux molécules composant le mélange est ralentie lorsque la concentration augmente. Elle est également ralentie lorsque la température diminue, à concentration donnée. Une forte décroissance est observée pour l'intra-diffusion du glycérol à basse température, indiquant la molécule de glycérol comme étant encore moins mobile que ce l'on aurait pu attendre des tendances à température ambiante.

Le découplage entre la viscosité et la diffusion est testé par la relation de Stokes-Einstein. Celle-ci est généralement respectée à température ambiante. Lorsque la température décroît, on observe cependant généralement une violation telle que la quantité  $D\eta/T$  augmente. Ce comportement a été observé pour la molécule d'eau à toutes concentrations, et il semble que l'intensité de la violation aille de pair avec la concentration en glycérol. Le cas de la molécule de glycérol s'est révélé surprenant : la violation de la relation de Stokes-Einstein ne se produit jamais pour la concentration  $w = 10\%$ , tandis qu'elle se produit de façon inversée à l'habitude pour la concentration  $w = 1\%$  mais avec une intensité analogue au cas  $w = 50\%$ . Le découplage entre la viscosité et la diffusion se montre alors délicat à interpréter et des simulations numériques à basse températures pourraient aider à comprendre ces phénomènes pour le moins inattendus.

Retournant au cas de l'eau pure surfondue, la viscosité a été mesurée sous pression grâce à la technique de DDM adaptée à ces conditions. Des mesures ont pu être réalisées jusqu'à 226 K à 150 MPa, complétant un domaine de l'eau surfondue encore inexploré pour la viscosité. Le minimum de viscosité sous pression est rendu plus intense sous l'effet des basses températures. Aux plus basses températures mesurées, viscosité atteint moins de 40% de sa valeur à pression ambiante et n'a toujours pas atteint le minimum pour la pression 150 MPa. En plus de ce résultat inédit, le découplage avec l'auto-diffusion put alors être testé et se montre en accord avec les

simulations numériques : la violation de la relation de Stokes-Einstein se produit sous pression avec moins d'intensité qu'à pression ambiante.

Ce travail de thèse a permis de rassembler des données sur le découplage viscosité-diffusion dans divers cas. Certaines sont conformes à nos attentes, rendant honneur aux théories et simulations numériques associées. D'autres résultats, comme ceux associés à la diffusion du glycérol, sont surprenants et l'interprétation microscopique des phénomènes mis en évidence demeure pour le moins délicate. Une piste intéressante serait de poursuivre ce type d'études avec d'autres espèces, éventuellement parmi les polyols afin de comparer avec le glycérol et de mieux discerner quel a été son rôle précis au sein de l'eau dont la dynamique est rapidement affectée par le soluté.

# Bibliographie

- [1] JCGM/WG 1. Évaluation des données de mesure — guide pour l'expression de l'incertitude de mesure, 2008.
- [2] F. O. Akinkunni, D. A. Jahn, and N. Giovambattista. Effects of temperature on the thermodynamic and dynamical properties of glycerol-water mixtures : a computer simulation study of three different force fields. *J. Phys. Chem. B*, 119 :6250–6261, 2015.
- [3] C. A. Angell. Liquid fragility and the glass transition in water and solutions. *Chemical Reviews*, 102(8), 2002.
- [4] I. Avramov. Viscosity in disordered media. *Journal of Non Crystalline Solids*, 351 :3163–3173, 2005.
- [5] R. J. Bearman. Statistical mechanical theory of the diffusion coefficients in binary liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 32, 1960.
- [6] S.R. Becker, P.H. Poole, and F.W. Starr. Fractional stokes-einstein and debye-stokes-einstein relations in network-forming liquids. *Physical Review Letters*, 97, 2006.
- [7] T. Benesch and S. Yiacoumi. Brownian motion in confinement. *Physical Review E*, 2003.
- [8] K.E. Bett and J.B. Cappi. Effect of pressure on the viscosity of water. *Nature*, 1965.
- [9] M. A. Boss and P. C. Hammel. The role of diffusion in feritin-induced relaxation enhancement of protons. *Journal of Magnetic Resonance*, 217 :36–40, 2012.
- [10] L.E. Bove, S. Klotz, Th. Strässle, M. Koza, J. Teizeira, and A.M. Saitta. Translational and rotation diffusion in water in the gigapascal range. *Physical Review Letters*, 111, 2013.
- [11] P.W. Bridgman. The viscosity of liquids under pressure. *PNAS*, 1925.
- [12] E. J. Cabrita, S. Berger, P. Braüer, and J. Kärger. High-resolution dosy nmr with spins in different chemical surroundings : influence of particle exchange. *Journal of Magnetic Resonance*, 157 :124–131, 2002.
- [13] F. Caupin and M. A. Anisimov. Thermodynamics of supercooled and stretched water : unifying two-structure description and liquid-vapor spinodal. *J. Chem. Phys.*, 151, 2019.
- [14] Roberto Cerbino. Differential dynamic microscopy : Probing wave vector dependent dynamics with a microscope. *Physical Review Letters*, 2008.
- [15] I. Chang and H. Sillescu. Heterogeneity at glass transition : translation and rotational self-diffusion. *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997.
- [16] M. Chaplin. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/>.
- [17] Bo Chen, E.E. Sigmund, and W.P. Halperin. Stokes-einstein relation in supercooled aqueous solutions of glycerol. *Physical Review Letter*, April 2006.

- [18] C. Chen, W. Z. Li, Y. C. Song, L. D. Weng, and N. Zhang. Concentration dependence of water self-diffusion coefficients in dilute glycerol-water binary and glycerol-water-sodium chloride ternary solutions and the insights from hydrogen bonds. *Molecular Physics*, 110 :283–291, 2011.
- [19] P. G. Debenedetti and F. H. Stlinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410, 2001.
- [20] Pablo G. Debenedetti and H.E. Stanley. Supercooled and glassy water. *Physics Today*, pages 40–46, June 2003.
- [21] A. Dehaoui. *Viscosité de l'eau surfondue*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2015.
- [22] A. Dehaoui, B. Issenmann, and F. Caupin. Viscosity of deeply supercooled water and its coupling to molecular diffusion. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(39) :12020–12025, 2015.
- [23] G. D'Errico, O. Ortona, F. Capuano, and V. Vitagliano. Diffusion coefficients for the binary system glycerol+water at 25 celsius. a velocity correlation study. *J. Chem. Eng. Data*, 49 :1665–1670, 2004.
- [24] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Thermodynamique*. Hermann, 2007.
- [25] A. Einstein. On the motion of small particules suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat. *Annalen der Physik*, 17 :549–560, 1905.
- [26] Y.S Elmatad, D Chandler, and J.P. Garrahan. Corresponding states of structural glass formers. *Journal of physical chemistry*, 113 :5563–5567, 2009.
- [27] M. Findeisen, T. Brand, and S. Berger. A 1h-nmr thermometer suitable for cryoprobes. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 45 :175–178, 2007.
- [28] P. Gallo and M. Rovere. Mode coupling and fragile to strong transition in supercooled tip4p water. *J. Chem. Phys.*, 2012.
- [29] P. Gallo et. al. Water : a tale of two liquids. *Chemical reviews*, 2016.
- [30] Fabio Giavanni and Roberto Cervino. Scattering information obtained by optical microscopy : Differential dynamic microscopy and beyond. *Physical Review*, 2009.
- [31] K.T. Gillen, D.C. Douglass, and M.J.R. Hoch. Self-diffusion in liquid water down to 242k. *J. Chem. Phys.*, 1972.
- [32] G. Gilli and P. Gilli. *The nature of the hydrogen bond*. Oxford University Press, 2009.
- [33] José A. Trejo Gonzalez, Paula Longinotti, and Horacio R. Corti. The viscosity of glycerol-water mixtures including the supercooled region. *Journal of chemical and engineering data*, pages 1397–1406, 2011.
- [34] C. Goy et. al. Shrinking of rapidly evaporating water microdroplets reveals their extreme supercooling. *Physical Review Letters*, 2018.
- [35] W. Götze. *Complex dynamics of glass-forming liquids : a mode coupling theory*. Oxford University Press, 2009.
- [36] H. Günther. *La spectroscopie de RMN*. Masson, 1993.
- [37] E. L. Hahn. Spin echoes. *Physical Review*, 1950.

