



HAL
open science

ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DU CYCLOHEXANE DOPE AVEC DES SURFACTANTS IONIQUES

Amina Alj

► **To cite this version:**

Amina Alj. ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DU CYCLOHEXANE DOPE AVEC DES SURFACTANTS IONIQUES. Matière Condensée [cond-mat]. Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), 1983. Français. NNT: . tel-01929233

HAL Id: tel-01929233

<https://hal.science/tel-01929233>

Submitted on 21 Nov 2018

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.

THÈSE
présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR de 3^{ème} cycle

par

Amina ALJ

SUJET

***ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE
DU CYCLOHEXANE DOPE AVEC
DES SURFACTANTS IONIQUES***

Soutenue le 8 Décembre 1983

devant la Commission d'Examen

Monsieur N. FELICI

Président

Monsieur J. P. GOSSE

Examineurs

Monsieur J. C. POIGNET

I N S T I T U T N A T I O N A L P O L Y T E C H N I Q U E D E G R E N O B L E

Président : Daniel BLOCH

Vice-Présidents : René CARRE
Hervé CHERADAME
Marcel IVANES

Année universitaire 1982-1983

Professeurs des Universités

ANCEAU	François	E.N.S.I.M.A.G.	LACOUME	Jean Louis	E.N.S.I.E.G.
BARRAUD	Alain	E.N.S.I.E.G.	LATOMBE	Jean Claude	E.N.S.I.M.A.G.
BAUDELET	Bernard	E.N.S.I.E.G.	LESIEUR	Marcel	E.N.S.H.G.
BESSON	Jean	E.N.S.E.E.G.	LESPINARD	Georges	E.N.S.H.G.
BLIMAN	Samuel	E.N.S.E.R.G.	LONGQUEUE	Jean Pierre	E.N.S.I.E.G.
BLOCH	Daniel	E.N.S.I.E.G.	MAZARE	Guy	E.N.S.I.M.A.G.
BOIS	Philippe	E.N.S.H.G.	MOREAU	René	E.N.S.H.G.
BONNETAIN	Lucien	E.N.S.E.E.G.	MORET	Roger	E.N.S.I.E.G.
BONNIER	Etienne	E.N.S.E.E.G.	MOSSIERE	Jacques	E.N.S.I.M.A.G.
BOUVARD	Maurice	E.N.S.H.G.	PARIAUD	Jean, Charles	E.N.S.E.E.G.
BRISSONNEAU	Pierre	E.N.S.I.E.G.	PAUTHENET	René	E.N.S.I.E.G.
BUYLE BODIN	Maurice	E.N.S.E.R.G.	PERRET	René	E.N.S.I.E.G.
CAVAIGNAC	Jean François	E.N.S.I.E.G.	PERRET	Robert	E.N.S.I.E.G.
CHARTIER	Germain	E.N.S.I.E.G.	PIAU	Jean Michel	E.N.S.I.E.G.
CHENEVIER	Pierre	E.N.S.E.R.G.	POLOUJADOFF	Michel	E.N.S.I.E.G.
CHERADAME	Hervé	U.E.R.M.C.P.P.	POUPOT	Christian	E.N.S.E.R.G.
CHERUY	Ariette	E.N.S.I.E.G.	RAMEAU	Jean Jacques	E.N.S.E.E.G.
CHIAVERINA	Jean	U.E.R.M.C.P.P.	RENAUD	Maurice	U.E.R.M.C.P.P.
COHEN	Joseph	E.N.S.E.R.G.	ROBERT	André	U.E.R.M.C.P.P.
COUMES	André	E.N.S.E.R.G.	ROBERT	François	E.N.S.I.M.A.G.
DURAND	Francis	E.N.S.E.E.G.	SABONNADIERE	Jean Claude	E.N.S.I.E.G.
DURAND	Jean Louis	E.N.S.I.E.G.	SAUCIER	Gabrielle	E.N.S.I.M.A.G.
FELICI	Noël	E.N.S.I.E.G.	SCHLENKER	Claire	E.N.S.I.E.G.
FOULARD	Claude	E.N.S.I.E.G.	SCHLENKER	Michel	E.N.S.I.E.G.
GENTIL	Pierre	E.N.S.E.R.G.	SERMET	Pierre	E.N.S.E.R.G.
GUERIN	Bernard	E.N.S.E.R.G.	SILVY	Jacques	U.E.R.M.C.P.P.
GUYOT	Pierre	E.N.S.E.E.G.	SOHM	Jean Claude	E.N.S.E.E.G.
IVANES	Marcel	E.N.S.I.E.G.	SOUQUET	Jean Louis	E.N.S.E.E.G.
JAUSSAUD	Pierre	E.N.S.I.E.G.	VEILLON	Gérard	E.N.S.I.M.A.G.
JOUBERT	Jean Claude	E.N.S.I.E.G.	ZADWORYN	François	E.N.S.E.R.G.
JOURDAIN	Geneviève	E.N.S.I.E.G.			

Professeurs associés

BASTIN	Georges	E.N.S.H.G.	GANDINI	Alessandro	U.E.R.M.C.P.P.
BERRIL	John	E.N.S.H.G.	HAYASHI	Hirashi	E.N.S.I.E.G.
CARRÉAU	Pierre	E.N.S.H.G.			

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

BOLLIET	Louis		CHATELIN	Françoise	
---------	-------	--	----------	-----------	--

Professeurs E.N.S. Mines de Saint Etienne

RIEU	Jean		SOUSTELLE	Michel	
------	------	--	-----------	--------	--

Chercheurs du C.N.R.S.

FRUCHART	Robert	Directeur de recherche	HOPFINGER	Emil	Maître de recherche
VACHAUD	Georges	Directeur de Recherche	JOUDE	Jean Charles	Maître de recherche
ALLIBERT	Michel	Maître de recherche	KAMARINOS	Georges	Maître de recherche
ANSARA	Ibrahim	Maître de Recherche	KLEITZ	Michel	Maître de recherche
ARMAND	Michel	Maître de recherche	LANDAU	Ioan-Dore	Maître de recherche
BINDER	Gilbert		LASJAUNIAS	J.C.	
CARRE	René	Maître de recherche	MERMET	Jean	Maître de recherche
DAVID	René	Maître de recherche	MUNIER	Jacques	Maître de recherche
DEPORTES	Jacques		PIAU	Monique	
DRIOLE	Jean	Maître de recherche	PORTESEIL	Jean Louis	
GIGNOUX	Damien		THOLENCE	Jean Louis	
GIVORD	Dominique		VERDILLON	André	
GUELIN	Pierre				

Chercheurs du Ministère de la Recherche et de la Technologie
(Directeurs et Maîtres de recherche - E.N.S. Mines de Saint Etienne)

LESBATS	Pierre	Directeur de recherche	LALAUZE	René	Maître de recherche
BISCONDI	Michel	Maître de recherche	LANCELOT	Francis	Maître de recherche
KOBYLANSKI	André	Maître de recherche	THEVENOT	François	Maître de recherche
LE COZE	Jean	Maître de recherche	TRAN MINH	Canh	Maître de recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche
(Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

ALLIBERT	Colette	DIARD	Jean Paul	NGUYEN TRUONG	Bernadette
BERNARD	Claude	EUSTATOPOULOS	Nicolas	RAVAINE	Denis
BONNET	Roland	FOSTER	Panayotis	SAINFORT	(CENG)
CAILLET	Marcel	GALERIE	Alain	SARRAZIN	Pierre
CHATILLON	Catherine	HAMMOU	Abdelkader	SIMON	Jean Paul
CHATILLON	Christian	MALMEJAC	Yves (CENG)	TOUZAIN	Philippe
COULON	Michel	MARTIN GARIN	Régina	URBAIN	Georges (Laboratoire des ultra-réfractaires ODEILLO).

E.N.S.Mines Saint Etienne

GUILHOT	Bernard	THOMAS	Gérard	DRIVER	Julien
---------	---------	--------	--------	--------	--------

E.N.S.E.R.G.

BARIBAUD	Michel	CHEHIKIAN	Alain	HERAULT	Jenny
BOREL	Joseph	DOLMAZON	Jean Marc	MONLLOR	Christian
CHOVET	Alain				

E.N.S.I.E.G.

BORNARD	Guy	KOFMAN	Walter	MAZUER	Jean
DESCHIZEAUX	Pierre	LEJEUNE	Gérard	PERARD	Jacques
GLANGEAUD	François			REINISCH	Raymond

E.N.S.H.G.

ALEMANY	Antoine	MICHEL	Jean Marie	ROWE	Alain
BOIS	Daniel	OBLED	Charles	VAUCLIN	Michel
DARVE	Félix			WACK	Bernard

E.N.S.I.M.A.G.

BERT	Didier	COURTOIS	Bernard	FONLUPT	Jean
CALMET	Jacques	DELLA DORA	Jean	SIFAKIS	Joseph
COURTIN	Jacques				

U.E.R.M.C.P.P.

CHARUEL	Robert
---------	--------

C.E.N.G.

CADET	Jean	JOUVE	Hubert (LETI)	PERROUD	Paul
COEURE	Philippe (LETI)	NICOLAU	Yvan (LETI)	PEUZIN	Jean Claude (LETI)
DELHAYE	Jean Marc (STT)	NIFENECKER	Hervé	TAIEB	Maurice
DUPUY	Michel (LETI)			VINCENDON	Marc

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T.

DEMOULIN	Eric	GERBER	Roland	MERCKEL	Gérard
DEVINE	R.A.B			PAULEAU	Yves

I.N.S.A. Lyon

GAUBERT	C.
---------	----

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques du C.N.R.S. Je remercie vivement Monsieur le Professeur N. FELICI pour l'accueil qu'il m'a réservé dans ce Laboratoire que dirige actuellement Monsieur P. ATTEN. Je le remercie également pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant cette commission d'examen.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur J. P. GOSSE, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de GRENOBLE, à qui je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères pour les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer toujours avec une grande amabilité et une constante disponibilité.

J'exprime mes remerciements à Monsieur J. C. POIGNET, Maître-Assistant à l'Université Scientifique et Médicale de GRENOBLE pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce Jury d'examen.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur A. DENAT chargé de Recherche C.N.R.S. au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques pour les conseils et les suggestions qu'il m'a prodigués avec une grande amabilité.

Je ne peux oublier Madame B. GOSSE, chargée de Recherche C.N.R.S. au Laboratoire d'Electrostatique et de Matériaux Diélectriques pour sa collaboration dans ce travail.

C'est avec un grand plaisir que je tiens à remercier tout le personnel du Laboratoire, et en particulier Monsieur L. SARAGOSSI qui m'a beaucoup aidée dans la réalisation de ce travail.

A ma famille,

A mon mari.

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	3
<u>CHAPITRE I</u> : Etude théorique de la conduction électrique d'une solution électrolytique dans un hydrocarbure	5
<u>INTRODUCTION</u>	6
I.1 ETUDE DE LA CONDUCTION EN VOLUME	7
I.1.1 Régimes de conduction sans effet du champ sur la dissociation	7
1a Régime de conduction ohmique	8
1b Régime de conduction à saturation	8
I.1.2 Régimes de conduction où la dissociation est renforcée par le champ électrique	9
2a Régime de conduction ohmique	9
2b Régime de conduction à saturation	11
I.1.3 Distribution du champ électrique	14
I.2 INJECTION DES CHARGES DANS UN LIQUIDE DIELECTRIQUE	17
I.2.1 Propriétés d'association à l'interface métal/liquide	17
I.2.2 L'effet du champ sur l'équilibre de la double couche	19
I.2.3 Injection unipolaire	23
3.1 Injection d'une densité volumique q_i de charge dans un isolant parfait au repos	23
3.2 Injection unipolaire dans un liquide faiblement conducteur	24
I.3 INSTABILITE HYDRODYNAMIQUE D'UN LIQUIDE SOUMIS A UNE INJECTION UNIPOLAIRE	26
I.4 PROPRIETES D'ASSOCIATION DES SURFACTANTS IONIQUES	28
I.5 CONCLUSION	31

<u>CHAPITRE II</u> : Etude de la conduction électrique d'une solution de cyclohexane contenant un surfactant ionique l'Aérosol-OT	33
<u>INTRODUCTION</u>	34
II.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX	35
II.1.1 Etude du régime transitoire de la conduction	35
1.1 Influence du champ sur la densité de courant initial j_0	35
1.2 Détermination de la mobilité ionique	36
II.1.2 Etude des courants stationnaires	41
2.1 Influence du champ électrique	41
2.2 Influence de la distance interélectrode et de la concentration en électrolyte	43
II.2 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	43
II.2.1 Courant initial I_0	43
II.2.2 Courant de conduction en champs élevés $E \geq 60$ KV/cm.	52
II.2.3 Caractéristique du phénomène d'injection dans les solutions de surfactant ionique Aérosol-OT à faibles distances interélectrodes $d \leq 0,2$ mm	54
II.3 CONCLUSION	60
 <u>CHAPITRE III</u> : Etude de la conduction électrique des solutions de surfactant ionique, le DAP, dans le cyclohexane	 62
<u>INTRODUCTION</u>	63
III.1 ETUDE DU REGIME TRANSITOIRE DE CONDUCTION	64
III.1.1 Densité de courant initiale j_0	64
III.1.2 Mobilité des porteurs injectés	67

	Page
III.2 ETUDE DU REGIME STATIONNAIRE, CAS $V < V_c$	71
III.3 REGIME STATIONNAIRE, CAS $V > V_c$	77
III.3.1 Mesure de la répartition du champ électrique	79
III.3.2 Valeur du champ sur l'injecteur	82
III.4 DISCUSSION	86
III.5 CONCLUSION	89
<u>CHAPITRE IV</u> : L'Aérosol-OT et le DAP, deux surfactants ioniques et deux types de conduction électrique	90
<u>CONCLUSION</u>	96
ANNEXE I Principales caractéristiques physico-chimiques du solvant et des sels utilisés	98
I.1 Le cyclohexane	99
I.2 Les surfactants ioniques	100
ANNEXE II Techniques expérimentales	101
II.1 Détermination de la conductivité des solutions	102
II.2 Montages expérimentaux	104
BIBLIOGRAPHIE	

RESUME

La conduction électrique des solutions de surfactants ioniques : Aérosol-OT et propionate de dodecylamine (DAP) dans le cyclohexane, résulte de deux mécanismes différents de création de porteurs de charge :

- Dans les solutions d'A.O.T., elle est assurée essentiellement par création d'ions en volume pour des distances interélectrodes $d > 0,2$ mm. Pour $d \leq 0,2$ mm une injection faible de charges explique les écarts observés à la théorie de la conduction en volume.
- Dans les solutions de DAP, la conduction électrique est assurée par une injection par la cathode d'ions négatifs. Cette injection prédomine largement la conduction résiduelle en volume ; la densité volumique d'ions injectés suit l'expression : $q_i(E) = 7,05 \cdot 10^7 \sigma Y(E)$ avant qu'il y ait instabilité hydrodynamique du liquide. Cette loi d'injection correspond au cas où l'extraction des ions créés à l'interface hors de la zone de force-image est l'étape lente du mécanisme d'injection.

MOTS CLES

- Conduction électrique,
- Cyclohexane,
- Surfactant ionique,
- Injection d'ions,
- Conduction résiduelle en volume,
- Interface métal/liquide,
- Double couche,
- Instabilité électrohydrodynamique

INTRODUCTION

La conduction électrique des liquides non (ou très peu) polaires a fait l'objet de nombreuses études [1] [2] [3], mais l'interprétation des faits expérimentaux reste souvent partielle, car des informations manquent sur la nature des porteurs, leur mobilité, leur mécanisme de formation. Des modèles ont été proposés, peu ont été vérifiés expérimentalement comme celui proposé par ONSAGER pour calculer l'effet du champ électrique sur la constante de dissociation des paires d'ions présents dans le liquide. Aussi, de nombreux points sont encore l'objet de discussions.

Le travail effectué récemment par A. DENAT [4] au Laboratoire d'Electrostatique et des Matériaux Diélectriques apporta un certain nombre de réponses. Il porta sur la conduction électrique d'un hydrocarbure (le cyclohexane) dopé, soit avec un ionophore le picrate de triisoamylammonium (TIAP), soit avec un surfactant ionique : l'Aérosol-OT.

Dans les solutions de TIAP dans le cyclohexane, l'injection d'ions est le mécanisme prépondérant de la conduction électrique : une réaction électrochimique produit des ions sur une électrode, les ions créés ne peuvent quitter l'interface métal-liquide et être injectés dans le liquide que s'ils arrivent à franchir la barrière de potentiel de force-image. Expérimentalement on rencontre toujours le cas où le processus d'extraction d'ions hors de l'interface détermine la cinétique du phénomène ; on connaît donc une expression théorique de la densité de courant d'injection.

Par contre dans les solutions d'Aérosol-OT dans le cyclohexane, la conduction électrique est assurée principalement par des ions créés dans le volume liquide par dissociation d'espèces neutres ; il a pu être vérifié que la dissociation est renforcée

par le champ électrique suivant le modèle d'ONSAGER ; dans ce cas, on connaît donc aussi l'expression théorique de la densité de courant.

Un des faits les plus intéressants qui se dégagent de cette étude est que l'Aérosol-OT assure au cyclohexane une conduction en volume, sans injection notable, contrairement au TIAP et aux autres ionophores étudiés. Il est connu que dans le cyclohexane, l'Aérosol-OT à des concentrations supérieures à 10^{-3} Ml⁻¹, se rassemble dans des agrégats de 10 à 30 molécules, ceci est confirmé par la faible valeur de la mobilité des porteurs dans les solutions de l'Aérosol-OT. Y a-t-il un rapport entre la taille des agrégats et l'absence d'injection ?

Nous avons abordé ce problème en comparant les propriétés des solutions d'Aérosol-OT à celles des solutions de propionate de dodecylamine (DAP). Ce surfactant forme des agrégats de quelques molécules (3 à 7) dans le cyclohexane. Nous pouvons donc apprécier si le comportement de l'Aérosol-OT est caractéristique de sa molécule ou des surfactants ioniques.

Dans la première partie de notre travail, nous rappelons les connaissances sur la conduction due à des ions créés en volume par dissociation en tenant compte de l'effet du champ sur la constante de dissociation. Nous donnerons brièvement les données théoriques sur le mécanisme d'injection d'ions en milieu non-polaire.