- [38] E. L. Hahn. Free nuclear induction. *Physics today*, 1953.
- [39] J. Happel and H. Brenner. *Low reynolds number hydrodynamics*. Martinus Nijhoff Publishers, 1965.
- [40] D. E. Hare and C. M. Sorensen. The density of supercooled water. *J. Chem. Phys.*, 87 :4840–4845, 1987.
- [41] K. R. Harris and P.J. Newitt. Self-diffusion of water at low temperature and high pressure. *J. Chem. Eng. Data*, 42, 1997.
- [42] Y. Hayashi, A. Puzenko, and I. Balin. Relaxation in glycerol-water mixtures.2. mesoscopic feature in water-rich mixtures. *J. Chem. Phys.*, 109 :9174–9177, 2005.
- [43] Y. Hayashi, A. Puzenko, and Y. Feldman. Ice nanocrystals in glycerol-water mixtures. *J.Phys.Chem*, 109 :16979–16981, 2005.
- [44] N. J. Hestand and J. L. Skinner. Perspective : crossing the widom line in no man’s land. *J. Chem. Phys.*, 2018.
- [45] R.E. Hoffman. Standardization of chemical shifts of tms and solvent signals in nmr solvents. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 44 :606–616, 2006.
- [46] R.E. Hoffman and E. D. Becker. Temperature dependance of the proton chemical shift of tetramethylsilane in chloroform, methanol and dimethylsulfoxide. *Journal of Magnetic Resonance*, 2005.
- [47] V. Holten and M. A. Anisimov. Entropy-driven liquid-liquid separation in supercooled water. *Scientific reports*, 2012.
- [48] L. F. Hoyt. Determination of refractive index of glycerols by the immersion refractometer. *Ind. Eng. Chem.*, 1933.
- [49] Ken ichiro Murata and Hajime Tanaka. Liquid-liquid transition without macroscopic phase separation in a water-glycerol mixture. *Nature Materials*, pages 436–443, 2012.
- [50] A. Inaba and O. Andersson. Multiple glass transitions and two steps cristallization for the binary system of water and glycerol. *Thermochimica Acta*, pages 44–49, 2007.
- [51] H. Kanno, R. J. Speedy, and C. A. Angell. Supercooling of water to -92c under pressure. *Science*, 189, 1975.
- [52] N. Kimizuka and T. Suzuki. Supercooling behavior in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 111 :2268–2273, 2007.
- [53] S.A. Kivelson. Frustration-limited clusters in liquids. *J. Chem. Phys.*, 101 :2391–2393, 1994.
- [54] D Klug. Glassy water. *Science*, 294 :2305–2306, 2001.
- [55] Pradeep Kumar, S.V. Buldyrev, S.R. Becker, P.H. Poole, F.W. Starr, and H.E. Stanley. Relation between the widom line and the breakdown of the stokes-einstein relation in supercooled water. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(23) :9575–9579, June 2007.
- [56] L. B. Lane. Freezing point of glycerol and its aqueous solutions. *Industrial and engeneering chemistry*, 17 :924, 1923.
- [57] F. Mallamace, C. Corsaro, and D. Mallamace. Some considerations on the transport properties of water-glycerol suspensions. *Journal of Chemical Physics*, 144, 2016.

- [58] R. Mills. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45 celsius. *J. Phys. Chem.*, 1973.
- [59] R. Mills and K. R. Harris. The effect of isotopic substitution on diffusion in liquids. *Chem. Soc. Rev.*, pages 215–231, 1976.
- [60] P. Montero De Hijes, E. Sanz, L. Joly, C. Valeriani, and F. Caupin. Viscosity and self-diffusion of supercooled and stretched water from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 149, 2018.
- [61] G.J. Morris, M. Goodrich, E. Acton, and F. Fonseca. The high viscosity encountered during freezing in glycerol solutions : effects on cryopreservation. *Cryobiology*, 52 :323–334, 2006.
- [62] J.S. Murday and R.M. Cotts. • *J. Chem. Phys.*, 1970.
- [63] A.H. Narten, M. D. Danford, and H.A. Levy. X-ray diffraction study of liquid water in the temperature range 4-200 celsius. *Discussion of the Faraday Society*, 43, 1966.
- [64] C. Ngô and H. Ngô. *Physique statistique*. Dunod, 3rd edition, 2008.
- [65] O. Mishima. Reversible first-order transition between two h<sub>2</sub>o amorphs at 0.2 gpa and 135k. *Journal of Chemistry and Physics*, 100 :5910, 1994.
- [66] D.E. O'Reilly and E.M. Peterson. • *J. Chem. Phys.*, 1971.
- [67] J. Perrin. Mouvement brownien et molécules. *J. Phys. Theor. Appl.*, 9 :5–39, 1910.
- [68] H. B. Poole, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, and C. A. Angell. Effect of hydrogen bonds on the thermodynamical behavior of liquid water. *Physical review letters*, 73(12), 1994.
- [69] P.H Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H.E. Stanley. Phase behavior of metastable water. *Nature*, 1992.
- [70] W. S. Price, H. Ide, and Y. Arata. Self-diffusion of supercooled water to 238k using pgse nmr diffusion measurements. *J. Phys. Chem.*, 103 :448–450, 1999.
- [71] W.S. Price. *NMR studies of translational motion*. Cambridge university press, 2009.
- [72] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H. D. Lüdemann. The pressure dependance of self-diffusion of water at low temperature and high pressure. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 92, 1988.
- [73] A. Puzenko, Y. Hayashi, and Y. Feldman. Space and tome scaling in glycerol-water mixtures. *Journal of non-crystalline solids*, 353 :4518–4522, 2007.
- [74] K. Rah and B. C. Eu. Free volume and density and temperature dependance of diffusion coefficient of liquid mixtures. *Physical Review Letters*, 88, February 2002.
- [75] K. Rah, S. Kwak, B.C. Eu, and M. Lafleur. Relation of tracer diffusion coefficient and solvent self-diffusion coefficient. *J. Phys. Chem.*, 106, September 2002.
- [76] D. H. Rasmussen and A.P. Mackenzie. Effect of solute on ice-solution interfacial free energy. In H.H.G. Jellinek, editor, *Water structure at the water-polymer interface*, pages 126–145. 161st National Meeting of the American Chemical Society, 1971.
- [77] F. Saglimbeni, S. Bianchi, G. Gibson, R. Bowman, M. Padgett, and R. Di Leonardo. Holographic tracking size and sizing of optically trapped microprobes in diamond anvil cells. *Optic Express*, 24, 2016.

- [78] M. A. Saleh, S. Begum, S. K. Begum, and B. A. Begum. Viscosity of dilute aqueous solutions of some diols. *Physics and chemistry of liquids*, 37 :785–801, 1999.
- [79] S. Sastry, P. Debenedetti, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Phys. Rev. E*, 53, 1996.
- [80] S. G. Schultz and A. K. Solomon. Determination of the effective hydrodynamic radii of small molecules by viscometry. *Journal of general physiology*, 1961.
- [81] J.B. Segur and Helen E. Oberstar. Viscosity of glycerol and its aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 43(9) :2117–2119, 1951.
- [82] L.P. Singh, B. Issenmann, and F. Caupin. Pressure dependence of viscosity in supercooled water and a unified approach for thermodynamic and dynamic anomalies of water. *PNAS*, 2017.
- [83] D. Sinnaeve. The stejskal-tanner equation generalized for any gradient shape. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 40A :39–65, 2012.
- [84] A. Smart. Supercooled water survived no man’s land. *Physics Today*, 2017.
- [85] R. J. Speedy. Stability-limit conjecture. an interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.*, 86, 1982.
- [86] R. J. Speedy and C. A. Angell. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity. *J. Chem. Phys.*, 1976.
- [87] E.O. Stejskal and E. Tanner. Spin diffusion measurements : spin echoes in the presence of a time-dependant field gradient. *J. Chem. Phys.*, 42, 1965.
- [88] F.H. Stillinger. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 60, 1974.
- [89] Y Suzuki and O. Mishima. Experimentally proven liquid-liquid critical point of dilute glycerol-water solution at 150k. *J. Chem. Phys.*, 141, 2014.
- [90] Y Suzuki and O. Mishima. Effect of polyamorphism on the molecular vibrations of glycerol in its glassy aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 145, 2016.
- [91] G. Tarjus and D. Kivelson. Breakdown of the stokes-einstein relation in supercooled liquids. *J. Chem. Phys.*, 103, 1995.
- [92] John Taylor. *An introduction to error analysis*. University Science Books, 1997.
- [93] J.J. Towey and L. Dougan. Structural examination of the impact of glycerol on water structure. *J. Phys. Chem.*, 116 :1633–1641, 2011.
- [94] A.L. Van Geet. Calibration of methanol nuclear magnetic resonance thermometer at low temperature. *Analytical chemistry*, 42(6), 1970.
- [95] S. Woutersen, B. Ensing, M. Hilbers, Z. Zhao, and C. A. Angell. A llt in supercooled aqueous solution related to the hda-lda transition. *Science*, 359, 2018.
- [96] L. Xu, P. Kumar, and H. E. Stanley. Relation between the widom line and the dynamic crossover in systems with a llt. *PNAS*, 102, 2005.
- [97] Y. Xu et. al. Growth rate of crystalline ice and diffusivity of supercooled water from 126 to 262 kelvin. *PNAS*, 2016.



# Annexe A

## Théorie du mouvement brownien

### A.1 Histoire du mouvement brownien

La diffusion de particules dans un milieu fluide continu est un phénomène dont l'observation et la description rigoureuses sont attribuées au botaniste Robert Brown (en 1827). Ce dernier observait au microscope des grains de pollen se mouvant dans un liquide. Les grains étaient soumis à un mouvement incessant et aléatoire qui ne devait rien à un quelconque courant dans le fluide mais semblait propre aux particules. La rigueur de Brown le poussa à vérifier que ce mouvement aléatoire se produisait aussi bien pour des particules inorganiques que des particules organiques.

Ce mouvement aléatoire n'obtient d'explication théorique qu'en 1905 dans un article célèbre [25] écrit par Albert Einstein. Son approche est alors fondée sur la théorie cinétique et sur des considérations thermodynamiques. Certains de ses contemporains fournissent également une description correcte du phénomène *via* des raisonnements différents.

La compréhension de ce phénomène fut une des clés pour prouver l'existence des atomes et des molécules, qui alors étaient parfois considérés comme des abstractions mathématiques utiles mais sans réalité physique. Les travaux de Jean Perrin [67] sur l'étude de la distribution de grains dans une émulsion mettent en évidence sans conteste possible l'origine du mouvement brownien : il s'agit de l'agitation moléculaire. Une particule plongée dans un fluide subit de la part de celui-ci de nombreux chocs avec les molécules qui le constituent. La particule subit dès lors un mouvement aléatoire car les chocs ne proviennent d'aucune direction privilégiée *a priori*.

### A.2 Interactions subies par la particule et équations du mouvement

On se place dans un référentiel galiléen. On étudie une particule sphérique homogène qui baigne dans un fluide supposé homogène également, de masse volumique  $\rho_f$ . On fait l'approximation des milieux continus qui conduit à supposer que la taille de la particule est grande devant celle des molécules qui composent le milieu. Quelques ordres de grandeur permettent de saisir la pertinence de la dernière hypothèse : une molécule d'eau a une taille d'environ 0.35 nm, tandis que les particules impliquées lors des expériences de ce travail de thèse ont une dimension de l'ordre de 500 nm.

La particule étudiée subit des chocs incessants de la part du fluide, il s'agit d'un constat expérimental. Ces chocs peuvent être modélisés par une force dont les propriétés se déduisent

de quelques hypothèses raisonnables. On peut tout d'abord considérer que le fluide est isotrope, de sorte que la valeur moyenne de la force est nulle en moyenne au cours du temps. Mathématiquement, cette hypothèse peut s'écrire :

$$\langle \vec{F}(t) \rangle = \vec{0} \quad (\text{A.1})$$

L'opérateur  $\langle \cdot \rangle$  désigne ici une moyenne dans le temps, dont la valeur ne dépend pas de la date choisie pour la calculer. Ensuite, on peut considérer que la corrélation entre deux collisions est nulle lorsque la durée séparant deux chocs excède celle du temps de collision. Bien qu'une distribution gaussienne convienne pour décrire cette situation, on opte dans un souci de simplification pour une distribution de Dirac de sorte que :

$$\langle F(t)F(t + \Delta t) \rangle = F_0 \delta(\Delta t) \quad (\text{A.2}) \quad \left| \begin{array}{l} F(t) : \text{norme de } \vec{F} \\ F_0 : \text{constante} \\ \delta(t) : \text{distribution de Dirac} \\ \Delta t : \text{durée entre deux collisions} \end{array} \right.$$

Maintenant que les propriétés de la force aléatoire sont déterminées, on s'intéresse aux autres interactions, plus simples à décrire. Puisque la particule est en mouvement, elle subit une force de frottement fluide ( $\vec{f}$ ), opposée à la vitesse et pour laquelle le coefficient de frottement dépend du fluide et des caractéristiques de la particule. Dans le cas où la particule est de forme sphérique on peut recourir à la formule de Stokes dont l'expression est valable pour des corps dont la taille peut varier largement de l'échelle mésoscopique à l'échelle macroscopique [67]

$$\vec{f} = -6\pi\eta a \vec{v} \quad (\text{A.3}) \quad \left| \begin{array}{l} \eta : \text{viscosité dynamique} \\ a : \text{rayon de la particule} \\ \vec{v} : \text{vitesse de la particule} \end{array} \right.$$

Enfin, il est légitime de considérer qu'un champ de force extérieur (gravitation, poussée d'Archimède) agit sur la particule. Il s'agit généralement de la gravitation, dirigée vers le bas, et de la poussée d'Archimède dirigée vers le haut. Selon la masse volumique du fluide considéré, cette dernière pourra être plus ou moins forte et peut même compenser la gravité. Ce champ de force extérieur totale est supposé constant et indépendant de la position de la particule. Il sera noté  $\vec{A}$  et aucune hypothèse n'est faite quant à son orientation.

Le bilan des forces exercées sur la particule ayant été fait (voir figure A.1), on peut appliquer le principe fondamental de la dynamique. Dans le cas présent, on va se limiter à une étude unidimensionnelle selon l'axe vertical pour que ressorte le phénomène de sédimentation qui sera pertinent par la suite. Cette approche ne diminue pas la portée du raisonnement et des conclusions qui en résultent. Les grandeurs telles que les forces, la vitesse et la position sont donc considérées comme algébriques dans la suite des calculs, le signe étant donné par l'orientation de l'axe  $z$  selon lequel le mouvement est étudié. L'équation du mouvement, dite équation de Langevin, s'écrit :

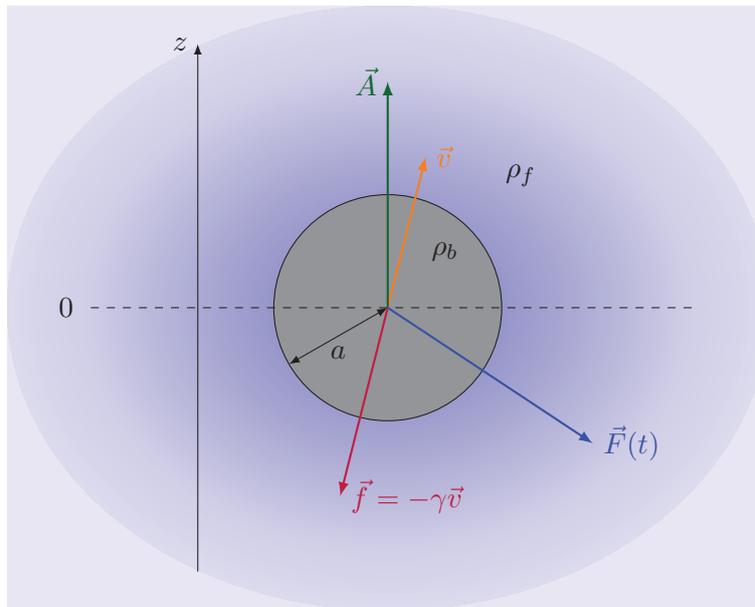


FIGURE A.1 – Schéma de l'étude mécanique de la particule.

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + A + F(t) \quad (\text{A.4})$$

$m$ : masse de la particule
$v$ : vitesse de la particule
$\gamma$ : coefficient de frottement
$A$ : champ de force extérieur
$F(t)$ : force aléatoire dépendant du temps

On intègre par rapport au temps en tenant compte de l'hypothèse du régime permanent établie ( $t \gg m/\gamma$ ) et des propriétés statistiques de la force aléatoire. La vitesse moyenne traduit alors le phénomène de sédimentation en présence d'un champ extérieur  $A$ . Si on a  $A = 0$ , seules subsistent les propriétés statistiques du mouvement aléatoire brownien (vitesse moyenne nulle en particulier). Dans un second temps on intègre de nouveau afin d'obtenir la position moyenne de la particule, toujours tenant compte des hypothèses faites ci-dessus.