Les chapitres II et III seront consacrés aux résultats expérimentaux concernant les solutions d'Aérosol-OT et du DAP. Il s'agit essentiellement de mesures de courants de conduction transitoires et stationnaires associées à des mesures du champ électrique dans la solution par effet Kerr. Nous discutons ces résultats à l'aide des données théoriques du chapitre I.

Dans le dernier chapitre, nous opposerons les propriétés des solutions d'Aérosol-OT et de DAP et nous discuterons l'influence du surfactant sur la loi d'injection.

Chapitre I.

ETUDE THEORIQUE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE

D'UNE SOLUTION ELECTROLYTIQUE DANS UN HYDROCARBURE

INTRODUCTION

La dissolution d'un électrolyte dans un solvant non-polaire de faible constante diélectrique relative ($\epsilon_r \approx 2$) s'accompagne d'une association ionique due en général aux forces d'interaction électrique. Dans les hydrocarbures, on distingue deux types d'association :

- Une association ionique régie, d'après BJERRUM [5] par des équilibres successifs : ions, paires d'ions, triples ions... C'est le cas des ionophores (électrolyte entièrement dissocié en solution aqueuse).

- Une association sous forme d'agrégats contenant un nombre élevé de molécules (10 à 30) ; c'est le cas des surfactants, [4] [6].

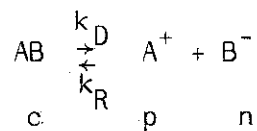
L'application d'un champ électrique à des telles solutions modifie l'équilibre (ou les équilibres) ionique en volume et à l'interface électrode/liquide. Dans les deux cas, le champ électrique déplace les équilibres dans le sens de formation de nouveaux ions, mais les caractéristiques courant-champ électrique vont dépendre de l'endroit où sont formés les nouveaux ions.

Aussi, dans ce chapitre nous rappelons les théories concernant tout d'abord la conduction due à des ions créés en volume puis celle due à des ions créés à l'interface. Ensuite nous résumons ce qui est connu sur l'influence du mouvement du liquide sur le transport de charges. Enfin, dans la dernière partie nous rappellerons les propriétés d'agrégation observées dans les solutions de surfactants ioniques.

I.1 ETUDE DE LA CONDUCTION DUE A DES IONS CREEES EN VOLUME PAR UN EQUILIBRE DE DISSOCIATION

I.1.1 Régimes de conduction sans effet du champ sur la dissociation

J.J. THOMSON [7] a établi un modèle de conduction dans les gaz ionisés dont la validité a été prouvée par plusieurs auteurs [8] [9] dans le cas des liquides : lors de la dissolution d'un électrolyte faible AB dans un solvant isolant non dissocié, le nombre d'ions présents dans le volume liquide est régi par l'équilibre :



où k_D et k_R sont les constantes de vitesse de dissociation et de recombinaison. c , p et n représentent respectivement les concentrations en molécules non dissociées, en cations et en anions. A l'équilibre thermodynamique, nous avons :

$$k_D c = k_R p_0 n_0$$

et la conductivité électrique d'une telle solution s'écrit :

$$\sigma = (p_0 k_p + n_0 k_n) = (k_p + k_n) \sqrt{\frac{k_D c}{k_R}}$$

k_p et k_n sont les mobilités ioniques des cations et des anions p_0 et n_0 sont les concentrations ioniques à l'équilibre thermodynamique.

La conduction est caractérisée par un nombre adimensionnel :

$$C_0 = q_0 d^2 / \epsilon V = \sigma d^2 / 2 K \epsilon V$$

où σ est la conductivité du liquide
 d est la distance entre les électrodes
 K est la mobilité ionique ; $K = K_p = K_n$
 V est la tension appliquée.

C_0 représente le rapport du temps de transit des ions
 $T_t = d^2 / KV$ au temps de relaxation de l'équilibre de dissocia-
tion $\tau = \epsilon / 2\sigma$ soit $C_0 = T_t / \tau$.

Nous pouvons distinguer deux régimes de conduction suivant
la valeur du nombre C_0 :

1.a Régime de conduction ohmique (fig. 1.a)

Aux champs faibles ($E < E_s$, E_s est le champ de satura-
tion) ; le temps de transit des ions est grand devant le temps de
relaxation τ , soit $C_0 \gg 1$, l'équilibre est perturbé ; le champ $E_{(x)}$
est peu différent du champ moyen $\bar{E} = V/d$ et la densité de courant
stationnaire vaut $j = \sigma \bar{E}$ où σ représente la conductivité de
la solution à faible champ. En grandeurs réduites, $J = j / \sigma \bar{E} = 1$

1.b Régime de conduction à saturation

Aux champs intenses ($E > E_s$), $T_t \ll \tau$ et il n'y a pas
de recombinaison ; tous les ions produits par unité de temps partici-
pent à la conduction ; la densité de courant est alors limitée par
la vitesse de dissociation et atteint la saturation :

$$j_s = k_D c e d \ll \sigma \bar{E}.$$

En grandeurs réduites : $j / \sigma \bar{E} = J = C_0$.

Si on admet que la mobilité des ions positifs et négatifs est la même ; $K_p = K_n = K$ et que la constante de vitesse de recombinaison k_R a la valeur maximale calculée par LANGEVIN [10] dans les gaz $k_R = \frac{2K}{\epsilon}$, E_s aura pour expression : $E_s = \frac{\sigma d}{2 \epsilon K}$.

I.1.2 Cas où la dissociation est renforcée par le champ

(fig. 1.b)

L'application d'un champ électrique à une solution électrolytique modifie le potentiel de liaison qui unit les ions. ONSAGER [11] a calculé son effet sur la constante de vitesse de dissociation :

$$k_D(E) = k_D(E=0) J_1 [(-8b)^{1/2}] / (-2b)^{1/2}$$

$$k_D(E) = k_D(E=0) F(b)$$

où J_1 est une fonction de BESSEL d'ordre 1, $b = \frac{eE}{8\pi\epsilon U^2}$ et $U = \frac{kT}{e}$

La fonction $F(b)$ est donnée sur la figure 2.a, elle croît très rapidement pour $E > 50$ KV/cm.

2.a En régime de conduction ohmique

Nous avons : $\sigma'(E) = \sigma \sqrt{F(b)}$ avec $\sigma = \sigma(E=0)$

Donc en grandeurs réduites $J = \sqrt{F(b)}$

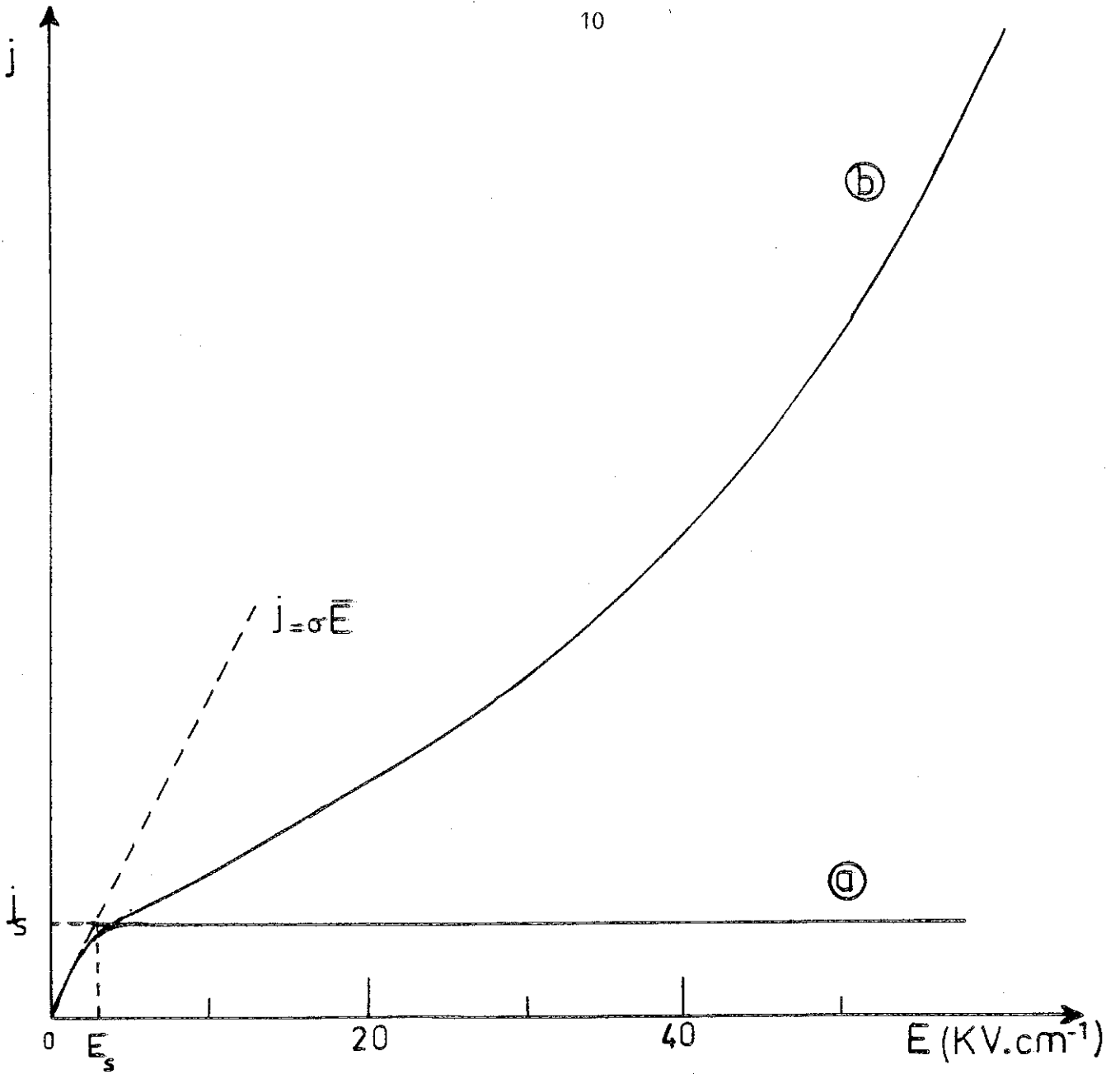


Figure 1 : Variation de la densité de courant stationnaire avec le champ électrique d'après le modèle de THOMSON courbe (a) et d'après le modèle de THOMSON-ONSAGER courbe (b).

2.b En régime de conduction à saturation

La densité de courant à saturation j_s s'écrit :

$$j_s(E) = k_D(E) c e d = j_s(E=0) F(b)$$

Et en grandeurs réduites : $J = C_0 F(b)$.

La courbe b de la figure 1 représente la caractéristique courant - champ tracée d'après le modèle de THOMSON-ONSAGER pour : $\epsilon_r = 2$.

Nous donnons, sur la figure 3, la variation de J (C_0) pour quelques valeurs du champ appliqué. La transition entre le régime de conduction ohmique et le régime de conduction à saturation est déterminée par :

$$T_t / \epsilon \rho(E) = T_t \sqrt{F(b)} / \epsilon \rho(E=0) = 1$$

avec $(\rho(E) = \frac{1}{\sigma(E)})$ soit pour $C_0 = \frac{1}{\sqrt{F(b)}}$

Le comportement d'une telle solution soumise à un champ électrique est donc plus complexe que celui prévu par la théorie de THOMSON. En effet, dans le cas où k_D est indépendante du champ la transition entre régime ohmique et saturation se fait pour $C_0 = 1$, donc pour un champ $E = E_s$ et pour $E > E_s$ on a saturation du courant.

Dans le cas où k_D augmente avec le champ suivant la théorie d'ONSAGER, on constate (fig. 4) que le temps de transit est égal à $\epsilon \rho(E=0) / \sqrt{F(b)}$ pour deux valeurs du champ appliqué donc pour une solution donnée (cas de la figure 4), on aura tout d'abord $T_t > \epsilon \rho(E)$, régime de conduction ohmique, puis $T_t < \epsilon \rho(E)$ donc conduction à saturation, puis à nouveau régime de conduction ohmique.

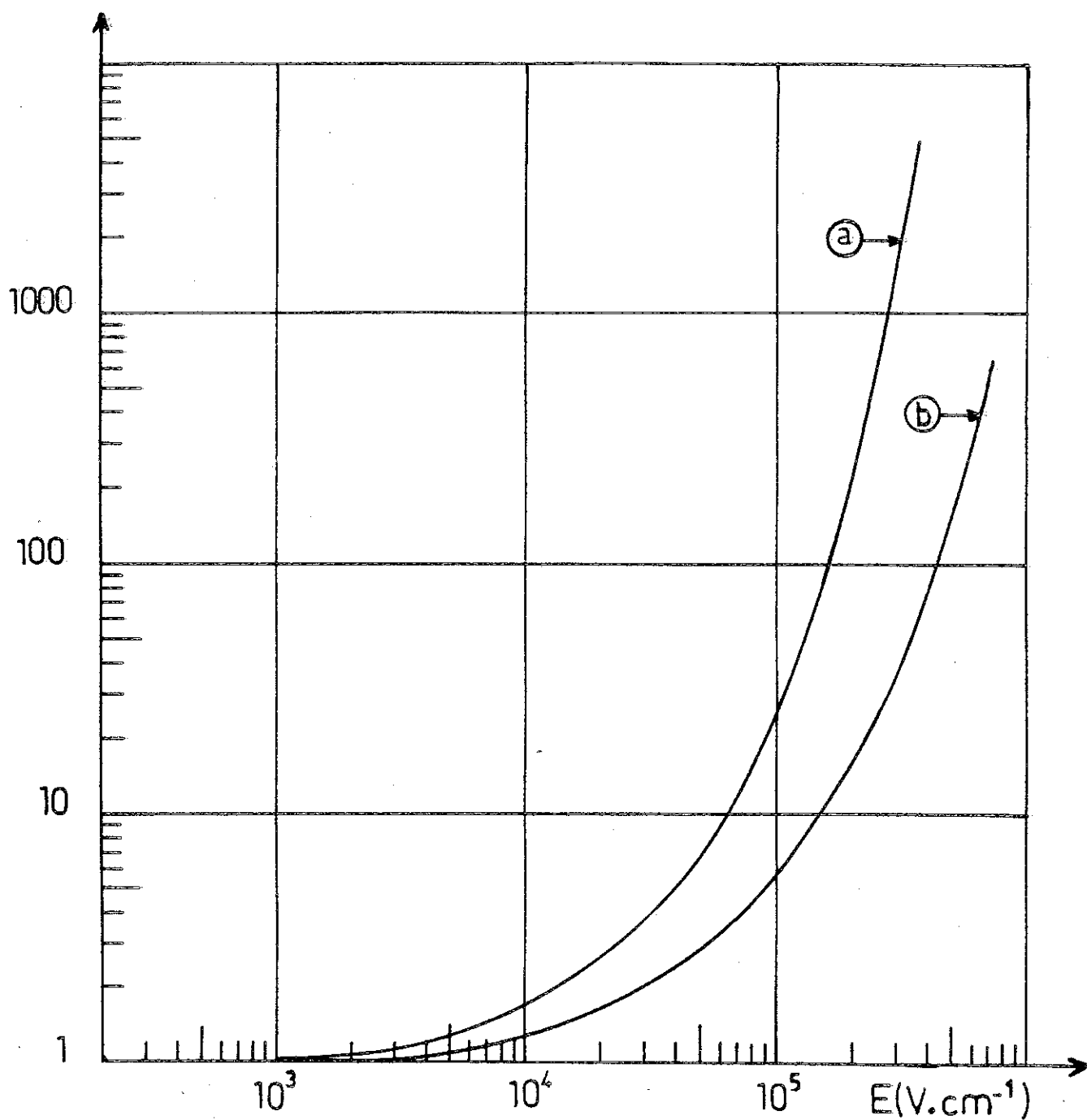


Figure 2 : Variations théoriques des fonctions $F(b)$ (courbe a) et $\sqrt{F(b)}$ (courbe b) avec le champ électrique.

Permittivité relative $\epsilon_r = 2$

Température : $T = 25^\circ\text{C}$.

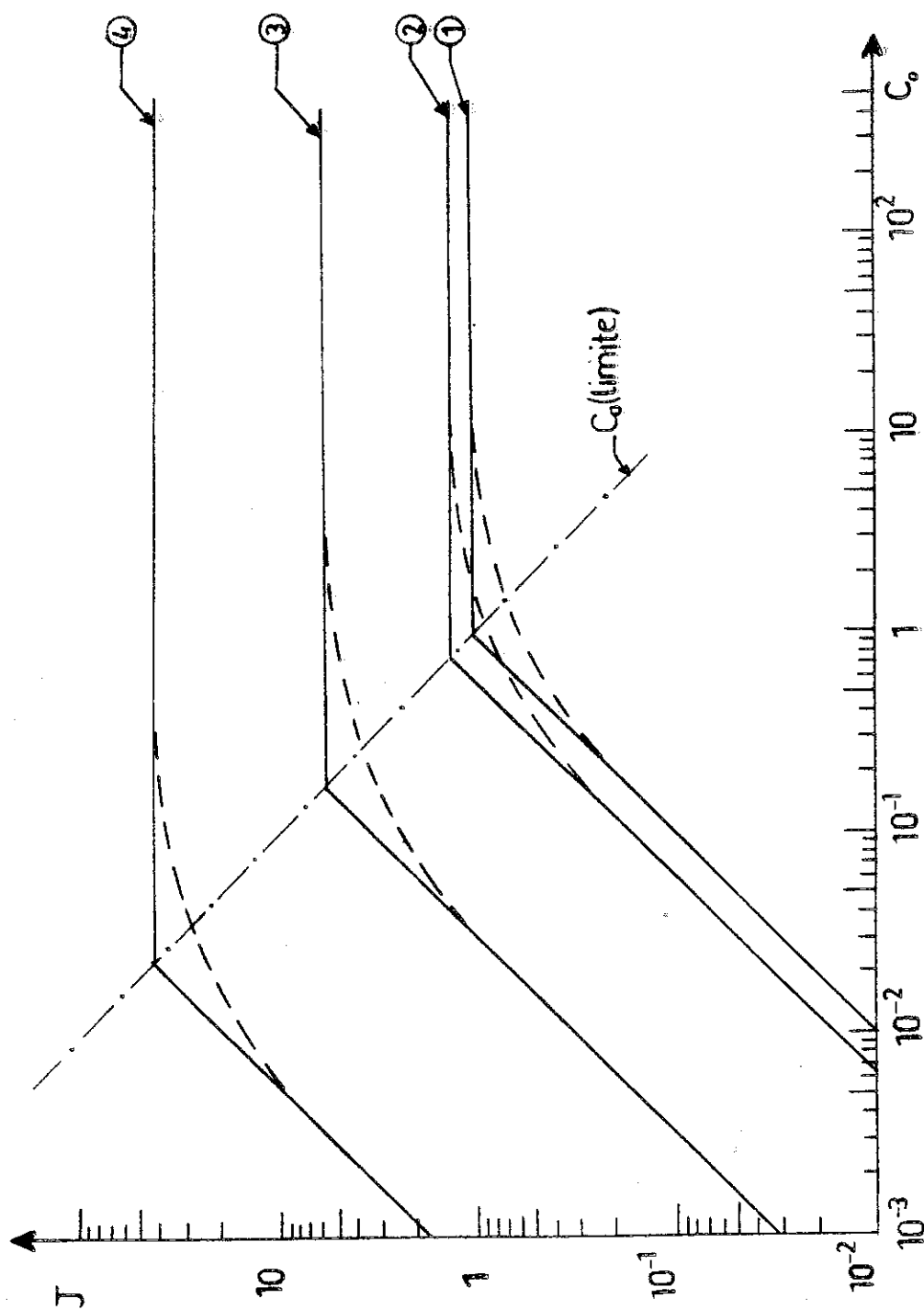


Figure 3 : Variation de la densité réduite de courant de conduction J avec le paramètre C_0 pour des valeurs du champ:

1. $E = 10^3$ V/cm
2. $E = 10^4$ V/cm
3. $E = 10^5$ V/cm
4. $E = 3 \cdot 10^5$ V/cm

A titre d'exemple pour une solution de résistivité $\rho (E = 0) = 1,63 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, $\epsilon_r = 2$, une mobilité ionique $K = 6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, une distance interélectrode $d = 0,3 \text{ mm}$, on aura un régime ohmique pour $E < 3,8 \text{ KV/cm}$ et $E > 500 \text{ KV/cm}$.

Le courant transitoire $j(t)$ en réponse à un échelon de tension dans la solution va dépendre de la valeur de C_0 et du champ appliqué [12] dans le cas où :

- $C_0 \gg 1/\sqrt{F(b)}$, la conduction est ohmique et la densité de courant atteint sa nouvelle valeur en un temps caractérisé par :

$$\tau = \epsilon \rho(E)/2 \quad (\text{avec } \rho(E) = \rho(E=0)/\sqrt{F(b)}).$$

- $C_0 \ll 1/\sqrt{F(b)}$, on distingue deux cas : (fig. 5)

a. Si $C_0 F(b) = J \ll 1$, la densité de courant décroît linéairement jusqu'à la valeur $C_0 F(b)$ atteinte à l'instant :

$$T_t = d^2 / KV.$$

b. Si $C_0 F(b) \gg 1$, la densité de courant passe par un maximum. Ce cas n'a jamais été observé expérimentalement.

I.1.3 Distribution du champ électrique

Il a été montré [13] qu'en régime de conduction en volume à saturation, la distorsion relative du champ électrique en stationnaire vaut :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{C_0^2}{2}$$

Dans le cas où le champ électrique fait croître la constante de vitesse de dissociation, $\frac{\Delta E}{E} = \frac{C_0^2}{2} F(b)$

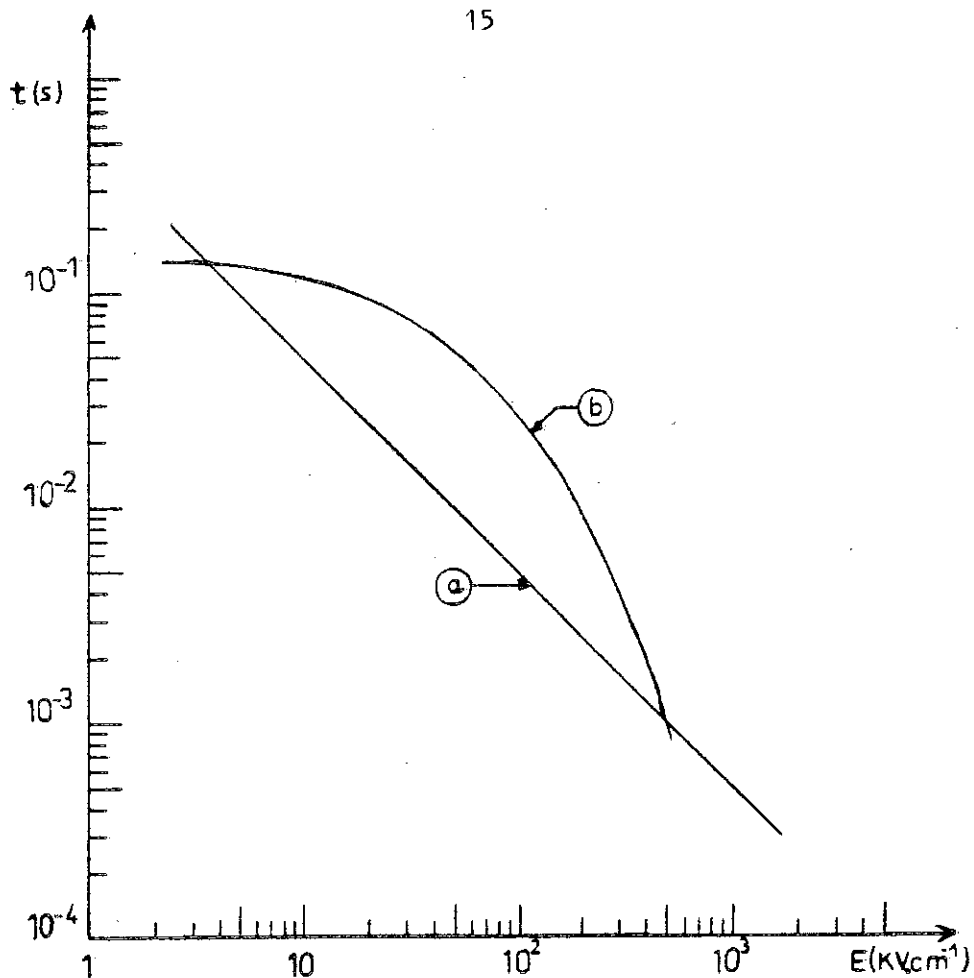


Figure 4 : Variation avec le champ électrique du temps T_t de transit des ions (courbe a) et du temps τ de relaxation (courbe b) pour une résistivité du liquide $\rho = 1,63 \cdot 10^{12} \Omega \text{ cm}$ et une distance interélectrode $d = 0,3 \text{ mm}$.

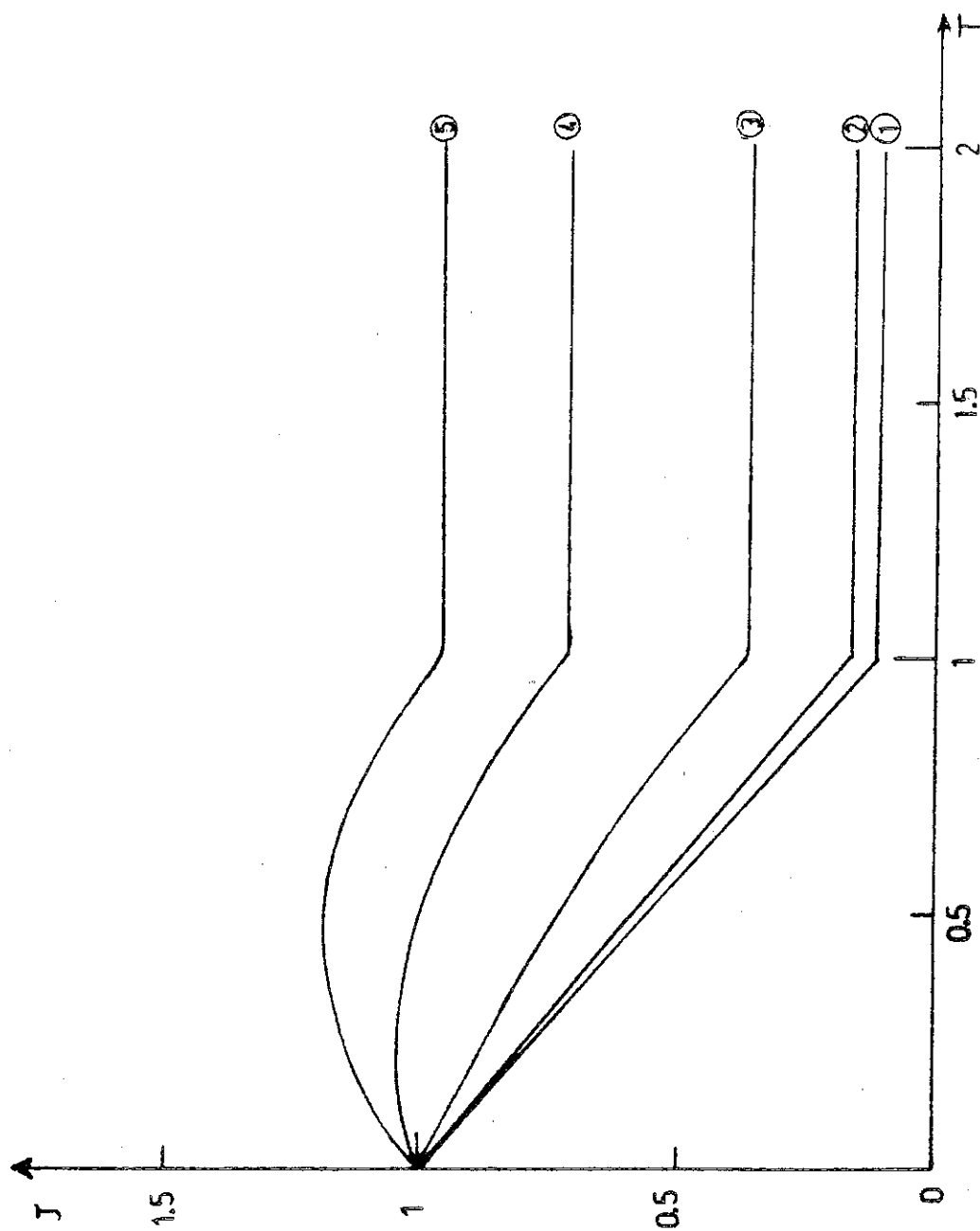


Figure 5 : Variation de la densité de courant réduite J avec le temps réduit pour

1. $E = 3 \cdot 10^3$ V/cm
2. $E = 10^4$ V/cm
3. $E = 3 \cdot 10^4$ V/cm
4. $E = 5 \cdot 10^4$ V/cm
5. $E = 6 \cdot 10^4$ V/cm

Température : $T = 25^\circ\text{C}$ et $C_0 = 0,1$.

I.2 INJECTION DE CHARGE DANS UN LIQUIDE DIELECTRIQUE

I.2.1 Propriétés d'association à l'interface métal/liquide

Lorsqu'on plonge un métal dans un liquide non polaire ($\epsilon_r \approx 2$) il apparaît une différence de potentiel entre le métal et le coeur de la solution. Dans les modèles de la répartition du potentiel et des charges dans la zone proche de l'électrode. (double couche) [14] on distingue trois régions (fig. 6).

- Couche compacte : les charges qui la constituent adhèrent fortement à la paroi. Son étendue x_A est limitée au plan minimum d'approche des ions de l'électrode, elle est de l'ordre du rayon ionique (quelques Å). C'est à travers cette couche qu'à lieu le transfert électronique entre l'électrode et le porteur libre dans le liquide.

- Zone de force image : Dans cette zone, les ions sont soumis à la force de Coulomb causée par la charge du métal et à la force-image ; l'énergie correspondant à la force-image s'écrit $e_0^2 / 16 \pi \epsilon x$ (x étant la distance de l'ion à la paroi). Soit x_i , la distance à la paroi limitant la région où la force-image est prédominante, x_i est déterminée par l'égalité :

$$kT = \frac{e^2}{16 \pi \epsilon x_i}, \text{ soit } x_i = \frac{e_0^2}{16 \pi \epsilon kT}$$

à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\epsilon_r = 2$, on trouve $x_i = 70 \text{ Å}$

La densité volumique de charge varie dans cette région comme $\exp\left(\frac{1}{x}\right)$ et si q_A est la densité volumique de charges en $x = x_A$, on peut écrire :

$$q(x) = q_A e^{x p \left(\frac{x_A}{x} - 1\right)}$$

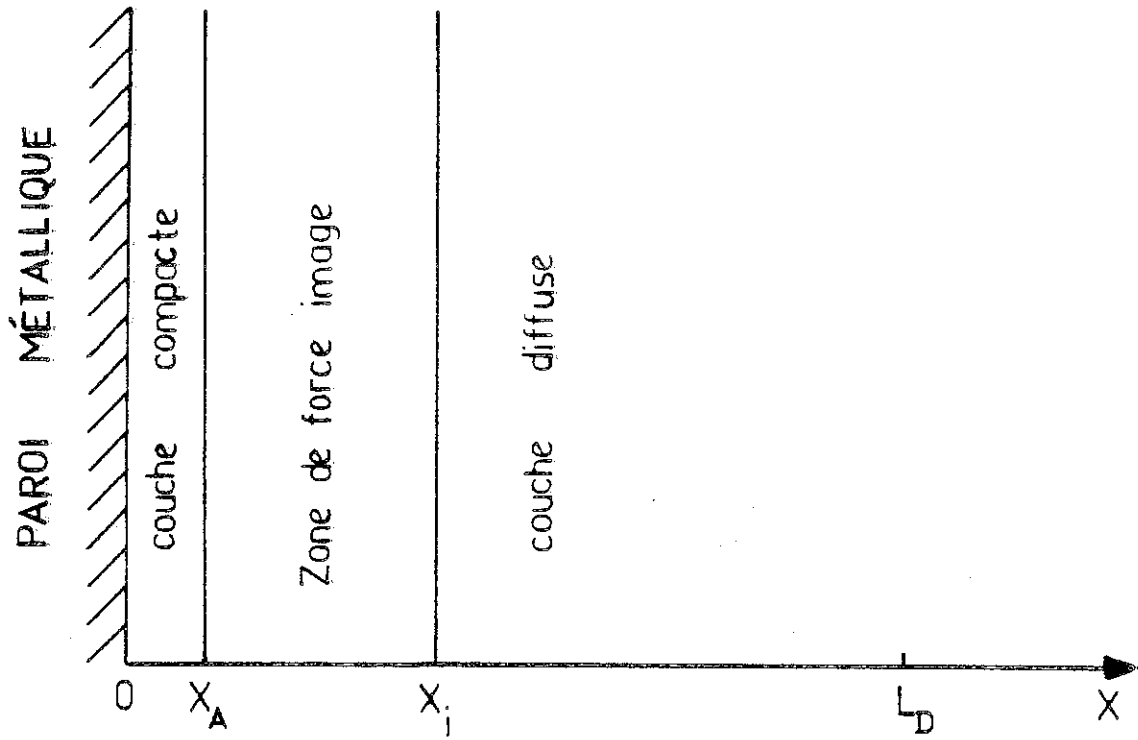


Figure 6 : Double couche avec force-image

- Couche diffuse : dans cette couche, les ions positifs et négatifs ne sont soumis qu'aux forces électrostatiques et à la diffusion. L'étendue de la couche diffuse est caractérisée par la longueur de DEBYE-HUCKEL, $L_D = (\epsilon \kappa V / \sigma)^{1/2}$. La quantité de charges par unité de surface σ_D contenue dans la couche diffuse vaut :

$$\sigma_D = 2 \sqrt{2 n_0 \epsilon k T} \operatorname{sh} \left(\frac{e \Psi_A}{2 k T} \right) = 2 (\epsilon U \sigma / \kappa)^{1/2} \operatorname{sh} \left(\frac{\Psi_A}{2 U} \right) \quad [15]$$

avec : $U = \frac{k T}{e}$
 κ est la mobilité ionique
 σ est la conductivité du liquide
 Ψ_A est le potentiel électrique au plan d'abscisse x_A
 en considérant un potentiel image nul
 ϵ est la constante diélectrique = $\epsilon_0 \epsilon_r$.

Ainsi la détermination de la densité de charge superficielle σ_D est liée à la connaissance des caractéristiques du liquide (ϵ_r, σ) et du potentiel Ψ_A .

On peut déterminer le potentiel Ψ_A de la paroi par des mesures électrocinétiques.

I.2.2 L'effet du champ électrique sur l'équilibre de la double couche

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit brièvement l'état d'équilibre d'une électrode plongée dans un liquide non-polaire. Lorsque nous appliquons une tension entre deux électrodes, le champ entraîne dans le liquide les ions qui peuvent franchir la barrière de potentiel résultant du potentiel appliqué et

du potentiel-image. Le flux d'ions injectés est régi par la diffusion, la force-image, le champ appliqué et le mécanisme de création.

BLOSSEY [16] dans sa théorie, appelée "version à une dimension du modèle d'ONLAGER", de la séparation des porteurs dans un milieu isolant [11] [17] a obtenu une expression de la densité volumique q_i d'ions injectés en dehors de la zone de force-image en fonction de la densité de charge q_A au plan d'abscisse x_A .

$$q_i = q_A \exp\left(\frac{e \psi_A}{k T}\right) / \int_{x_A}^{\infty} \exp\left(\frac{e \psi(x)}{k T}\right) dx$$

Lorsqu'on remplace la borne d'intégration $x = x_A$ par 0, q_i s'écrit :

$$q_i = q_A \exp\left(-\frac{e}{16 \pi \epsilon x_A U} - \frac{x_A E}{U}\right) / [2 x_B K_1(2 x_B)]$$

K_1 est la fonction de HANKEL modifiée [18]

$$x_B = \left(\frac{e E}{4 \pi \epsilon}\right)^{1/2} \frac{1}{2 U}, \quad U = \frac{k T}{e}.$$

Si on pose : $q_A^0 = q_A \exp\left(-\frac{e}{16 \pi \epsilon x_A U}\right)$

et $Y(E) = [2 x_B K_1(2 x_B)]^{-1}$

q_i s'écrit alors : $q_i = q_A^0 \exp\left(-\frac{x_A E}{U}\right) \times Y(E)$.

Ce résultat a été obtenu aussi par WILLING [19] et par FELICI et GOSSE [20].