En réinjectant les solutions dans l'équation du mouvement et en mettant à profit le théorème d'équipartition de l'énergie, on obtient alors les variances de la vitesse et de la position. La particule que l'on étudie est supposée en équilibre thermique avec les molécules qui composent le fluide, ce qui signifie que tout terme quadratique indépendant intervenant dans l'hamiltonien a pour valeur moyenne  $\frac{1}{2}k_B T$  (où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température). Dans le cas général, il s'agirait de toutes les composantes cartésiennes de la vitesse et de la position. Ici, aucune composante de la position n'intervient et on se limite à une étude selon une seule dimension (ce qui ne restreint pas la portée des conclusions). Ces dernières font intervenir la température du thermostat dans lequel se meut la particule. Dans le cas de la position, le temps écoulé est un facteur qui intervient à la fois dans la position moyenne ( $\langle x \rangle \propto t$ ) et dans la variance ( $\sigma_x \propto \sqrt{t}$ ), montrant que la sédimentation et le mouvement brownien sont deux phénomènes dont la dynamique n'intervient pas aux mêmes échelles de temps.

Enfin, précisons à quoi correspondent les paramètres de cette équation A.4 très générale dans le cadre de ce travail. Considérant une particule homogène sphérique soumise à :

- son poids (on notera  $g$  l'accélération de la pesanteur) ;
- la poussée d'Archimède ;

— la force de frottement (équation A.3);  
on peut écrire :

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_b \quad A = \frac{4}{3}\pi a^3 g(\rho_b - \rho_f) \quad \gamma = 6\pi\eta a \quad (\text{A.5})$$

On a en outre  $\rho_b = 1050 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $a$  de l'ordre de  $10^2 \text{ nm}$ . La masse volumique du fluide ( $\rho_f$ ) dépend à la fois de la température et de la concentration en glycérol de la solution.

## Annexe B

# Viscosités mesurées par DDM

### B.1 Viscosité du glycérol à pression ambiante

TABLEAU B.1 – Viscosité (en mPa · s) mesurée par DDM dans des solutions de glycérol

$T$ [K]	10%	20%	30%	40%	50%
	10%	20%	30%	40%	50%
226.8				882 ± 17	
228.8				650 ± 60	
230.8			183 ± 5		
231.8		48.2 ± 1.0		170 ± 3	
232.7			150 ± 3		
233.7		36.8 ± 1.5	77.5 ± 1.1	136 ± 3	341 ± 19
234.7				122 ± 3	
235.7		30.0 ± 0.7	64.0 ± 1.0	109 ± 2	
237.0			56.0 ± 1.2		
238.0				88.5 ± 1.1	
238.7		23.5 ± 1.0	47 ± 3		210 ± 4
239.7	16.6 ± 0.2			72.4 ± 1.3	
240.2		21.4 ± 0.3	39.9 ± 0.4		
240.8				65.7 ± 1.2	
241.7	13.76 ± 0.17				
242.7			56.9 ± 0.7		

*Suite page suivante*

TABLEAU B.1 – *Suite et fin*

$T$ [K]	10%	20%	30%	40%	50%
243.2			$31.5 \pm 0.3$		
243.6	$12.31 \pm 0.15$	$17.4 \pm 0.4$		$51.3 \pm 1.0$	$129.7 \pm 1.8$
244.6		$15.4 \pm 1.0$	$27.2 \pm 1.8$	$48.5 \pm 0.7$	
245.6	$9.83 \pm 0.12$	$14.2 \pm 0.3$		$44.7 \pm 1.0$	
246.6	$9.00 \pm 0.10$		$24.4 \pm 0.4$	$42.0 \pm 0.6$	
247.6	$8.68 \pm 0.11$				
248.6				$34.8 \pm 0.6$	
249.0	$8.00 \pm 0.10$	$11.8 \pm 0.8$			
249.6			$19.2 \pm 0.2$		
253.4					$56.2 \pm 0.6$
254.0	$5.93 \pm 0.04$	$8.6 \pm 0.6$		$23.7 \pm 0.3$	
254.4			$14.02 \pm 0.13$		
258.8	$4.64 \pm 0.04$				
263.4				$12.1 \pm 0.3$	
263.9	$3.61 \pm 0.03$	$5.1 \pm 0.3$			
268.8	$2.95 \pm 0.03$				
272.8	$2.43 \pm 0.02$	$3.39 \pm 0.12$	$5.12 \pm 0.04$	$8.12 \pm 0.08$	$14.8 \pm 0.6$
293.0	$1.309 \pm 0.007$	$1.759 \pm 0.012$	$2.500 \pm 0.015$	$3.72 \pm 0.03$	$5.98 \pm 0.05$

## Annexe C

# Coefficients d'auto-diffusion et d'intra-diffusion

Dans cette annexe, on donne les valeurs des coefficients d'auto-diffusion et d'intra-diffusion obtenues par NMR-PGSE après application d'un facteur correctif  $f = 0.941 \pm 0.005$  destiné à calibrer le gradient de champ magnétique par rapport aux valeurs de coefficient d'auto-diffusion de l'eau pure mesurées par Mills [58].

Afin d'obtenir une incertitude globale sur la valeur de  $D$ , on peut tenir compte de l'influence de la température en réalisant un ajustement en loi de puissance de la forme :

$$D(T) = D_0 \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)^\gamma \quad (\text{C.1})$$

où  $D_0$ ,  $T_s$  et  $\gamma$  sont des paramètres d'ajustement. On propage ensuite l'erreur de  $T$  sur celle de  $D$  en utilisant la méthode décrite en annexe F. La loi de puissance convient à la description de toutes les données d'auto-diffusion et d'intra-diffusion. On reporte dans le tableau C.1 les valeurs des paramètres d'ajustement.

TABLEAU C.1 – Paramètres d'ajustement pour l'ajustement en loi de puissance des coefficients d'intra-diffusion de l'eau et du glycérol.

		$D_0$ [m <sup>2</sup> /s]	$T_s$ [K]	$\gamma$
$w = 1\%$	H <sub>2</sub> O	$(1.64 \pm 0.04) \cdot 10^{-8}$	$219 \pm 2$	$1.92 \pm 0.06$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	$(8.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-9}$	$229 \pm 1$	$1.85 \pm 0.08$
$w = 10\%$	H <sub>2</sub> O	$(1.46 \pm 0.02) \cdot 10^{-8}$	$212 \pm 2$	$2.26 \pm 0.05$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	$(7.30 \pm 0.11) \cdot 10^{-9}$	$216.0 \pm 1.3$	$2.33 \pm 0.06$
$w = 30\%$	H <sub>2</sub> O	$(1.01 \pm 0.02) \cdot 10^{-8}$	$206 \pm 2$	$2.73 \pm 0.06$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	$(5.00 \pm 0.06) \cdot 10^{-9}$	$209.0 \pm 0.8$	$2.86 \pm 0.04$
$w = 50\%$	H <sub>2</sub> O	$(6.13 \pm 0.2) \cdot 10^{-9}$	$200 \pm 2$	$3.33 \pm 0.09$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	$(3.20 \pm 0.12) \cdot 10^{-9}$	$202 \pm 2$	$3.67 \pm 0.10$

**C.1 Solution de glycérol à 1%**TABLEAU C.2 – Coefficients d'intra-diffusion (en  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) à  $w = 1\%$  en glycérol.

$T$ [K]	Eau	Glycérol
$241.4 \pm 1.0$	$207 \pm 2$	$40.7 \pm 0.3$
$247.2 \pm 1.0$	$327 \pm 3$	$90.0 \pm 0.9$
$252.2 \pm 1.0$	$456 \pm 3$	$144 \pm 3$
$257.8 \pm 1.0$	$615 \pm 4$	$200 \pm 3$
$262.6 \pm 1.0$	$756 \pm 5$	$250 \pm 4$
$268.0 \pm 1.0$	$950 \pm 8$	$329 \pm 2$
$273.0 \pm 1.0$	$1092 \pm 6$	$405 \pm 3$
$283.2 \pm 0.4$	$1530 \pm 50$	$620 \pm 20$
$293.2 \pm 0.1$	$2050 \pm 20$	$875 \pm 8$
$298.2 \pm 0.1$	$2330 \pm 20$	$929 \pm 10$
$303.2 \pm 0.1$	$2660 \pm 30$	$1100 \pm 20$
$313.2 \pm 0.1$	$3330 \pm 50$	$1430 \pm 20$
$323.2 \pm 0.1$	$4040 \pm 70$	$1740 \pm 30$
$333.2 \pm 0.1$	$4860 \pm 50$	$2180 \pm 50$

**C.2 Solution de glycérol à 10%**TABLEAU C.3 – Coefficients d'intra-diffusion (en  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) à  $w = 10\%$  en glycérol.