Sur la fig. 7, (courbes 1, 2, 3) nous avons tracé le rapport q_i/q_A^0 pour $\epsilon_r = 2$, $x_A = 6 \text{ \AA}$, $x_A = 8 \text{ \AA}$ et $x_A = 14 \text{ \AA}$ ainsi que l'expression $Y(E)$ (courbe 4). On constate que pour un champ

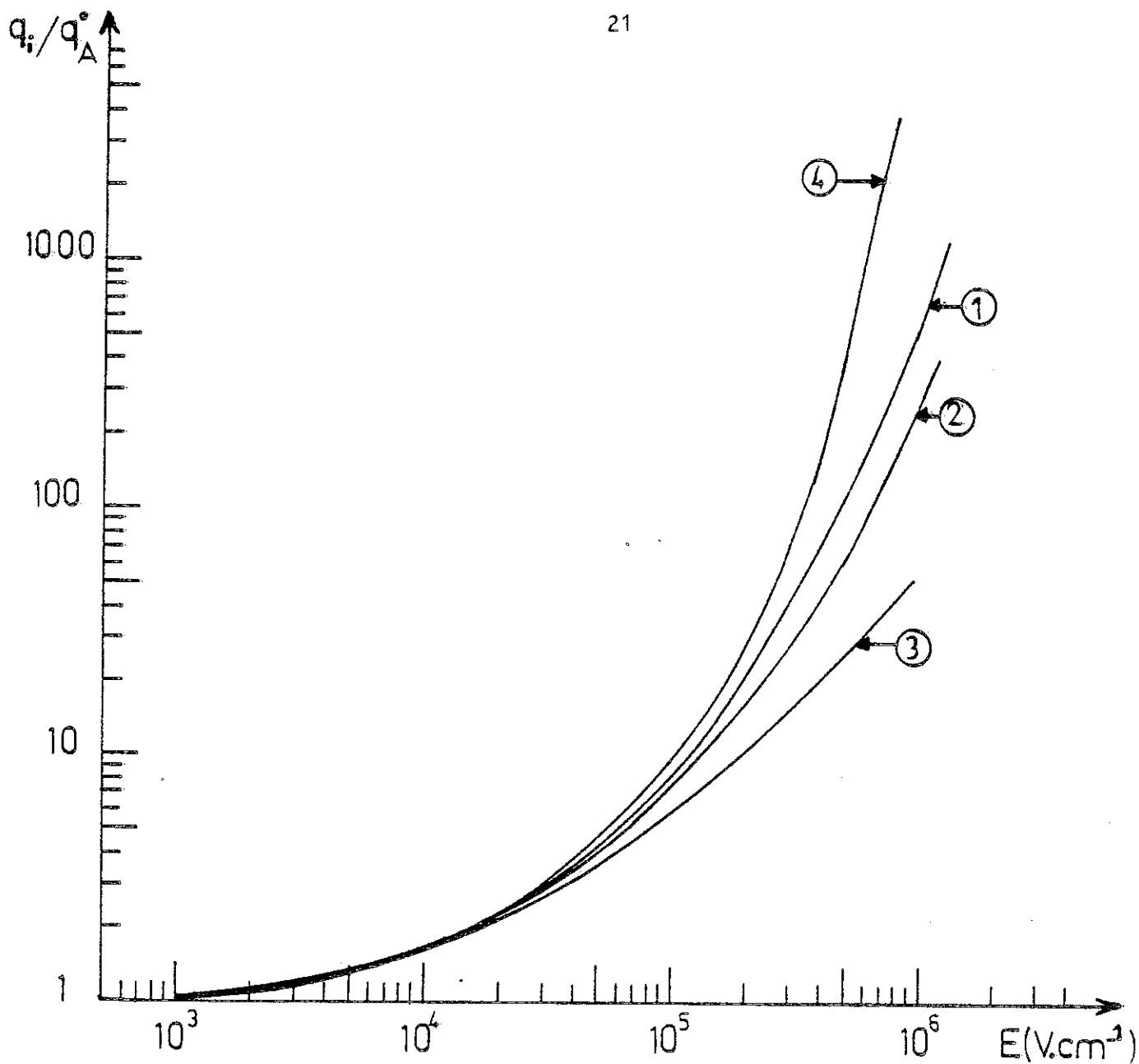


Figure 7 : Variations théoriques de la densité volumique réduite de charges q_i/q_A^0 à l'injecteur avec le champ appliqué pour plusieurs valeurs du plan minimum d'approche x_A :

Courbe 1 : $x_A = 6 \text{ \AA}$

Courbe 2 : $x_A = 8 \text{ \AA}$

Courbe 3 : $x_A = 14 \text{ \AA}$

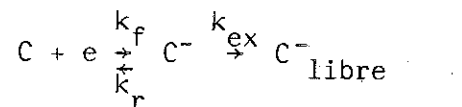
Courbe 4 : fonction $Y(E)$

Permittivité relative $\epsilon_r = 2$

Température : $T = 20^\circ\text{C}$.

inférieur à $2 \cdot 10^4$ V/cm les variations observées sont pratiquement identiques, par contre en champ élevé ($E > 10^5$ V/cm), le rapport q_i/q_A^0 dépend fortement de la valeur de x_A .

Supposons que les ions constituant la couche chargée à l'électrode soient créés par un mécanisme électrochimique, le schéma des réactions peut s'écrire formellement [4] :



où C est une molécule neutre, C^- porteur ionique et $C^- \text{ libre}$ est le porteur extrait de la zone de force-image, k_f , k_r et k_{ex} sont respectivement les constantes de vitesse de formation, de recombinaison et d'extraction des porteurs.

La densité de courant j d'injection s'écrit dans les deux cas limites [4] [14] [21] :

$$\begin{aligned} - \text{Pour } k_{ex} \ll k_r, j &= k_{ex} \frac{n_c e}{k_r} \exp(x_A E/U) \\ \text{soit : } q_i &= \frac{n_c e k_f}{k_r} \exp\left(-\frac{e}{16 \pi \epsilon x_A U}\right) \times Y(E). \end{aligned}$$

où k_f et k_r sont les constantes de vitesse de formation et de décharge de C^- à champ nul.

Selon ce modèle, qui tient compte de l'influence du champ appliqué sur l'étape $C + e \rightleftharpoons C^-$, $q_i(E)$ devrait suivre les variations de $Y(E)$. C'est ce cas qui a été trouvé expérimentalement par A. DENAT [4] avec des solutions d'ionophores dans des liquides de faible permittivité.

$$- \text{Pour } k_{ex} \gg k_r, j = k_f n_c e \exp\left(\frac{x_A E}{2U}\right)$$

Le terme $\exp\left(\frac{E x_A}{2U}\right)$ est faible puisque x_A est de l'ordre de l'Angström, j est un pseudo-courant de saturation.

I.2.3 Injection unipolaire

I.2.3.1 Injection d'une densité volumique q_i de charges dans un isolant parfait au repos

L'injection unipolaire de charges dans un isolant a été étudiée dans les solides [22], les liquides polaires [23] [24] et récemment dans les liquides non-polaires dopés avec des sels [20] [25].

L'injection est caractérisée par la densité de charge q_i à l'électrode injectrice à q_i est associé un nombre adimensionnel $C_i = \frac{q_i d^2}{\epsilon V}$ qui caractérise l'intensité de l'injection, V est la tension appliquée et d la distance entre les électrodes.

- En régime stationnaire, l'intégration des équations de la conduction donne la répartition du champ électrique :

$$E(x) = (E_0^2 + 2 j x / K \epsilon)^{1/2} [3].$$

avec E_0 le champ sur l'injecteur et K la mobilité ionique.

Dans le cas d'une injection forte, C_i et q_i infinis, le champ sur l'injecteur devient nul, le courant est alors limité par la charge d'espace et la densité de courant a pour expression :

$$j_{LCE} = \frac{9}{8} \epsilon K \frac{V^2}{d^3}$$

Par contre si l'injection est faible ($C_i \ll 1$), la distortion du champ électrique entre les électrodes est faible, la densité

de charge q_i est presque constante et le courant est limité par la cinétique de production des ions injectés :

$$j = \alpha(C_i) \frac{\epsilon KV^2}{d^3} = K q_i E_0$$

où $\alpha(C_i) = C_i$ quand $C_i < 0,3$

- Le régime transitoire d'injection unipolaire a été étudié par ATTEN et GOSSE [26] dans le cas d'une injection autonome. Leur résultat est reporté sur la figure 8, on constate que pour des injections faibles ($C_i < 1$), le courant réduit d'injection $J_i = j_i / j_{LCE}$ croît linéairement avec le temps jusqu'à ce que les ions atteignent l'autre électrode (le temps de transit est peu différent de $T_t = d^2 K^{-1} V^{-1}$). Quand l'injection est forte ($C_i \gg 1$), le courant passe par un maximum quand les ions atteignent l'autre électrode puis prend une valeur stationnaire.

I.2.3.2 Injection unipolaire dans un liquide faiblement conducteur

Les résultats précédents ne sont valables que pour une injection dans un isolant parfait ; en réalité, les liquides étudiés présentent toujours une conductivité initiale. Dans ce cas pour évaluer la densité de charge injectée q_i , il faut séparer dans la densité de courant total j_t , la densité de courant de conduction résiduelle j_c , et la densité de courant d'injection j_i .

La méthode exacte permettant d'obtenir j_i à partir de j_t a été décrite antérieurement [4].

Dans le cas d'injections faibles dans les liquides faiblement conducteurs ($C_0 \ll 1$), la densité de courant de conduction j_c est calculée connaissant C_0 (voir paragraphe I.1.2), puis la distorsion du champ étant faible, la densité de courant d'injection peut s'écrire : $j_i = j_t - j_c$

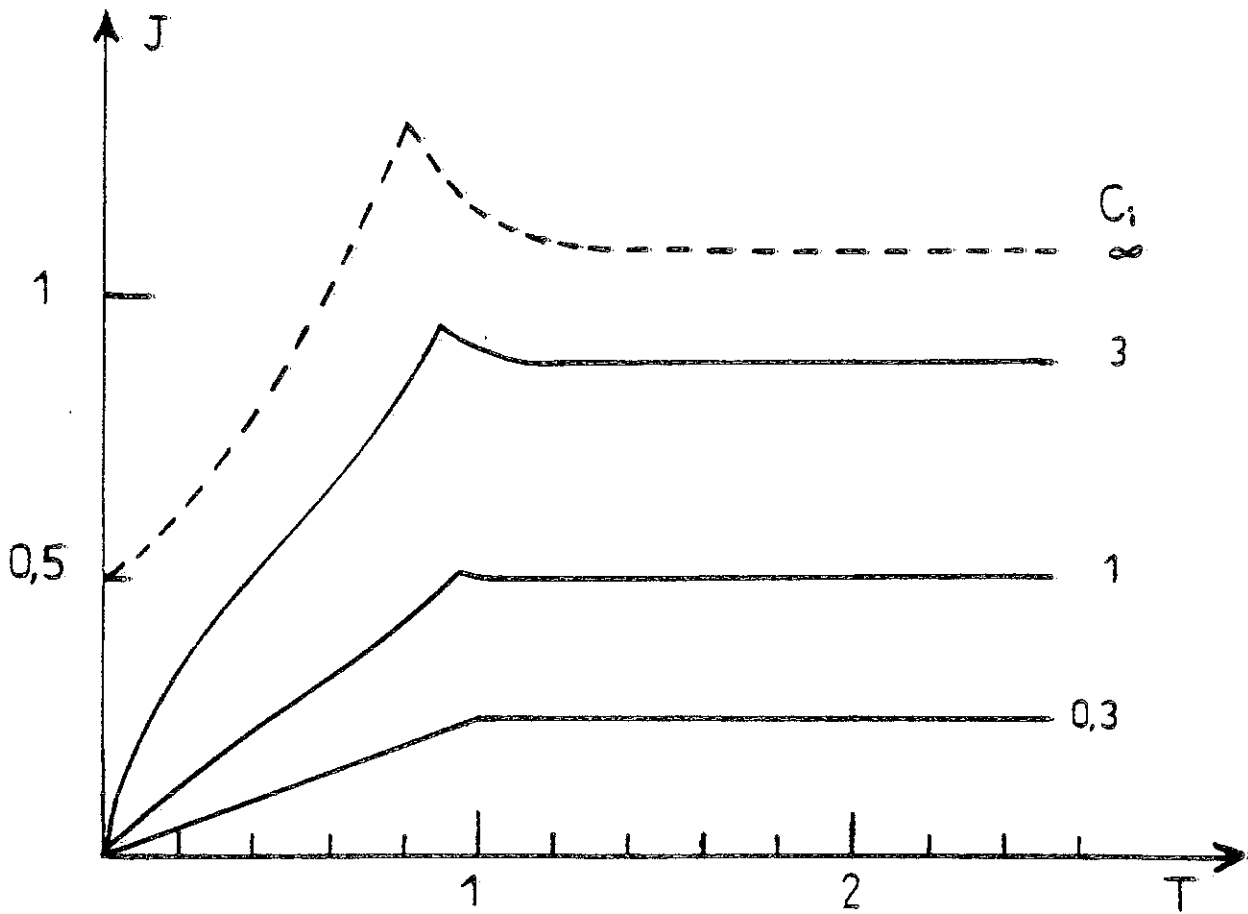


Figure 8 : Variation en fonction du temps réduit T de la densité de courant d'injection réduite J pour différentes valeurs du paramètre C_1 .
 Modèle d'injection unipolaire
 --- Calcul de MANY et RAKAVY ($C_1 \rightarrow \infty$).

I.3 INSTABILITE HYDRODYNAMIQUE D'UN LIQUIDE SOUMIS A UNE INJECTION UNIPOLAIRE

L'étude de la conduction électrique d'un liquide soumis à une injection unipolaire a montré que lorsque la tension appliquée au liquide est supérieure à une tension critique V_c , il y a mise en mouvement du liquide et accroissement de la vitesse de déplacement des ions [27] [28].

OSTROUMOV [29] fut le premier à envisager un accroissement de la mobilité dû à la mise en mouvement du liquide, ce phénomène a été étudié en détail au Laboratoire d'Electrostatique [30].

Les conditions de stabilité d'un liquide en régime de conduction stationnaire font intervenir le nombre adimensionnel $T = \frac{\epsilon V}{\eta k}$ qui représente le rapport de la force électrique à la force de dissipation visqueuse. La stabilité du milieu est assurée lorsque T est inférieur à une valeur critique $T_c = \frac{\epsilon V_c}{\eta k}$ correspondant à la tension de seuil V_c .

En régime stationnaire d'injection unipolaire, ATTEN et MOREAU [31] ont étudié théoriquement la stabilité d'une couche de fluide diélectrique soumise à une perturbation d'amplitude infiniment petite (théorie linéaire). Les résultats sont schématisés sur la figure 8 bis, pour un liquide compris entre parois rigides ; les lois asymptotiques prennent les formes simples suivantes :

$$\text{quand } C_i \rightarrow \infty \quad T_c \rightarrow 160,75 ;$$

$$\text{quand } C_i \rightarrow 0 \quad T_c C_i^2 \rightarrow 220,762.$$

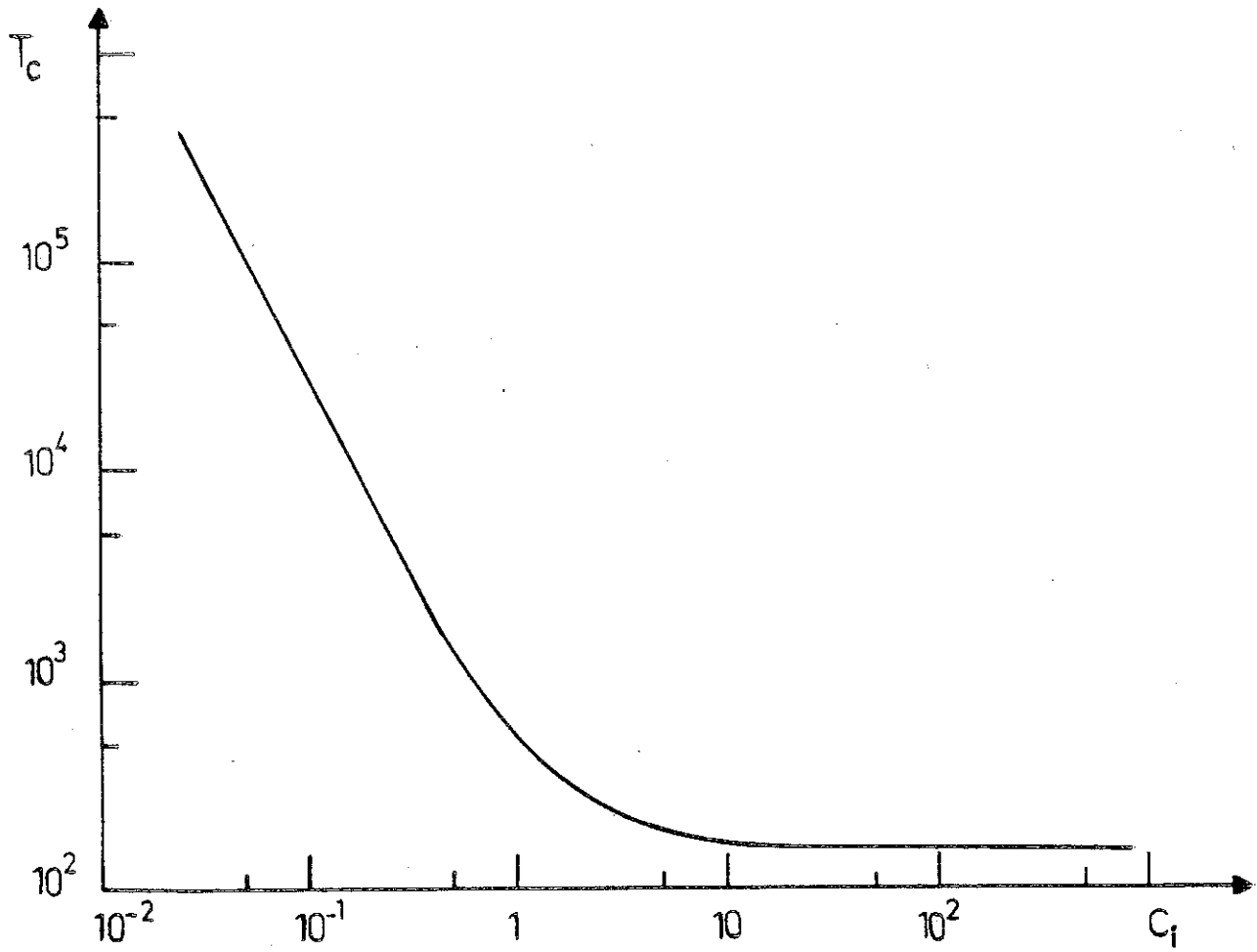


Figure 8 bis : Injection unipolaire stationnaire : Variation de la valeur critique T_c en fonction du nombre C_1 dans le cas d'un injecteur et un collecteur rigides. (d'après [31]).

Les valeurs critiques trouvées expérimentalement sont en général plus faibles que les valeurs théoriques (rapport de 1,6 d'après [32]).

La théorie non linéaire étudiée par ATTEN et LACROIX [33] prévoit un critère de stabilité T_f de perturbations d'amplitude finie inférieur à T_c et une discontinuité de vitesse et du courant total à laquelle est associée une boucle d'hystérésis. Expérimentalement le phénomène d'hystérésis a été observé, mais les valeurs critiques trouvées sont inférieures aux valeurs prévues par la théorie (rapport de 1,2 d'après [28]).

I.4 PROPRIETES D'ASSOCIATION DES SURFACTANTS IONIQUES

Les surfactants ioniques ont fait l'objet de nombreuses études dans les solvants non polaires en raison de leur grande solubilité et leurs propriétés d'association qui rattachent ces solutions aux solutions micellaires [35].

En solution dans l'eau, à une concentration supérieure à la C.M.C. (concentration critique micellaire), ces composés existent sous forme de micelles contenant un grand nombre de molécules de surfactants (~ 100), ils s'associent en pelotes, avec les têtes polaires au contact de l'eau et les queues hydrocarbonées rassemblées au coeur de la micelle.

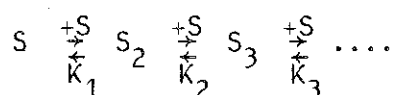
En solution dans un solvant non polaire, il se forme des agrégats appelés micelles inverses qui mettent en jeu un nombre plus faible de molécules de surfactant (< 30) avec les têtes polaires dans le coeur de l'agrégat et les queues hydrocarbonées au contact du solvant.

Pour mettre en évidence la C.M.C. et le nombre moyen de molécules n contenues dans l'agrégat, plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées, comme l'étude de pression osmotique [36], l'étude de la variation du moment dipolaire en fonction de la concentration [37] et l'étude de la conductivité avec la concentration [38]. Mais les résultats obtenus dépendent de la méthode utilisée et du surfactant [39]. L'existence d'une C.M.C. dans les solutions de surfactant en milieu non-polaire est controversée.

MULLER [40] a proposé une classification des surfactants ioniques suivant leurs propriétés :

1. Surfactant de type I

Un exemple de ce type : le propionate de Dodecylamine (DAP). Ce type de surfactant présente un nombre moyen n de molécules faible dans un agrégat ($3 < n < 7$), pas de C.M.C. bien définie. Ces solutions présentent des propriétés décrites par un processus d'équilibres multiples :



où S est la molécule de surfactant

avec $K_1, K_2, K_3 \dots$ sont les constantes d'équilibre.

$$K_1 = K_2 = K_3 = \dots$$

Un tel processus entraîne une agrégation continuellement croissante avec la concentration.

2. Surfactant de type II

Exemple de ce type : le di -2 éthylhexyl sulfosuccinate de sodium (Aérosol-OT ou A.O.T.).

L'agrégation présente les propriétés suivantes ; le nombre n de molécules dans l'agrégat est grand (10 à 30). La C.M.C. est bien définie et la valeur de n devient constante pour $C > C.M.C.$ Pour une concentration $C < C.M.C.$, l'association ionique serait décrite par les interactions ions-ions (ions, paires d'ions, triples ions...).

Pour une concentration $C > C.M.C.$, les propriétés de ces solutions seraient alors décrites par l'équilibre : $nS \rightleftharpoons S_n$ avec n constant et les porteurs seraient essentiellement les agrégats eux-mêmes.

Influence de la teneur en eau

Les propriétés d'association des surfactants dans un solvant non-polaire dépend beaucoup de la teneur en eau du milieu. L'eau est insoluble en milieu hydrocarbure, mais en présence d'un surfactant ionique, on peut en dissoudre des quantités très importantes. Par exemple, dans le cas de l'Aérosol-OT, le rapport r du nombre de moles d'eau au nombre de moles d'A.O.T. peut atteindre 50 à 70 suivant l'hydrocarbure. Pour $r > 15$ à 20, le coeur des micelles est aqueux et sa taille augmente avec la teneur en eau.

Dans nos essais sur les solutions d'Aérosol-OT et de DAP nous avons travaillé à des teneurs faibles en eau pour éviter ces problèmes :

- Pour les solutions d'A.O.T., la concentration en A.O.T. varie de 10^{-4} à 10^{-3} M/l et celle de l'eau est constante à $1,5 \cdot 10^{-3}$ M/l, le rapport r varie de 1,5 à 15.

- Pour les solutions de DAP, la teneur en eau est de $2 \cdot 10^{-4}$ M/l pour les concentrations en DAP de $2 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-2} M/l, r varie de 1 à 0,02.

I.5 CONCLUSION

Les propriétés électriques des liquides non polaires à l'équilibre thermodynamique sont caractérisées par une association ionique forte : la conductibilité est très faible, les ions se regroupant en paires d'ions ou en entités neutres de plus grosse taille ; à l'interface métal-liquide la force-image cause la formation d'une couche chargée très mince ($\sim 70 \text{ \AA}$ d'épaisseur) mais caractérisée par une densité volumique de charge variant comme $\exp(x^{-1})$.

Le champ appliqué va profondément modifier cet état d'équilibre. Tout d'abord, il va déplacer l'équilibre de dissociation en augmentant la constante de vitesse de dissociation ; nous avons rappelé les principales conséquences du modèle d'ONSAGER qui a été vérifié expérimentalement. Si le champ électrique est suffisamment élevé, la solution est amenée dans un état hors d'équilibre et le courant de conduction est un courant de saturation.

Le champ électrique agit également sur l'interface métal-liquide et les phénomènes qui s'y produisent : il diminue la hauteur de la barrière de potentiel de force-image et permet donc l'injection d'ions dans le volume du liquide. Le champ électrique peut aussi

modifier la cinétique de la réaction électrochimique créant des ions à l'interface. Nous avons rappelé l'expression de la densité volumique d'ions injectés calculée à partir de ce modèle.

Dans notre étude expérimentale, nous avons rencontré ces deux actions du champ électrique sur des solutions d'électrolyte dans le cyclohexane.

Chapitre II

ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE
D'UNE SOLUTION DE CYCLOHEXANE CONTENANT
UN SURFACTANT IONIQUE L'AEROSOL-OT

INTRODUCTION

Dans son étude du surfactant ionique Aérosol-OT, A. DENAT [4] a montré que ce composé possède des propriétés spécifiques d'agrégation dans les hydrocarbures qui leur confèrent une conduction de type conduction en volume. Les courants de conduction s'interprétaient jusqu'à des champs de 300 KV cm^{-1} par le modèle THOMSON - ONSAGER. Pourtant des anomalies à la théorie avaient été signalées. Nous avons repris cette étude en nous intéressant plus particulièrement à la conduction électrique aux faibles distances entre les électrodes et au courant de conduction mesuré à l'instant de la mise sous tension de la solution.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux : la mesure des courants transitoires nous permet de déterminer l'origine et la mobilité des porteurs, les courants stationnaires seront étudiés en fonction des différents paramètres : le champ électrique, la concentration en électrolyte et la distance entre les électrodes.

Enfin, dans la seconde partie, nous donnons une interprétation et une analyse de l'ensemble des résultats obtenus.

II.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1.1 Etude du régime transitoire de la conduction

Lorsqu'on applique un échelon de tension à une solution de cyclohexane + A.O.T. entre les électrodes planes et parallèles, la densité de courant qui traverse la solution décroît avec le temps. Des exemples caractéristiques de cette variation sont schématisés sur la figure 9 ; ils correspondent à une concentration en A.O.T. de $5 \times 10^{-4} \text{ Ml}^{-1}$, à une distance entre les électrodes de 0,5 mm et à des tensions appliquées de 500 V, 1000 V, et 5000 V. La densité de courant qui vaut j_0 à la mise sous tension, décroît linéairement au cours du temps et prend une valeur presque constante j_s au bout du temps t_0 (fig. 9). Pour la gamme de tensions étudiée ($V < 20 \text{ KV}$), nous avons toujours trouvé pour $j(t)$ l'allure schématisée sur la figure 9. Ce régime transitoire de conduction est caractéristique d'une conduction où prédomine la conduction en volume (voir chapitre I).

II.1.1.1 Influence du champ électrique sur la densité de courant j_0 .

La densité de courant initiale $j_0 = j(t = 0)$ est déterminée, pour différentes distances interélectrodes, et concentrations en électrolyte, par extrapolation de la droite $j(t)$ au temps $t = 0$.

Sur la figure 10, nous avons tracé les variations avec le champ électrique de la densité de courant $j_0 = j(t = 0)$ rapportée à la densité de courant ohmique $\sigma \bar{E}$, où $\bar{E} = V/d$ et σ

est la conductivité de la solution mesurée sous faibles tensions alternatives au moyen du pont GénéralRadio 1621 ; les courbes correspondent à des solutions de cyclohexane + A.O.T., de conductivité :

$\sigma = 3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, $\sigma = 5,6 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ et des distances de 0,5 mm, 0,3 mm, 0,2 mm et 0,1 mm. On constate que pour des champs inférieurs à 60 KV/cm environ, le rapport $j_0(E)/\sigma \bar{E}$ est égal à l'unité aux erreurs de mesure de σ et de j_0 près : la densité de courant j_0 est ohmique. Mais pour des valeurs supérieures du champ, j_0 croît plus vite que $\sigma \bar{E}$ (pour une valeur donnée du champ électrique) que la distance entre les électrodes et la concentration en A.O.T. (ou la conductivité de la solution) sont plus faibles. Nous reviendrons sur ce point dans la partie interprétation.

II.1.1.2. Détermination de la mobilité ionique

La mobilité des ions est déterminée à partir de la durée t_0 du régime transitoire de conduction (fig. 9). Si l'on suppose que les ions positifs et négatifs ont même mobilité, t_0 aura pour expression : $t_0 = d^2/KV$. A titre d'exemple, la figure 11 donne les variations du temps t_0 avec la distance pour des tensions appliquées de 500 V, 1000 V et 2000 V (fig. 11 a) et avec la tension appliquée pour des distances interélectrodes de 1 mm, 0,5 mm et 0,3 mm (fig. 11 b). On constate que t_0 varie comme d^2 et V^{-1} , il correspond bien au temps de transit des ions, et la valeur moyenne de la mobilité déduite : $K = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour toutes les concentrations en électrolyte étudiées. A. DENAT [4] a trouvé : $K = 6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans les mêmes solutions.

Aux faibles distances entre les électrodes ($d < 0,2 \text{ mm}$) le temps de transit des ions n'a été mesuré que jusqu'à 100 KV/cm, (valeur imposée par le temps de réponse de notre appareillage) ; la mobilité trouvée est aussi de $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

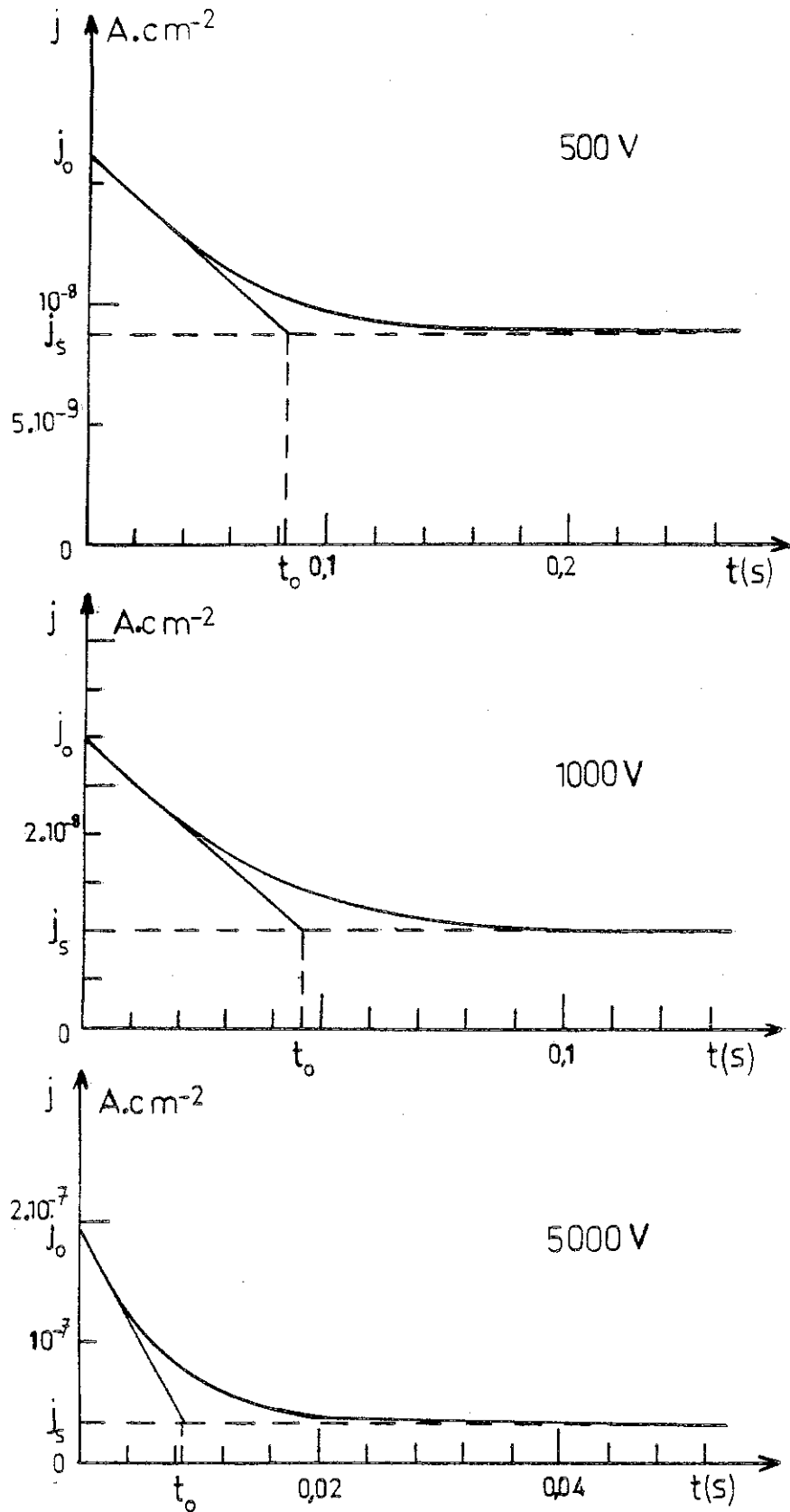
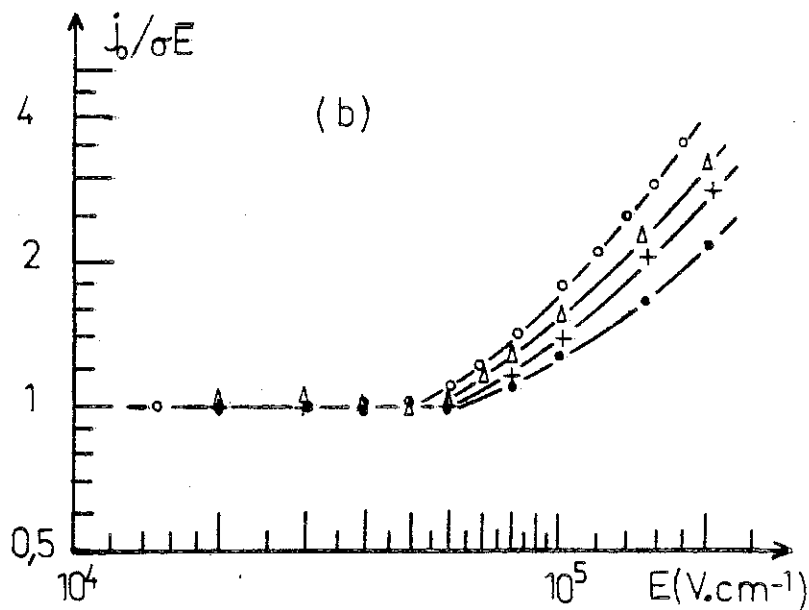
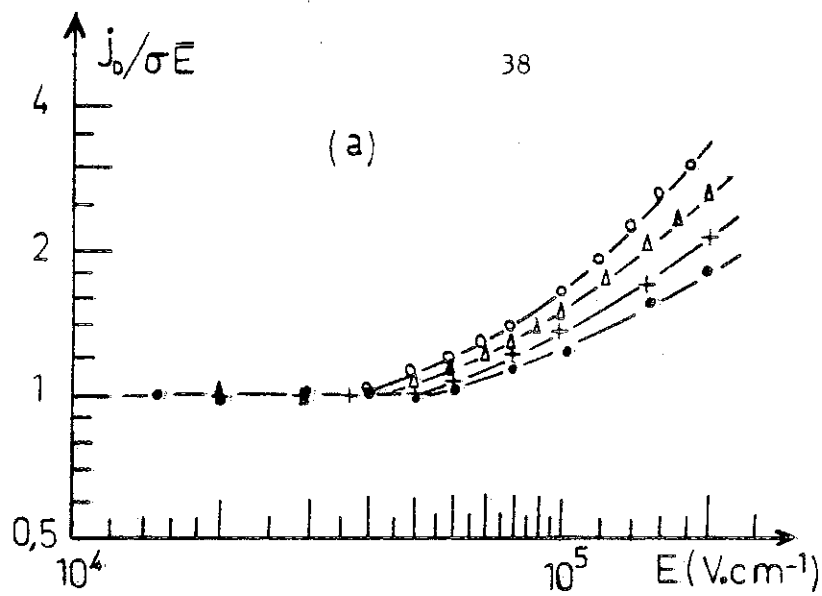


Figure 9 : Densité de courant transitoire dans une solution d'Aérosol-OT dans le cyclohexane. Concentration $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ml}^{-1}$, distance entre les électrodes : 0,5 mm.



o - $d = 0,1 \text{ mm}$
 Δ - $d = 0,2 \text{ mm}$
 + - $d = 0,3 \text{ mm}$
 • - $d = 0,5 \text{ mm}$

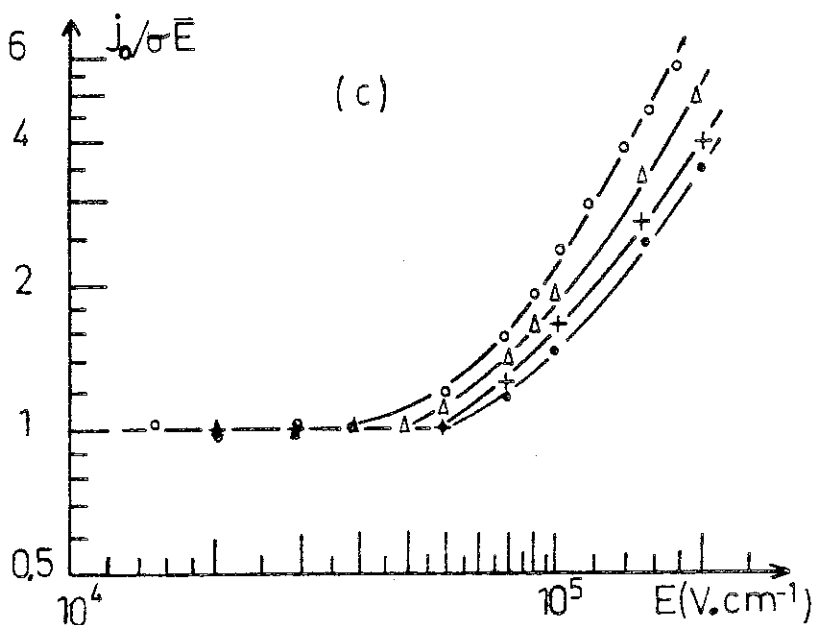


Figure 10 : Variation de la densité de courant initiale réduite avec le champ électrique. Solution de cyclohexane + A.O.T. de conductivité $3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ (courbe a) $1,6 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ (courbe b) et $5,6 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ (courbe c) pour différentes distances interélectrodes.