$T$ [K]	Eau	Glycérol
$242.8 \pm 1.0$	$190 \pm 2$	$56.8 \pm 0.4$
$247.5 \pm 1.0$	$258 \pm 3$	$86.0 \pm 0.5$
$253.2 \pm 1.0$	$362 \pm 3$	$122.6 \pm 0.7$
$257.7 \pm 1.0$	$449 \pm 5$	$158.8 \pm 0.9$
$263.3 \pm 1.0$	$586 \pm 5$	$213 \pm 2$
$267.8 \pm 1.0$	$704 \pm 7$	$265 \pm 2$
$272.9 \pm 1.0$	$862 \pm 7$	$327 \pm 2$
$282.1 \pm 0.4$	$1186 \pm 10$	$460 \pm 3$
$283.2 \pm 0.4$	$1289 \pm 8$	$510 \pm 3$
$293.2 \pm 0.1$	$1684 \pm 9$	$658 \pm 4$
$298.2 \pm 0.1$	$1925 \pm 20$	$767 \pm 5$
$303.2 \pm 0.1$	$2170 \pm 20$	$871 \pm 5$
$313.2 \pm 0.1$	$2750 \pm 20$	$1129 \pm 7$
$323.2 \pm 0.1$	$3390 \pm 20$	$1439 \pm 8$
$333.2 \pm 0.1$	$4110 \pm 30$	$1784 \pm 10$

**C.3 Solution de glycérol à 30%**TABLEAU C.4 – Coefficients d'intra-diffusion (en  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) à  $w = 30\%$  en glycérol.

$T[\text{K}]$	Eau	Glycérol
$243.2 \pm 1.0$	$96.9 \pm 0.6$	$28.2 \pm 0.3$
$247.6 \pm 1.0$	$128.9 \pm 0.8$	$40.1 \pm 0.4$
$253.3 \pm 1.0$	$183 \pm 2$	$58.7 \pm 0.6$
$257.9 \pm 1.0$	$233 \pm 2$	$77.4 \pm 0.8$
$263.5 \pm 1.0$	$308 \pm 3$	$106 \pm 2$
$268.0 \pm 1.0$	$384 \pm 3$	$134 \pm 2$
$273.0 \pm 1.0$	$484 \pm 4$	$169 \pm 2$
$283.3 \pm 0.4$	$712 \pm 5$	$260 \pm 3$
$298.1 \pm 0.1$	$1148 \pm 7$	$442 \pm 3$
$303.2 \pm 0.1$	$1290 \pm 20$	$437 \pm 5$
$308.2 \pm 0.1$	$1480 \pm 20$	$589 \pm 5$
$313.2 \pm 0.1$	$1650 \pm 30$	$677 \pm 8$
$318.2 \pm 0.1$	$1840 \pm 30$	$771 \pm 7$
$323.2 \pm 0.1$	$2160 \pm 20$	$889 \pm 8$
$328.2 \pm 0.1$	$2430 \pm 20$	$1004 \pm 9$
$333.2 \pm 0.1$	$2720 \pm 20$	$1110 \pm 20$

**C.4 Solution de glycérol à 50%**TABLEAU C.5 – Coefficients d'intra-diffusion (en  $\mu\text{m}^2/\text{s}$ ) à  $w = 50\%$  en glycérol.

$T[\text{K}]$	Eau	Glycérol
$234.8 \pm 1.0$	$17.0 \pm 0.2$	$4.23 \pm 0.04$
$240.4 \pm 1.0$	$28.7 \pm 0.2$	$7.11 \pm 0.08$
$242.9 \pm 1.0$	$35.3 \pm 0.3$	$8.80 \pm 0.09$
$248.1 \pm 1.0$	$51.2 \pm 0.4$	$13.4 \pm 0.2$
$253.2 \pm 1.0$	$71.0 \pm 0.6$	$20.0 \pm 0.2$
$257.7 \pm 1.0$	$92.7 \pm 0.9$	$27.4 \pm 0.2$
$263.4 \pm 1.0$	$126 \pm 2$	$39.6 \pm 0.4$
$267.9 \pm 1.0$	$160 \pm 2$	$52.0 \pm 0.3$
$273.5 \pm 1.0$	$210 \pm 2$	$70.8 \pm 0.5$
$279.2 \pm 0.4$	$263 \pm 3$	$93.0 \pm 0.2$
$283.0 \pm 0.2$	$326 \pm 3$	$114.3 \pm 0.8$
$298.2 \pm 0.1$	$580 \pm 20$	$215 \pm 5$
$303.2 \pm 0.1$	$654 \pm 5$	$250 \pm 4$
$313.2 \pm 0.1$	$890 \pm 20$	$357 \pm 3$
$323.2 \pm 0.1$	$1160 \pm 20$	$470 \pm 20$
$333.2 \pm 0.1$	$1520 \pm 20$	$617 \pm 5$



## Annexe D

# Expériences à haute pression

### D.1 Protocoles sur la pompe

#### D.1.1 Présentation complète de la pompe

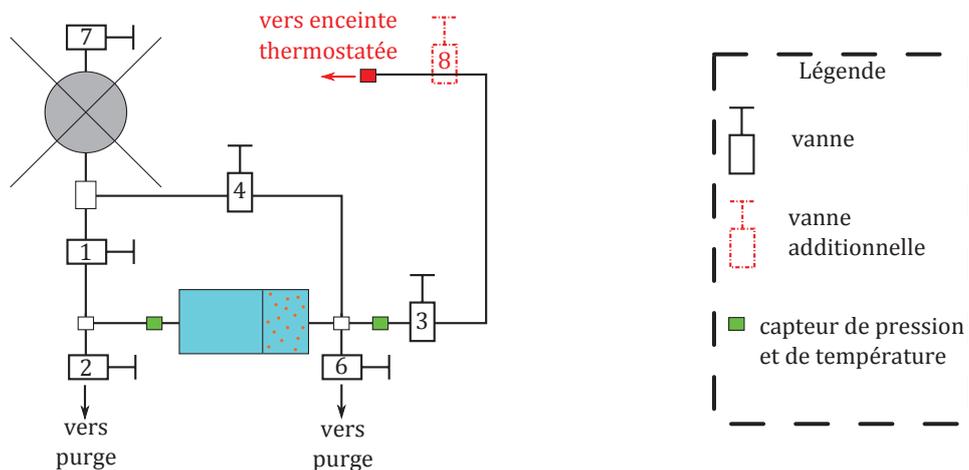


FIGURE D.1 – Représentation schématique complète de la pompe permettant de réaliser le montage DDM sous pression.

#### D.1.2 Protocole de vidange

La pompe adjointe au montage DDM doit être vidangée du fait du vieillissement de la suspension colloïdale et des pertes occasionnées lors du remplacement d'un capillaire. Le volume de solution contenu dans la pompe est en effet assez faible (quelques  $\text{cm}^3$ ). Pour vidanger cette pompe, on utilise une pompe à vide capable d'imposer une dépression de l'ordre de  $10^2$  kPa. On installe une vanne supplémentaire (notée 8), après la vanne 3, qui dispose d'une connectique adaptée au remplissage. Sur la pompe du montage, les vannes 4, 7, 6, 8 sont fermées. Les autres sont ouvertes. Un connecteur<sup>1</sup> permet de faire la jonction entre les deux pompes au niveau des vannes de purge (2 et 6) ou de remplissage (vanne 8). Il est doté d'une vanne qu'on appellera VP.

1. Connecter VP à la vanne 6 puis à la pompe externe.
2. Ouvrir la vanne 6.

1. image?

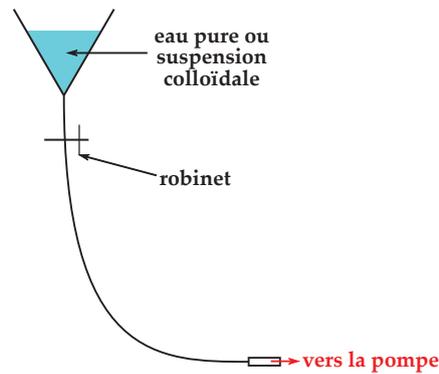


FIGURE D.2 – Schéma du dispositif pour remplir les compartiments de la pompe.

3. Allumer la pompe externe.
4. Ouvrir VP, constater la baisse de pression dans le compartiment et attendre environ une minute.
5. Fermer la vanne 6 puis éteindre la pompe externe.
6. Placer une bassine de récupération sous la jonction et déconnecter la pompe externe de VP.

On répète les mêmes étapes sur la vanne 2. À la fin de cette manipulation, l'intérieur de la pompe est en dépression par rapport à l'extérieur. Cette situation permettra aux liquides d'y pénétrer plus facilement lors du remplissage.

### D.1.3 Protocole de remplissage

Considérons la pompe comme étant initialement vide et en dépression, comme expliqué dans le paragraphe précédent. Le cabestan est réglé à peu près à mi-course, les vannes 2, 4, 6, 7 et 8 sont fermées, les vannes 1 et 3 sont ouvertes. On utilise un entonnoir en plastique connecté à un tuyau translucide souple, un robinet, puis un autre tuyau. L'entonnoir (voir figure D.2) est placé en hauteur (environ 2 m du sol) afin de faciliter l'écoulement.