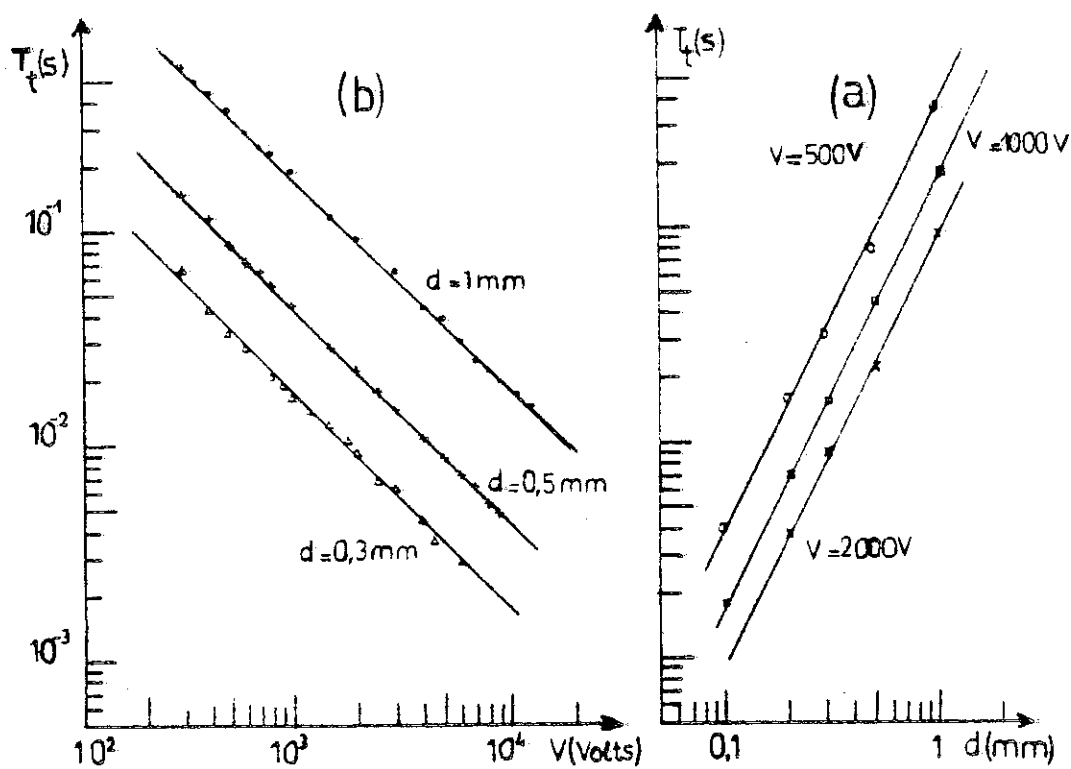


Figure 11 : a. Variation du temps de transit T_t avec la distance entre les électrodes pour des tensions appliquées $V = 500$ V, 1000 V et 2000 V.

b. Variation du temps de transit T_t avec la tension appliquée pour des distances interélectrodes $d = 1$ mm, $0,5$ mm et $0,3$ mm.

Remarques :

1. Les courbes expérimentales (fig. 9) présentent généralement une forme arrondie assez prononcée à l'instant t_0 , ce qui n'est pas prévu par la théorie (voir paragraphe I.1). Ceci peut être dû à l'existence dans la solution d'une faible concentration d'ions de mobilité supérieure à $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; la première partie du régime transitoire est déterminée par les ions les plus rapides, dans notre cas, nous avons déterminé la mobilité de ces ions, qui sont certainement accompagnés d'ions plus gros puisque des distributions de taille d'agrégat ont été calculées dans les solutions de surfactants [41].

2. La valeur de la mobilité ionique relativement faible et indépendante de la concentration en A.O.T., montre que les porteurs de charge sont des agrégats. Dans l'hypothèse où les porteurs seraient monovalents, ce qui est démontré dans le cas des micro-émulsions [42], le rayon du porteur déduit de la loi de stokes est $r = 14 \text{ \AA}$. A titre de comparaison pour le TIAP, on trouve $r = 6 \text{ \AA}$ et $K = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

On peut noter que les rayons de stokes n'ont pas de signification physique sûre, seule la variation de cette caractéristique d'un électrolyte à l'autre est significative [43].

II.1.2 Etude des courants stationnaires

II.1.2.1 Influence du champ électrique

Un exemple de variation de la densité de courant stationnaire j_s avec le champ électrique est tracé sur la figure 12.a, pour une concentration en A.O.T. de 10^{-3} Ml^{-1} et une distance entre les électrodes de 0,3 mm. Sur cette caractéristique, on distingue 3 parties : la première partie correspond au régime de conduction ohmique ; j_s est proportionnel au champ moyen E et le rapport j_s/E est égal à la conductivité de la cellule déterminée aux faibles tensions alternatives à l'aide du pont Général Radio 1621. Dans la deuxième partie, la densité de courant est plus faible que $\sigma \bar{E}$, elle prend alors une valeur presque constante ce qui correspond à un régime de conduction à saturation. Lorsque $E \gg E_s$; j_s se met à croître très vite avec E , cette troisième partie de la caractéristique est due au renforcement de la dissociation par le champ appliqué (voir paragraphe I.1.2). Pour vérifier cette interprétation, nous avons tracé (courbe b, fig. 12) les variations du rapport :

$j_s(E) / F(b) = j_s(E=0)$ (où $j_s(E=0)$ la densité de courant à saturation sans effet du champ) avec le champ électrique. On constate que pour des champs tels que : $E_s < E < 60 \text{ KV/cm}$, $j_s(E=0)$ est indépendant du champ. Par contre, quand le champ dépasse 60 KV/cm environ, $j_s(E=0)$ diminue quand le champ augmente. Nous reviendrons sur cette anomalie dans la partie discussion.

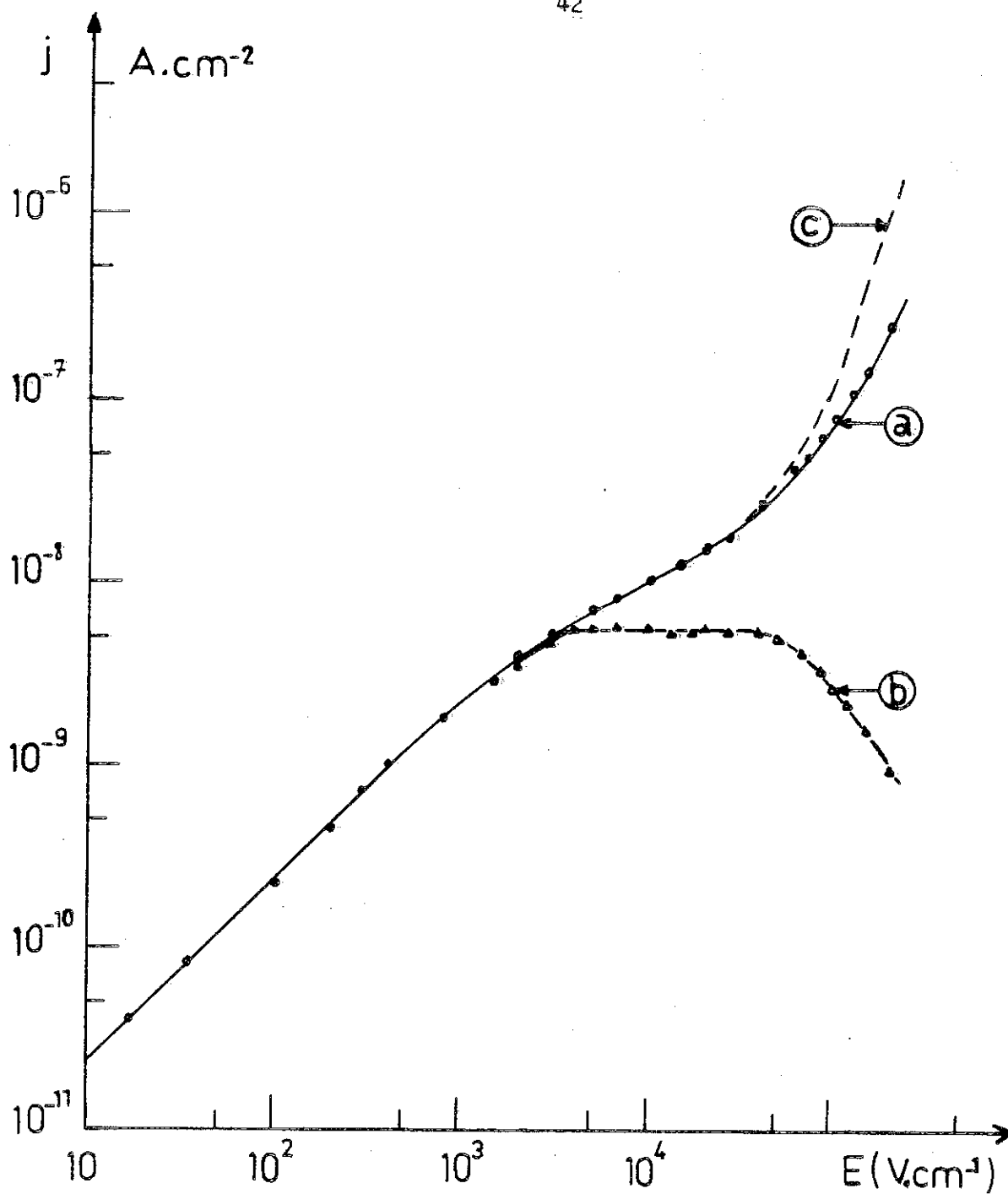


Figure 12 : Variation de la densité de courant stationnaire mesurée courbe (a) de la quantité j_s/F (b) courbe (b) et de la densité de courant stationnaire théorique $j_s (E = 0) \times F$ (courbe c) avec le champ appliqué.
 solution de cyclohexane A.O.T. ($c = 10^{-3}$ M/l)
 distance entre les électrodes : 0,3 mm.

II.1.2.2 Influence de la distance et de la concentration

Nous avons vérifié que pour $E_s < E < 60$ KV/cm, la quantité $j_s (E = 0) = j_s (E)/F$ (b) est proportionnelle à la distance pour $d > 0,3$ mm (fig. 13 a) pour une concentration en A.O.T. donnée, (fig. 13 b). Ces résultats prouvent que j_s peut effectivement s'écrire : $j_s = k_D c_{AOT} ed$ et donc que la réaction de dissociation limitant la densité de courant en champ élevé est celle de l'A.O.T. lui-même. Nous retrouvons les résultats expérimentaux de DENAT.

Pour $d \leq 0,2$ mm, $j_s (E = 0)$ prend des valeurs supérieures aux valeurs attendues théoriquement (fig. 13 a) ; par exemple pour $d = 0,2$ mm et $c = 10^{-4}$ Ml⁻¹, $j_s (E = 0) = 0,4$ nA/cm² (valeur attendue) et la valeur expérimentale $j_s (E = 0) = 0,6$ nA/cm². Nous expliquerons cet écart observé aux faibles distances entre les valeurs expérimentales et théoriques par un phénomène d'injection venant se superposer à la conduction en volume.

II.2 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.2.1 Courant initial I_0

Lorsque le champ E dépasse 60 KV/cm, la densité de courant initiale j_0 devient supérieure à la densité de courant ohmique $\sigma \bar{E}$ (fig. 10), elle s'écrit :

$$j_0 (E) = \sigma \bar{E} + j (E)$$

La densité de courant j_0 est déterminée à un temps bien inférieur au temps de transit des ions et au temps de relaxation de l'équilibre de dissociation ; la densité de courant j_0 doit être attribuée à des porteurs dont la mobilité est 100 à 1000 fois la mobilité ionique que nous avons déterminée, une telle hypothèse n'est pas valable aux valeurs considérées du champ électrique.

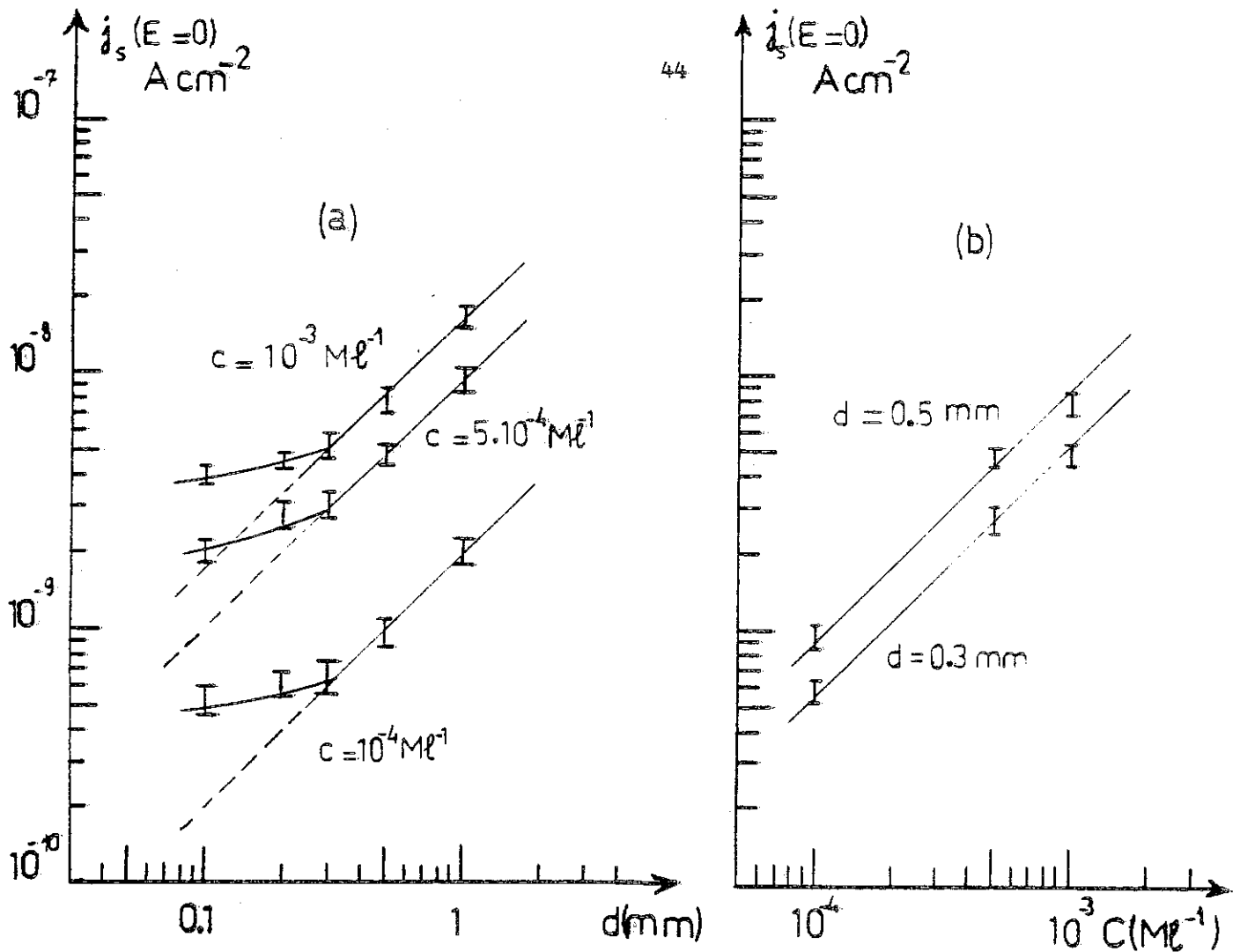


Figure 13 : a. Variation de la densité de courant à saturation : j_s ($E = 0$) avec la distance entre les électrodes pour des solutions de cyclohexane + A.O.T. de 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M/l .

b. Variation de la densité de courant à saturation : j_s ($E = 0$) avec la concentration en A.O.T. dans le cyclohexane pour les distances entre les électrodes: 0,5 mm et 0,3 mm.

La densité de courant j peut aussi correspondre au déplacement par le champ appliqué d'une couche d'ions préexistants à l'application de la tension, au voisinage de l'électrode : en effet, les études consacrées aux injections transitoires unipolaires dans les semi-conducteurs [44] [45] [46] ont montré que lorsqu'on crée à l'instant $t = 0$ au voisinage immédiat de l'une des électrodes, une couche fine d'homocharges assimilable à un plan chargé de densité superficielle σ_c , la variation de la densité de courant avec le temps s'écrit :

$$j(t) = \frac{K \sigma_c}{d^2} \left(V - \frac{d \sigma_c}{2 \epsilon} \right) \exp \left(\frac{K \sigma_c t}{\epsilon d} \right)$$

avec $0 \leq t \leq t_1$ et $\frac{\sigma_c}{\epsilon} \leq V/d$

t_1 est le temps de transit du plan chargé, $j(t)$ prend plusieurs formes suivant les valeurs de σ_c/ϵ et de V/d .

Pour $\sigma_c/\epsilon \ll V/d$, la distorsion du champ est faible et $j(t) = \frac{K \sigma_c V}{d}$; la densité de courant prend une valeur constante dès la mise sous tension.

$$\text{- Pour } \sigma_c/\epsilon = V/d, j(t) = \frac{K \epsilon V^2}{2 d^3} \exp(t/t_0).$$

Dans nos expériences, avant la mise sous tension, il existe une couche chargée de même signe près de chacune des électrodes. Le champ électrique appliqué E entraîne les ions, du même signe que celui de l'électrode considérée qui sont situés à la distance x du métal telle que $x > x_B = \left(\frac{e}{16 \pi \epsilon E} \right)^{1/2}$; car le sommet de la barrière de potentiel sous champ E se situe à x_B du métal (fig. 14). Les ions de signe opposé à celui de l'électrode sont eux très rapidement déchargés et le courant résultant de leur mi-

ration peut être assimilé à un courant capacitif.

Comme l'étendue de ces couches chargées L_D est très inférieure à la distance interélectrode d ($L_D < 10 \mu\text{m}$), on peut assimiler ces couches à des plans chargés de densités superficielles σ_c^+ et σ_c^- .

A l'instant initial, la densité de courant s'écrit donc : $j = K (\sigma_c^+ + \sigma_c^-) E/d$, ce qui est équivalent au déplacement d'un seul plan chargé de densité superficielle σ_c telle que $\sigma_c = \sigma_c^+ + \sigma_c^-$.

En séparant la partie diffuse de la double couche de la zone de force-image, on peut écrire $\sigma_c = \sigma_f + \sigma_D$.

avec $\sigma_f = \int_x^{x_i} q_x dx$ où $q_x =$ densité volumique de charge

σ_f dépend du champ électrique par l'intermédiaire de x_B ;

$$\text{et } \sigma_D = \int_{x_i}^x q_x dx = 2 (\epsilon U \sigma / K)^{1/2} \text{sh} \left(\frac{\zeta}{U} \right) \quad [47]$$

qui dépend des caractéristiques du liquide et du potentiel ζ , mais indépendant du champ.

Pour $K = 5,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma = 3 \cdot 10^{-10} \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ et $\zeta = 75 \text{ mV}$ [48], on trouve $\sigma_D = 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ C/m}^2$.

Avec les mêmes données, nous avons calculé σ_f pour différentes valeurs du champ électrique (fig. 15). On constate que σ_f aux champs étudiés, est toujours très inférieure à σ_D , par exemple à $E = 400 \text{ kV/cm}$ $\sigma_D \approx 100 \sigma_f$; la valeur de σ_c ($\sigma_c \approx \sigma_D$) est donc indépendante du champ électrique appliqué et varie comme $\sigma^{1/2}$.

Comparons ces prévisions à nos résultats expérimentaux. La densité de courant initiale s'écrit :

$$j_0(E) = \sigma \bar{E} + \frac{K \sigma_c \bar{E}}{d}$$

car $E = 60 \text{ kV/cm} \gg \frac{\sigma_c}{\epsilon}$ et en grandeur réduite :

$$X(E) = \frac{j_0}{\sigma \bar{E}} - 1 = \frac{K \sigma_c}{\sigma d}$$

donc $X(E)$ devrait varier comme $\sigma^{-1/2}$ pour une distance et un champ donnés et comme d^{-1} pour une conductivité et un champ donnés. Ceci est bien vérifié expérimentalement (fig. 16). Par contre la valeur expérimentale de σ_c varie très rapidement avec le champ appliqué (fig. 17), alors que σ_c théorique est une constante.

Ces résultats montrent que les variations de j_0 avec la distance ou avec la conductivité de la solution pour un champ donné, peuvent s'expliquer par le déplacement d'un plan chargé de densité superficielle σ_c . Mais le modèle proposé conduit à une densité superficielle σ_c dont la valeur et la variation avec le champ sont sans rapport avec les résultats expérimentaux.

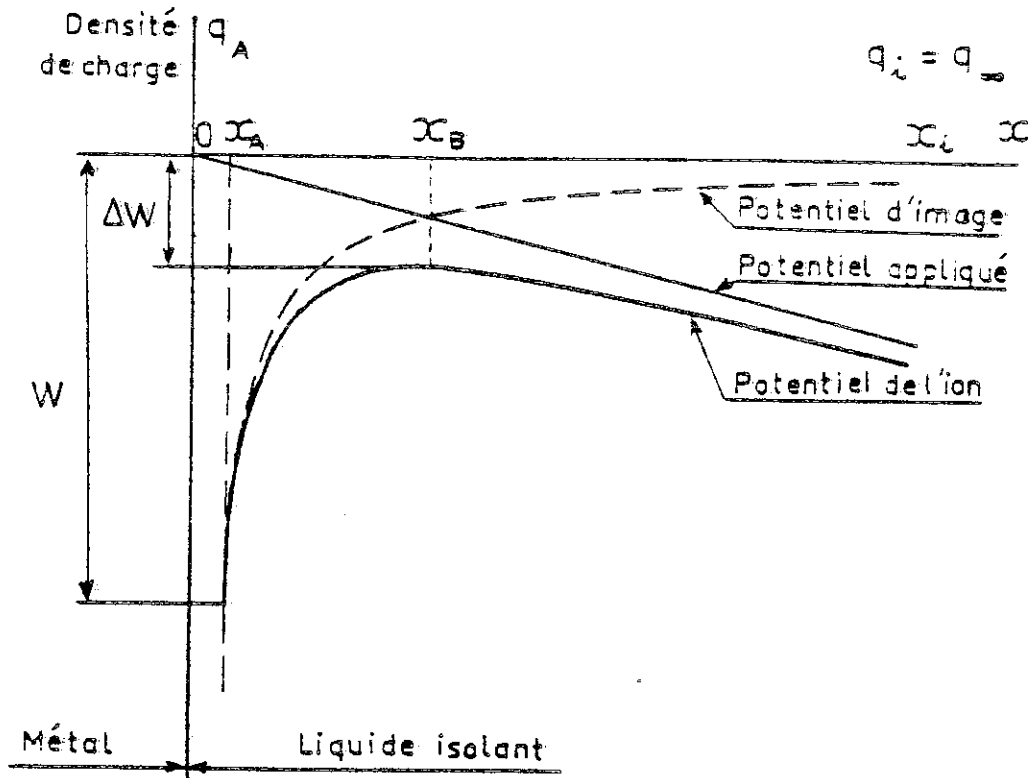


Figure 14 : Diagramme d'énergie de l'interface métal-liquide isolant.

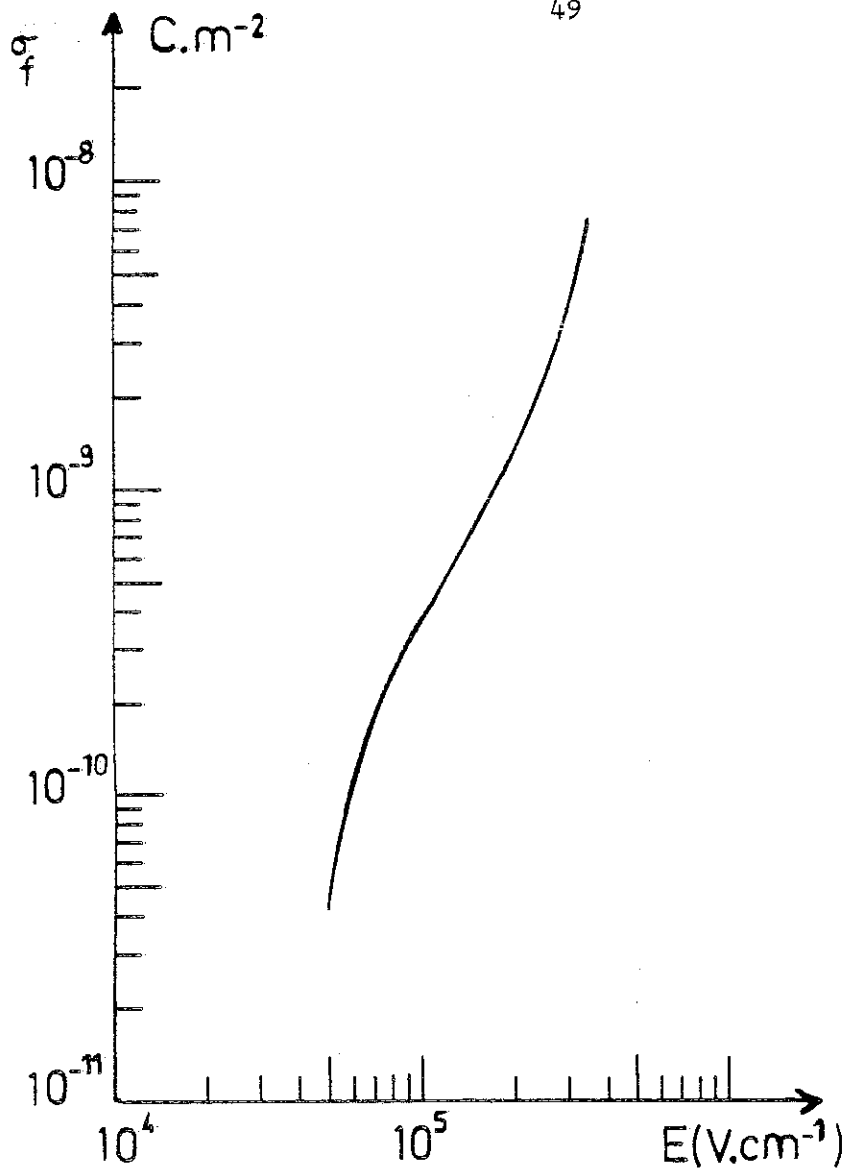


Figure 15 : Variation de la densité superficielle de charge de la zone de force-image, avec le champ électrique. Pour une solution de conductivité électrique $\sigma = 3 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} m^{-1}$ et un potentiel électrocinétique $\zeta = 75$ mV.

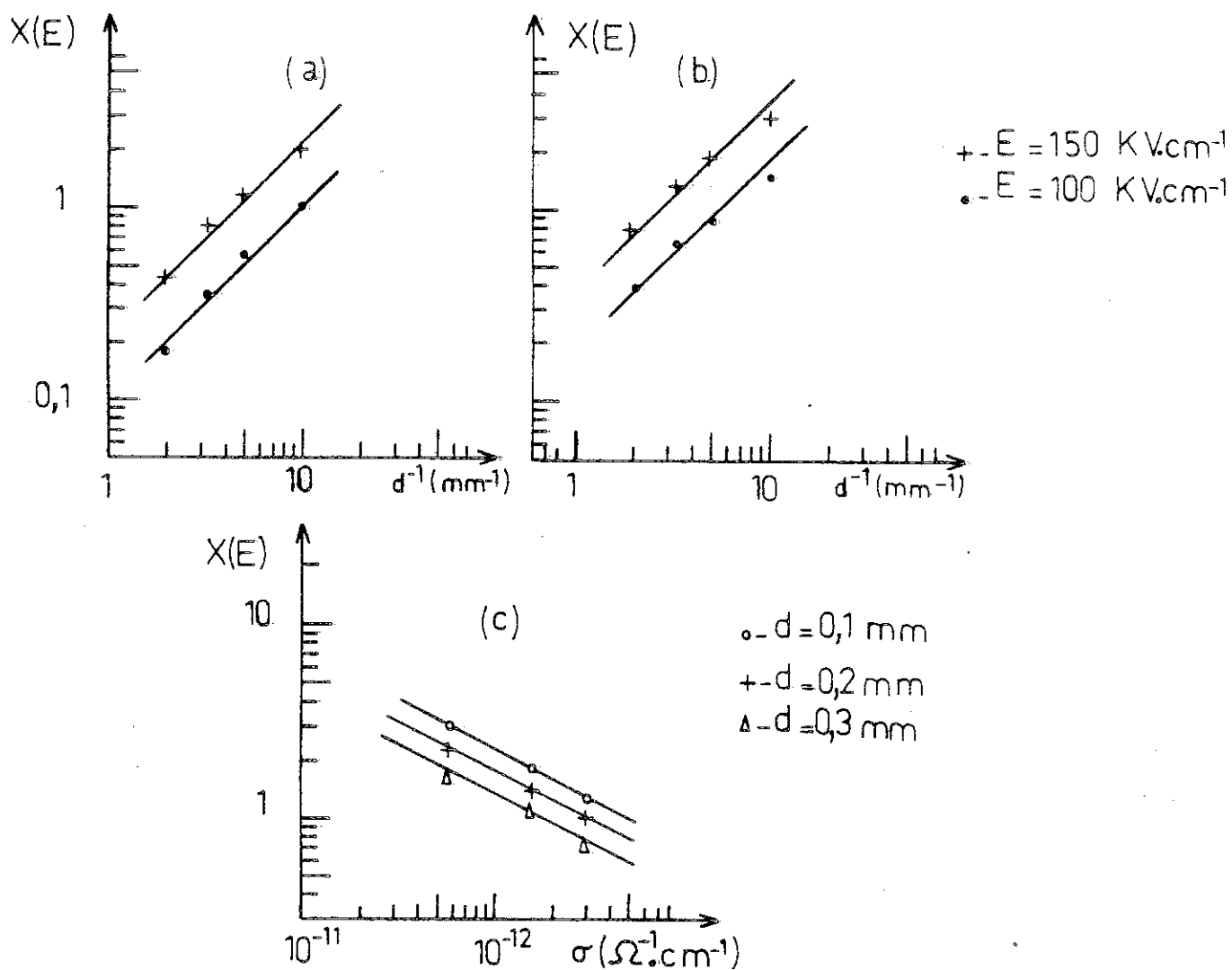


Figure 16 : a. et b. : Variation du rapport $X(E)$ avec l'inverse de la distance interélectrode pour des champs de 100 et 150 KV/cm. Solution de cyclohexane + A.O.T. de conductivités électriques $\sigma = 5,6 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (courbe a) et $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (courbe b).

c. : Variation de $X(E)$ avec la conductivité pour un champ $E = 150 \text{ KV/cm}$ et différentes distances entre les électrodes.

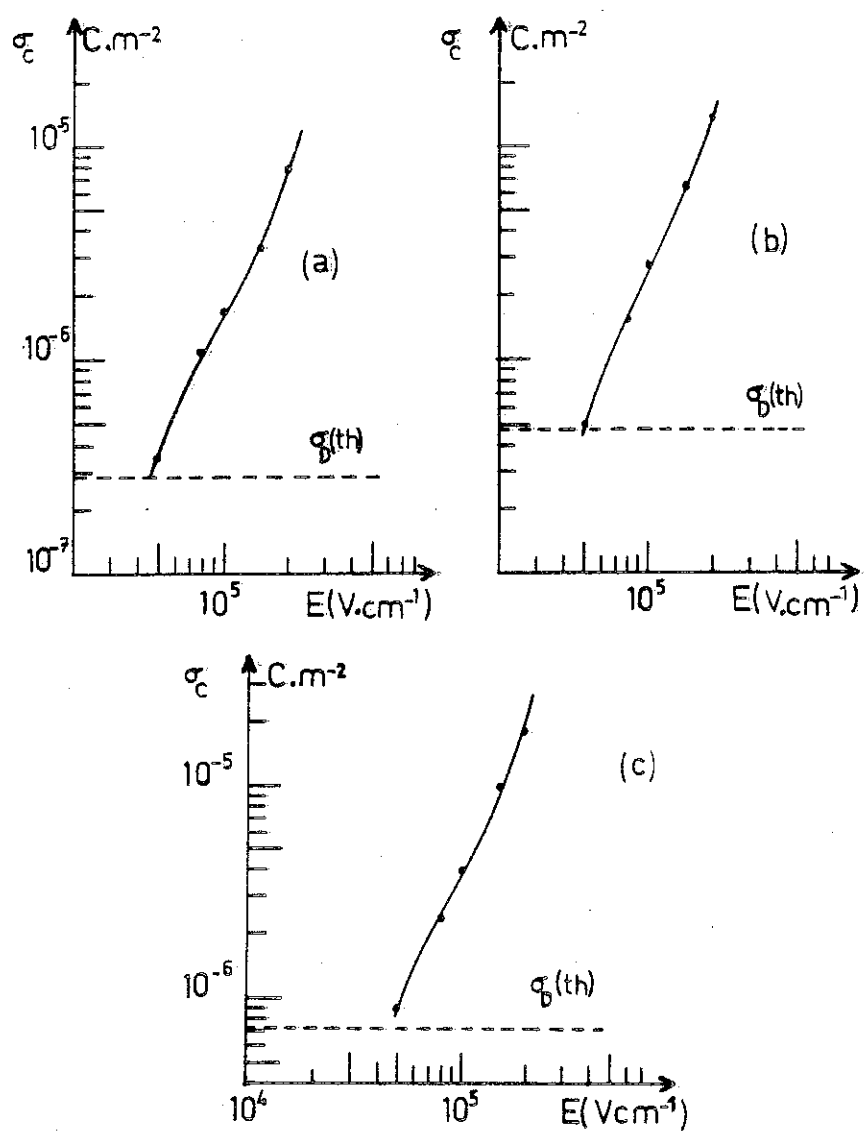


Figure 17 : Variation de la densité superficielle σ_c de charge avec le champ électrique pour des valeurs de conductivité : $5,6 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (courbe a), $1,6 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (courbe b) et $3 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (courbe c).

II.2.2. Courant de conduction en champs élevés $E \geq 60$ KV/cm

Pour des champs $E \geq 60$ KV/cm, la densité de courant à saturation sans effet du champ $j_s(E=0) = j_s(E)/F$ (b) décroît quand le champ augmente (fig. 12 b).

Nous avons étudié la relation entre la fonction F (b) et le rapport $j_s(E)/j_s(E=0) = A$ avec $j_s(E=0)$ la densité de courant à saturation sans effet du champ calculée pour $E_s \leq E < 60$ KV/cm. Sur la figure 18, nous avons tracé les variations du rapport F (b)/A en fonction du champ électrique pour les solutions de cyclohexane + A.O.T. ; de différentes conductivités et pour des distances $d = 0,5$ mm et $0,3$ mm. On remarque que F (b)/A est indépendant de la distance entre les électrodes. Pour un champ donné, ce rapport augmente avec la concentration, et pour une concentration fixe, il croît avec le champ.