Tout le matériel est préalablement propre, nettoyé avec de l'alcool puis de l'eau pure. On procède tout d'abord au remplissage du compartiment contenant l'eau pure, dont le rôle est de transmettre la pression dans la pompe.

1. Le robinet étant fermé, remplir l'entonnoir avec de l'eau pure. Le tuyau n'est pas connecté à la pompe pour le moment.
2. Ouvrir un peu le robinet pour laisser l'eau s'écouler dans le bas du tuyau jusqu'à une bassine de récupération. Ne pas laisser l'eau s'écouler plus bas que la base de l'entonnoir ; au besoin fermer le robinet et ajouter de l'eau avant de recommencer cette étape.
3. Fermer le robinet dès que l'eau s'écoule hors du tuyau. Vérifier l'absence de bulles tout le long du tuyau.
4. Connecter le bas du tuyau au niveau de la vanne 7.
5. Ouvrir le robinet.
6. Ouvrir la vanne 7. Là encore, veiller à ce qu'il reste de l'eau dans l'entonnoir à tout moment. Au besoin, fermer le robinet et ajouter de l'eau avant de reprendre cette étape.

7. Dès que l'eau ne s'écoule plus, fermer la vanne 7 et le robinet.
8. Déconnecter le tuyau.

On remplit ensuite le compartiment destiné à la suspension colloïdale. Cette dernière aura été préparée par dilution avec de l'eau pure, tout en s'assurant que la concentration en particules demeure correcte (voir II). En général, on prépare environ 100 cm<sup>3</sup> de suspension. Une fraction de ce volume finira effectivement dans le montage, mais il faut remplir constamment l'entonnoir et les tuyaux pendant le remplissage, et prévoir un peu plus en cas de fuite ou d'erreur de manipulation. On peut réemployer l'entonnoir utilisé précédemment pour remplir le compartiment d'eau pure. Le protocole de remplissage du compartiment de suspension colloïdale est alors :

1. Le robinet étant fermé, remplir l'entonnoir avec la dispersion.
2. Ouvrir un peu le robinet pour laisser le liquide s'écouler dans le bas du tuyau jusqu'à un béccher (propre) de récupération. Ne pas le laisser couler plus bas que la base de l'entonnoir ; au besoin fermer le robinet et refaire le niveau avant de recommencer cette étape.
3. Fermer le robinet dès que le liquide sort du tuyau. Vérifier l'absence de bulles tout le long du tuyau.
4. Connecter le bas du tuyau à la vanne 8.
5. Ouvrir le robinet.
6. Ouvrir la vanne 8 pour laisser s'écouler le liquide dans la pompe.
7. Quand l'écoulement cesse, fermer le robinet et la vanne.
8. Tourner le cabestan et vérifier que la pression augmente bien dans les deux compartiments.
9. Déconnecter le tuyau, fermer la vanne 3 pour démonter la vanne 8.

Lorsque le montage est inutilisé pendant plusieurs heures, imposer environ 50 MPa afin d'éviter le développement de micro-organisme dans la pompe.

#### D.1.4 Protocole d'équilibrage des pressions

Il peut arriver que les pressions ne soient pas équilibrées entre les deux compartiments. Cela signifie que le piston est en butée. Dans la plupart des cas le déséquilibre se produit de sorte que le piston se trouve du côté de la suspension colloïdale. Afin de rééquilibrer les pressions, on va autoriser une partie du liquide transmetteur de pression (eau pure) à passer dans l'autre compartiment. Cette manœuvre n'a pour conséquence qu'une faible dilution de la dispersion colloïdale tout en empêchant ces derniers de pénétrer dans un compartiment autre que le leur. Les étapes pour équilibrer la pression sont alors :

1. Vérifier que toutes les vannes sont fermées sauf la 1.
2. Fermer la vanne 1 et ouvrir la vanne 4.
3. Faire tourner le cabestan afin de provoquer l'écoulement dans le compartiment contenant la dispersion. La pression du capteur situé au niveau de la vanne 3 doit augmenter et rattraper celle du capteur de la vanne 1. Continuer à faire monter la pression afin de forcer le piston à se déplacer.

4. Fermer la vanne 4, ouvrir la vanne 1.
5. Vérifier en tournant le cabestan que les pressions restent égales, dans un sens comme dans l'autre. Sinon, recommencer les étapes précédentes et faire se déplacer un peu plus le piston.

## Annexe E

# Méthodes d'ajustements d'une fonction à un jeu de données

### E.1 Méthode des moindres carrés

Soient deux grandeurs  $x$  et  $y$ . On réalise  $N$  mesures  $(x_i, y_i)_{i=1\dots N}$ . On cherche la fonction  $f$  qui décrit le mieux la tendance formée par cet ensemble de points de sorte que :

$$y = f(x, p^*) + \epsilon \quad (\text{E.1})$$

Dans l'expression ci-dessus,  $p^*$  représente une liste de paramètres d'ajustement et  $\epsilon$  l'écart entre les données et l'ajustement par  $f$ . On cherche à faire en sorte que pour chaque  $(x_i, y_i)$ ,  $\epsilon$  soit le plus petit possible. Les incertitudes de mesures ( $u_{y_i}$ ) permettent un certain écart entre la courbe et les points (notion de compatibilité). La distribution des écarts entre les points et la courbes d'ajustement renseigne également quant à la pertinence de celui-ci. Pour réaliser cet ajustement, on recourt à la méthode des moindres carrés, dont on va rappeler le principe. On considèrera par la suite qu'il n'y aucune incertitude sur les  $x_i$  afin de faciliter la discussion. Leur prise en compte fera l'objet d'une discussion à part.

Considérant que les mesures ( $y_i$ ) se répartissent selon une gaussienne de largeur  $u_{y_i}$ , la recherche de la meilleure fonction  $f$  est équivalente à minimiser la quantité :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N r_i^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - f(x_i)}{u_{y_i}} \right)^2 \quad (\text{E.2})$$

où on appelle les  $r_i$  les **résidus normalisés**. La valeur des résidus caractérise l'écart entre les points de mesure et la courbe d'ajustement en tenant compte de l'incertitude sur les points de mesure. On remarque toutefois que, par définition,  $\chi^2$  augmente avec le nombre de points ( $N$ ). Or on peut vouloir déterminer la qualité de deux jeux de données différents, de nombres de points respectifs  $N_1$  et  $N_2$ , mais qui décrivent l'évolution de la même grandeur physique. La comparaison de leurs  $\chi^2$  respectifs est alors potentiellement biaisée par le fait que  $N_1 \neq N_2$ . Donc, pour caractériser plus facilement la qualité d'un ajustement, on définit :

$$\chi_r^2 = \frac{\chi^2}{N} \quad (\text{E.3})$$

Si l'ajustement est pertinent vis à vis des mesures, cette grandeur doit être proche de l'unité. Si

tel est le cas, cela signifie que la courbe  $f$  passe à proximité des points de mesure aux incertitudes sur ces derniers près. On a donc  $\forall i, |r_i| < 1$ , d'où la valeur de  $\chi_r^2$  que l'on attend d'un bon ajustement. Cependant, ce critère seul ne suffit pas. Il est de bon ton de s'assurer que les  $r_i$  ont une répartition homogène de part et d'autre de la valeur nulle. Autrement, cela signifie que la fonction  $f$  commet une erreur d'estimation systématique sur la valeur des points de mesure. Par exemple, considérant  $k < N$ , si  $\forall i < k, r_i < 0$  alors toute une série de points de mesure se trouvent en-dessous de la courbe  $f$  qui surestime donc leur valeur. Autre exemple : les résidus  $r_i$  peuvent prendre l'allure d'une courbe caractéristique (une sinusoïde par exemple) qui laisserait penser que la fonction  $f$  choisie ne tient pas compte d'un phénomène qui se manifeste dans l'allure générale des points  $(x_i, y_i)$ . Dans ce dernier cas, ce n'est pas tant un échec de la méthode des moindres carrés qui est mis en évidence qu'un mauvais choix de la fonction  $f$  comme description correcte des mesures.

La méthode des moindres carrés rend donc une liste de paramètres d'ajustement  $p^*$  et une variance  $u_{p^*}$  sur ces paramètres dont on assimile la racine à l'incertitude sur  $p^*$ . Cette incertitude provient notamment de l'incertitude sur les points de mesure.

## E.2 Exemple

On considère un ensemble de mesures de la masse volumique de l'eau en fonction de la température  $(T_i, \rho_i)$ . L'incertitude sur la température est considérée comme négligeable par rapport à celle sur la masse volumique. Chaque  $\rho_i$  est connu à  $u_{\rho_i}$  près. On cherche à déterminer si l'ajustement des données peut se faire par une loi linéaire de la forme  $y = ax + b$  ou bien une loi parabolique de la forme  $y = \alpha x^2 + \beta x + \gamma$ . On note  $\epsilon_\ell$  et  $\epsilon_p$  respectivement les résidus normalisés (équation E.2) dans le cas de la loi linéaire et de la loi parabolique.

Sur la figure E.1, on montre le résultat des deux ajustements qui ont été réalisés **sur le même jeu de données** en tenant compte des incertitudes sur les valeurs de la masse volumique. En haut à gauche, on constate déjà visuellement que la droite n'est pas un bon choix. Elle est proche des points expérimentaux mais ne passe par quasiment aucun, même dans la limite des incertitudes. L'examen des résidus (en bas à gauche) confirme l'analyse de la courbe. La répartition de ces derniers est certes homogène autour de zéro, mais leurs valeurs sont élevées et en rendent la moitié incompatibles avec l'ajustement. En effet, un résidu d'une valeur absolue supérieure à 3 peut s'interpréter comme un point qui a moins de 1% de chance d'être correctement décrit par l'ajustement. Si l'on disposait d'un unique point dans ce cas et que l'on avait  $N > 10^2$ , ça ne prêterait pas à conséquence. Or ici, on a  $N = 8$  et la moitié des résidus sont supérieurs (en valeur absolue) à 3. En outre, la répartition des résidus semble suivre une tendance qui ne doit rien au hasard et prend une forme parabolique. Ceci montre que l'analyse de la répartition des résidus peut donner un indice sur un comportement des points  $(T_i, \rho_i)$  que l'on aurait omis lors du choix de la fonction d'ajustement. En conclusion, l'ajustement linéaire est mauvais, ce que confirme la valeur du  $\chi_r^2$  qui est bien supérieure à l'unité.

Examinons à présent l'ajustement parabolique. À l'oeil, (figure E.1, en haut à droite) la courbe semble décrire convenablement la tendance formée par les points de mesure. L'examen des résidus (en bas à droite) confirme que ceux-ci sont homogènement répartis autour de zéro et que leur faible valeur indique que la courbe passe par eux tous, dans la limite des incertitudes. La répartition ne permet de dégager aucune tendance évidente qui suggère que l'ajustement parabolique omet un comportement crucial des données  $(T_i, \rho_i)$ . Enfin, la valeur

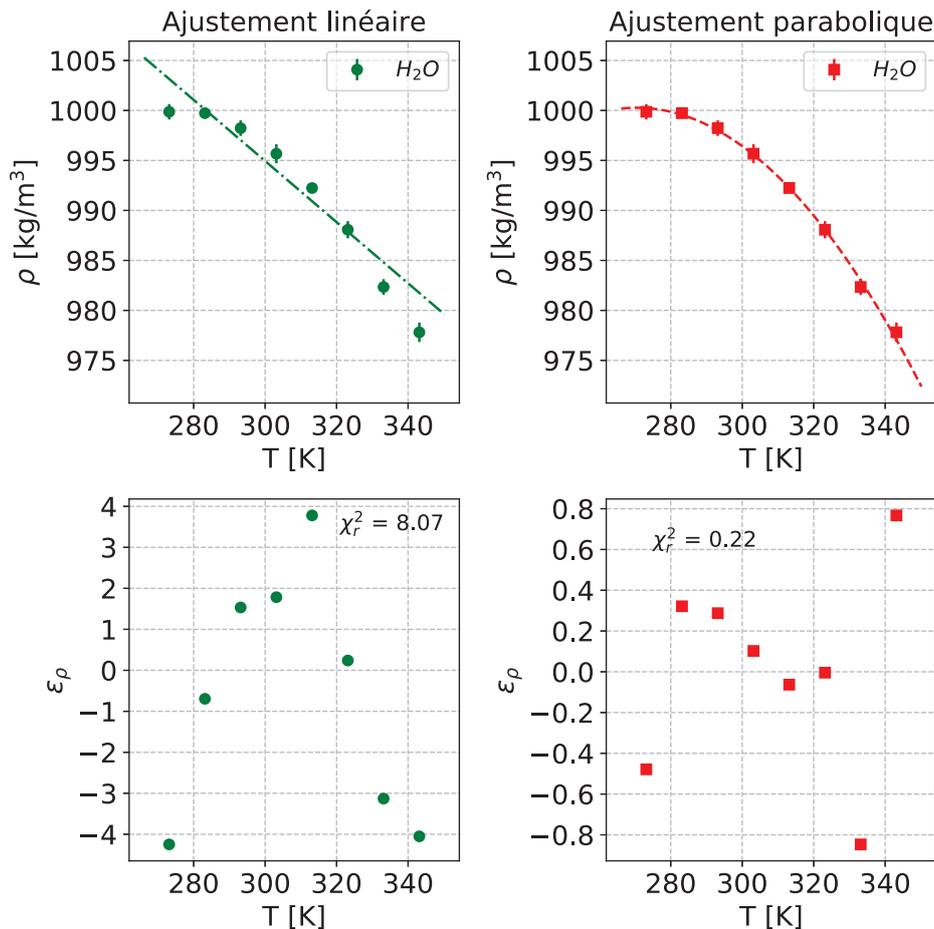


FIGURE E.1 – Deux ajustements à un même ensemble de données expérimentales.

du  $\chi_r^2$  inférieure à l'unité confirme que l'ajustement fait une excellente description des données. Il pourra être utilisé en vue d'une interpolation avec très peu de risques de commettre une erreur élevée.

On retient de cet exemple que la pertinence du choix d'une fonction pour décrire un jeu de données s'évalue dans un premier temps à l'oeil nu. L'analyse de la répartition des résidus, de leur valeurs et de la valeur du  $\chi^2$  permettent ensuite de confirmer ou d'infirmer mathématiquement l'impression visuelle, notamment en mettant en évidence des tendances de répartition ou des points aberrants.

### E.3 Prise en compte des incertitudes en abscisse

Si les incertitudes en  $x$  sont grandes par rapport à celles de  $y$ , il vaut mieux, si c'est possible, se ramener au cas décrit précédemment en permutant leurs rôles. Mais le cas où les incertitudes en  $x$  et en  $y$  ont toutes les deux des répercussions notables sur la description des données pose problème, particulièrement dans le cas où la fonction  $f$  est fortement non linéaire. On propose ici une méthode [92] pour estimer une erreur équivalente  $u_y^{(e)}$  sur les points  $y$  à partir des incertitudes sur les valeurs de  $x$ .

Tout d'abord, considérons que l'on a procédé à un premier ajustement des données par une fonction  $f$ , comme décrit en E.1. On considère un point de mesure  $(x_i, y_i)$  proche de la courbe

d'ajustement. L'incertitude  $u_{x_i}$  selon  $x$  produit le même effet qu'une incertitude  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_i} u_{x_i}$  selon  $y$ . Si les incertitudes selon  $x$  et  $y$  sont indépendantes, on peut les combiner en quadrature (voir F.3), de sorte que le problème est équivalent à la prise en compte d'incertitudes selon  $y$  uniquement, donc la valeur pour chaque  $y_i$  est :

$$u_y^{(e)} = \sqrt{u_{y_i}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_i}^2 u_{x_i}^2} \quad (\text{E.4})$$

## Annexe F

# Méthodes d'estimation des incertitudes

### F.1 Introduction et notations

L'estimation des incertitudes est une part importante du travail expérimental. Cette tâche peut se révéler ardue et suscite bien souvent controverses et discussions. On présente ici les méthodes utilisées selon les situations rencontrées. Dans l'essentiel, on adopte les recommandations du Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) [1]. Lors de la mesure d'une grandeur physique  $X$ , sa valeur est présentée sous la forme :

$$X = (x \pm u_x) \text{ unité} \quad (\text{F.1})$$

où  $x$  désigne la meilleure estimation de la valeur et  $u_x$  l'incertitude sur cette valeur.

Si l'on se place d'un point de vue probabiliste, l'intervalle  $[x - u_x, x + u_x]$  correspond à la gamme dans laquelle la *vraie* valeur de  $X$  a une probabilité  $p_x$  de se trouver. On parle d'intervalle de confiance. Selon les situations, la loi de distribution des valeurs de  $X$  pourra être gaussienne, uniforme, ou bien déterminée de façon *ad hoc*. En l'absence d'indications, on considère que la distribution des valeurs de  $X$  comme étant une gaussienne et dans ces conditions on a  $p_x = 68.3\%$  par défaut. Un facteur d'élargissement  $k$  peut être appliqué à cet intervalle et la grandeur  $ku_x$  est alors appelée l'incertitude élargie. Ceci permet de déterminer un intervalle de valeurs qui englobe une part plus grande des valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à  $X$ . Dans le cas général et en l'absence de toute précision, on a  $k = 1$ . On donne dans le tableau F.1 la relation entre le facteur d'élargissement et l'intervalle de confiance à  $p_x$ .

TABLEAU F.1 – Relation entre le facteur d'élargissement ( $k$ ) et la probabilité ( $p_x$ ) que la valeur vraie de  $X$  se trouve dans l'intervalle  $[x - ku_x, x + ku_x]$

$k$	$p_x$
1	68%
2	95%
3	99%

Bien que le processus par lequel  $u_x$  est estimée puisse être délicat et relève de différentes règles de bases, les incertitudes sont généralement exprimées avec un unique chiffre significatif. Une exception à cette règle se présente dans le premier chiffre significatif de  $u_x$  est un 1. Dans ces conditions, un arrondi peut représenter un changement fort de la taille de l'intervalle dans

lequel le résultat de la mesure est considéré comme vraisemblable. Cela conduirait soit à une réduction forte de l'intervalle d'incertitude, soit à une surestimation mal venue de l'incertitude. On considère alors qu'il est préférable de conserver deux chiffres significatifs.

Un autre cas où la conservation de plus d'un chiffre sur  $u_x$  se révèle pertinente est celui où l'incertitude doit être propagée (voir F.3). Tout nombre susceptible d'être utilisé dans un calcul ultérieur doit être affecté d'un chiffre supplémentaire par rapport à son expression finale.

## F.2 Types d'incertitudes

### F.2.1 Incertitude de type A

Lorsqu'une mesure est répétée  $N$  fois, les valeurs obtenues  $(x_i)_{i=1,\dots,N}$  diffèrent généralement les unes des autres et suivent une distribution statistique. Dans le cadre de notre travail et sauf preuve du contraire, on a fait l'hypothèse que les valeurs des grandeurs mesurées suivent une distribution gaussienne. Dans ces conditions, la meilleure estimation  $x$  de la valeur de  $X$  est donnée par la moyenne arithmétique :

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (\text{F.2})$$

L'estimation de  $u_x$  passe par le calcul de l'écart-type (dit expérimental) des valeurs des  $x_i$ , qui caractérise leur dispersion autour de la moyenne. L'écart-type  $\sigma_x$ , calculé à partir de la moyenne  $\bar{x}$  (équation F.2) est donné par :

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{F.3})$$

Alors, la meilleure estimation de l'incertitude  $u_x$  quant à la mesure de la grandeur  $X$  est donnée :

$$u_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{N}} \quad (\text{F.4})$$

L'ensemble des estimateurs ici indiqués sont considérés comme pertinents si toutes les mesures  $x_i$  sont indépendantes les unes des autres. On considère dans le cadre de ce travail que c'est le cas, l'expérience n'ayant pas démontré qu'il en était autrement.

### F.2.2 Incertitudes de type B

Les incertitudes de type B regroupent toutes les sources d'incertitudes autres que statistiques. Elles sont évaluées à partir d'une analyse rigoureuse de toutes les sources de variabilité de grandeur mesurée. Il peut s'agir par exemple d'une connaissance préalable du comportement et des propriétés des instruments de mesure utilisés, de spécifications d'un fabricant, ou bien d'un étalonnage. L'évaluation de l'incertitude de type B requiert de comparer les différentes sources d'incertitudes entre elles et d'en estimer l'importance relative. Dans l'absolu, des incertitudes de type A et de type B peuvent d'ailleurs être du même ordre de grandeur et devront toutes deux être prises en compte. C'est souvent le cas lorsque le nombre d'observations est plutôt faible.

## F.3 Combinaison d'incertitudes

### F.3.1 Cas de plusieurs sources d'incertitudes pour une même grandeur

Pour une grandeur  $x$  on cherche à estimer l'incertitude  $u_x$ . Différentes sources d'incertitudes indépendantes  $(u_i)_{i=1\dots k}$  entachent la détermination de la valeur de  $x$ . Par exemple,  $u_1$  pourrait caractériser la dispersion statistique des mesures (incertitude de type A),  $u_2$  une incertitude (type B) provenant de l'appareil de mesure utilisé,  $u_3$  une incertitude provenant d'une calibration (type B), etc. Si toutes ces sources d'incertitudes sont indépendantes les unes des autres, l'incertitude composée est estimée de la manière suivante :

$$u_x^2 = \sum_{i=1}^N u_i^2 \quad (\text{F.5})$$

### F.3.2 Cas d'une relation explicite

On considère une grandeur  $x$  obtenue *via* une relation entre  $N$  grandeurs  $(a_i)_{i=1, \dots, N}$  :

$$x = f(a_1, a_2, \dots, a_N) \quad (\text{F.6})$$

Si les incertitudes  $u_i$  sur chaque grandeur sont indépendantes entre elles, l'incertitude composée  $u_x$  sur la valeur de  $x$  s'exprime :

$$u_x^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial a_i} \right)^2 u_i^2 \quad (\text{F.7})$$

Dans la pratique, lors du traitement des données, l'évaluation des dérivées partielles de la fonction  $f$  nécessite de recourir à un logiciel maîtrisant le calcul formel. Dans le cadre de notre travail, on a fait le choix de recourir à une méthode plutôt fondée sur les statistiques. Pour chaque grandeur  $a_i$ , connue à  $u_i$  près, on génère un échantillon de  $L$  valeurs qui suivent une distribution gaussienne centrée sur  $a_i$  et de largeur  $u_i$ . Puis, pour chaque valeur  $j \in \llbracket 1, L \rrbracket$  on fait calculer :

$$x_j = f(a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{Nj}) \quad (\text{F.8})$$

La meilleure estimation de  $x$  est alors la moyenne (équation F.2) des  $x_j$  et l'incertitude est assimilée à l'écart-type associé. Cette méthode fonctionne bien et donne des résultats indépendants de  $L$  du moment que l'échantillon est assez grand. Dans la pratique, on prend  $L = 50000$  pour limiter le temps de calcul tout en disposant d'un échantillon de taille convenable.

## F.4 Compatibilité entre différentes mesures

On considère deux mesures indépendantes<sup>1</sup> de la grandeur  $X$ . On note  $x_1$  et  $x_2$  les valeurs mesurées et respectivement  $u_1$  et  $u_2$  les incertitudes associées. Les valeurs  $x_1$  et  $x_2$  ont de grandes chances d'être différentes, mais le fait qu'elles soient dotées d'une incertitude permet

1. L'approche et l'interprétation est facilement généralisé pour plus de deux mesures. Le choix de deux mesures est destiné à alléger notre propos.

de comparer les résultats. On dit que les deux résultats sont compatibles si :

$$[x_1 - ku_1, x_1 + ku_1] \cap [x_2 - ku_2, x_2 + ku_2] \neq \emptyset \quad (\text{F.9})$$

où  $k$  est le facteur d'élargissement. Quand on regarde la compatibilité entre deux grandeurs, il n'est pas toujours pertinent de se limiter à  $k = 1$  car il existe une probabilité non négligeable que la valeur « vraie » se trouve hors de l'un (au moins) des intervalles de confiance.

En tout état de cause, la véritable valeur de  $X$  est supposée se trouver à proximité des valeurs  $x_i$ . Cette proximité est caractérisée par la valeur de  $u_i$  (relativement à  $x_i$ ). Partant de l'hypothèse que les mesures  $x_i$  sont de « bonnes » mesures de  $X$ , sa valeur vraie devrait se trouver dans l'intervalle de confiance de toutes les valeurs  $x_i$  l'estimant. Les différents intervalles de confiance doivent donc se recouvrir, d'où la condition exprimée dans l'équation F.9. Autrement, cela signifierait que la valeur vraie de  $X$  peut prendre des valeurs distinctes, ce que l'on considère inacceptable dans le cadre de notre travail.

Ainsi, si des mesures sont incompatibles entre elles, on peut interpréter cela de différentes manières :

- les incertitudes ont été sous-estimées ;
- au moins une des expériences fournit un résultat incorrect.

Le premier cas ne doit pas conduire à une tendance à la surestimation des incertitudes. Celles-ci seraient alors vidées de leur signification. On se doit cependant de reprendre avec attention la démarche d'estimation des incertitudes et vérifier si des sources d'incertitude n'ont pas été omises. Dans le second cas, c'est le principe de mesure de l'expérience qui est à reprendre. On peut détecter cette situation en cherchant à reproduire des résultats connus et considérés comme fiables.