Ce résultat n'avait pas été observé de façon aussi marquée dans l'étude antérieure de DENAT. Nous n'avons pas trouvé d'interprétation permettant d'expliquer les variations du rapport A.

Le désaccord de nos expériences avec la théorie d'ONSA-GER ne provient pas de F (b) puisque cette fonction a été le mieux vérifiée expérimentalement dans ce domaine de champ [48] [49]. On peut aussi supposer que la décharge des ions au niveau des électrodes n'est pas instantanée, dans ce cas la densité de courant j_s ne sera pas imposée par la conduction en volume ($j_s = k_D c e d$) mais par la décharge des ions. Dans ce cas, le champ électrique dans la solution serait plus faible que le champ moyen ; par exemple la variation relative du champ déterminée à partir de la figure 14 c serait de 35 % à $E = 200$ KV/cm ; une telle variation serait décelée par la mesure du champ par effet kerr pour des distances interélectrodes $d > 0,5$ mm.

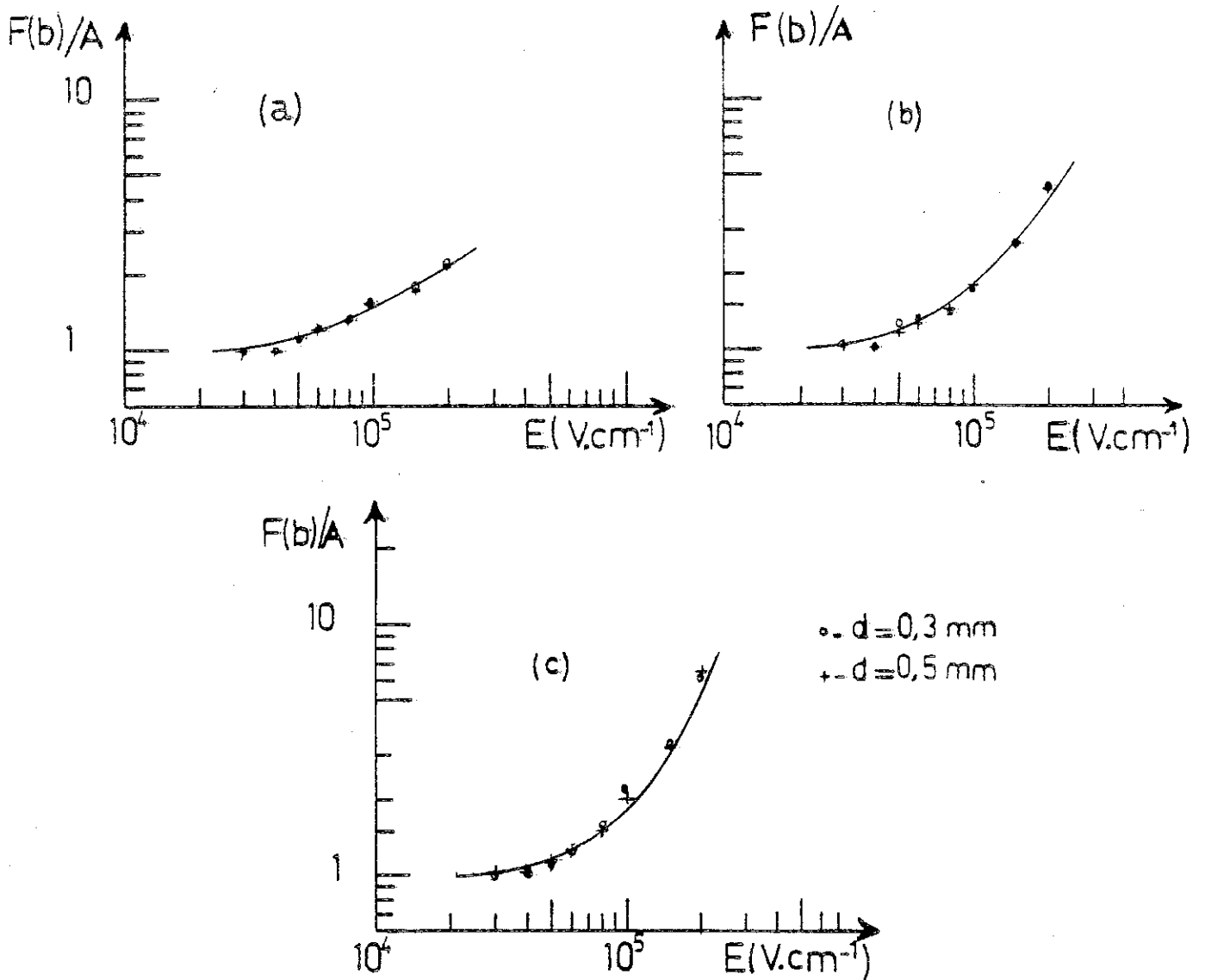


Figure 18 : Variation avec le champ électrique du rapport $F(b)/A$.
 Solution de cyclohexane + A.O.T. de conductivité
 $5,6 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (courbe a)
 $1,6 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (courbe b) et
 $3 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (courbe c) pour des distances inter-
 électrodes : 0,5 mm et 0,3 mm.

II.2.3 Caractéristiques du phénomène d'injection dans les solutions du surfactant ionique Aérosol-OT à faibles distances $d \leq 0,2$ mm.

Il a été montré [4] que dans les liquides non-polaires la densité de courant j_i d'injection d'ions par les électrodes s'exprime jusqu'à des champs de 600 KV/cm sous la forme $j_i(E) = K q_i(E)E$ et ne dépend que du champ appliqué. Par contre, la densité de courant de conduction à saturation s'écrit : $j_s(E) = k_D(E) c e d$ et est proportionnelle à la distance d entre les électrodes. Aux faibles distances, j_s peut devenir inférieure ou égale à j_i , ce qui expliquerait qu'aux distances $d \leq 0,2$ mm, la densité courant de saturation soit presque constante au lieu d'être proportionnelle à d , (fig. 13 a).

Calcul de j_i et de la densité volumique q_i injectée

On considère que la densité de courant j_{st} mesurée est la somme de la densité de courant d'injection j_i et de la densité de courant de conduction à saturation j_{sc} avec :

$$j_{sc}(E) = j_s(E=0) \times A,$$

où A est le rapport déterminé dans le paragraphe précédent et $j_{sc}(E=0)$ est obtenue en prolongeant la droite de la figure 13 a aux faibles distances. La densité de courant d'injection j_i sera :

$$j_i(E) = j_{st}(E) - j_{sc}(E)$$

A partir des valeurs de j_i calculées, nous avons déterminé la densité volumique q_i de charge injectée.

Sur les figures 19. 20. 21 nous avons tracé la variation de q_i calculée avec le champ électrique, dans les solutions de cyclohexane + A.O.T. à des distances de 0,1 mm et 0,2 mm. On cons-

tate que les variations de $q_i(E)$ ne dépendent pas de la distance entre les électrodes, elles suivent l'expression théorique $Y(E)$ pour des champs $E \geq 60$ KV/cm quelque soit la valeur de la résistivité initiale. Pour $E < 60$ KV/cm les valeurs de $q_i(E)$ sont supérieures aux valeurs théoriques. On constate qu'il y a également proportionnalité entre q_i et la conductivité initiale pour un champ donné (fig. 22). On en déduit l'expression théorique de $q_i(E)$:

$$q_i(E) = 2,4 \cdot 10^6 \sigma Y(E)$$

A titre de comparaison, A. DENAT a trouvé dans les solutions de cyclohexane + TIAP : $q_i(E) = 1,04 \cdot 10^8 \sigma Y(E)$.

Ces résultats montrent que le phénomène d'injection existe dans les solutions d'A.O.T. dans le cyclohexane mais il est masqué aux distances $d > 0,2$ mm par la conduction en volume, car la densité de charge injectée est beaucoup plus faible dans ces solutions que dans les solutions de cyclohexane + TIAP :

$$\frac{q_i(E)}{q_i(E)} = 44$$

(TIAP) (A.O.T.)

Remarques :

1. Pour les distances interélectrodes $d = 0,2$ mm et $d = 0,1$ mm la courbe $j(t)$ a la même allure que celle schématisée sur la figure 1 malgré une injection non négligeable, ceci est dû au fait que la densité de courant j_0 est supérieure à $\sigma \bar{E}$ et à la valeur du courant stationnaire.

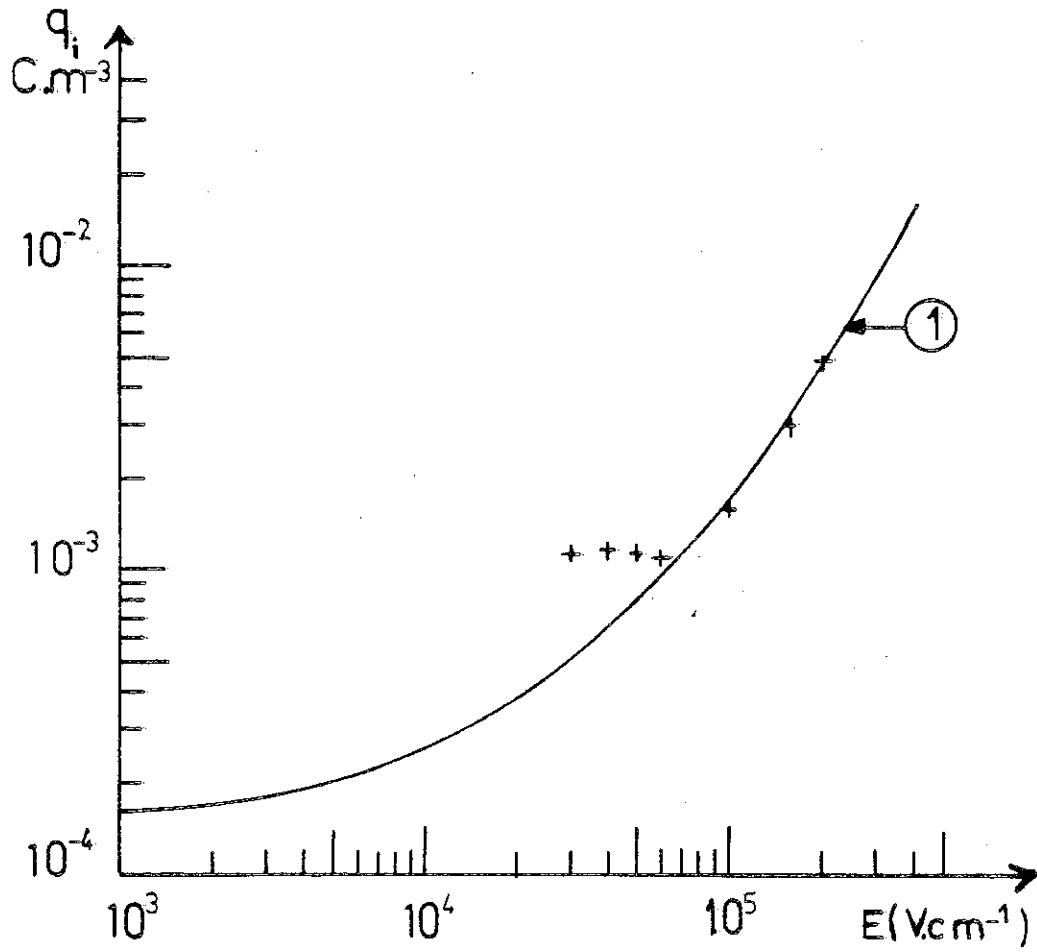


Figure 19 : Variation de la densité volumique de charge q_i à l'injecteur avec le champ électrique appliqué.

Solution de cyclohexane + A.O.T., $\rho = 1,8 \cdot 10^{12} \Omega \text{ cm}$
 et $d = 0,2 \text{ mm}$.

Variation théorique $Y(E)$ (courbe 1).

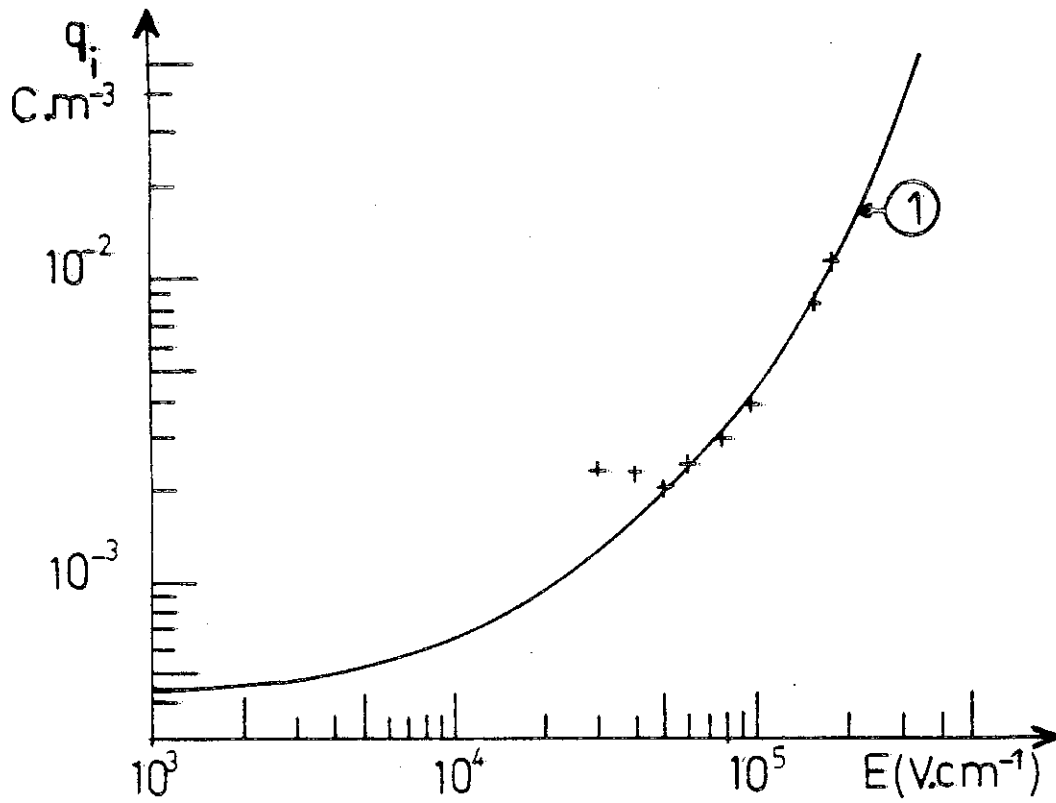


Figure 20 : Variation de la densité volumique de charge q_i à l'injecteur avec le champ électrique appliqué.

Solution de cyclohexane + A.O.T., $\rho = 4,25 \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}$
 $d = 0,2 \text{ mm}$.

Variation théorique $Y(E)$ (courbe 1).

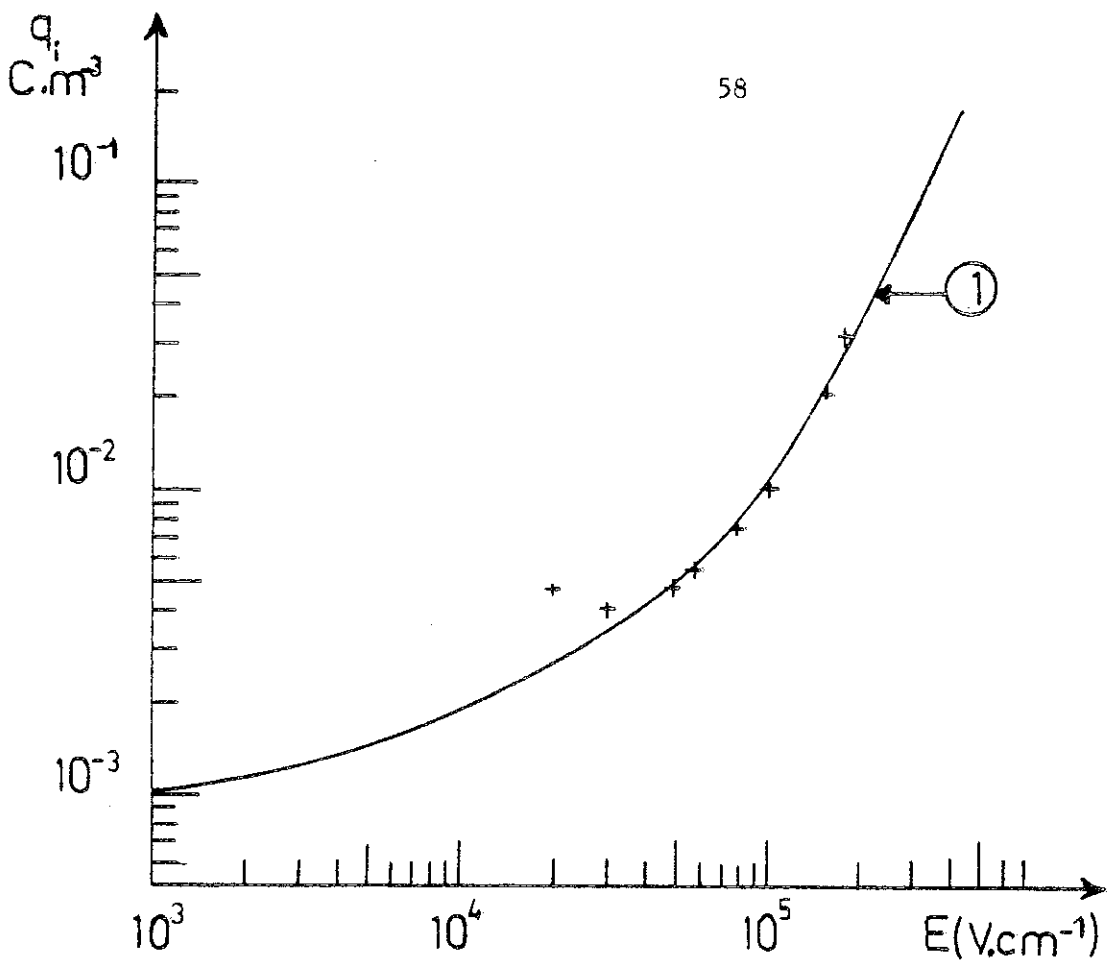


Figure 21 : Variation de la densité volumique q_i à l'injecteur avec le champ appliqué.

Solution de cyclohexane + A.O.T., $\rho = 3,4 \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}$
 $d = 0,2 \text{ mm}$.

Variation théorique $Y(E)$ (courbe 1).

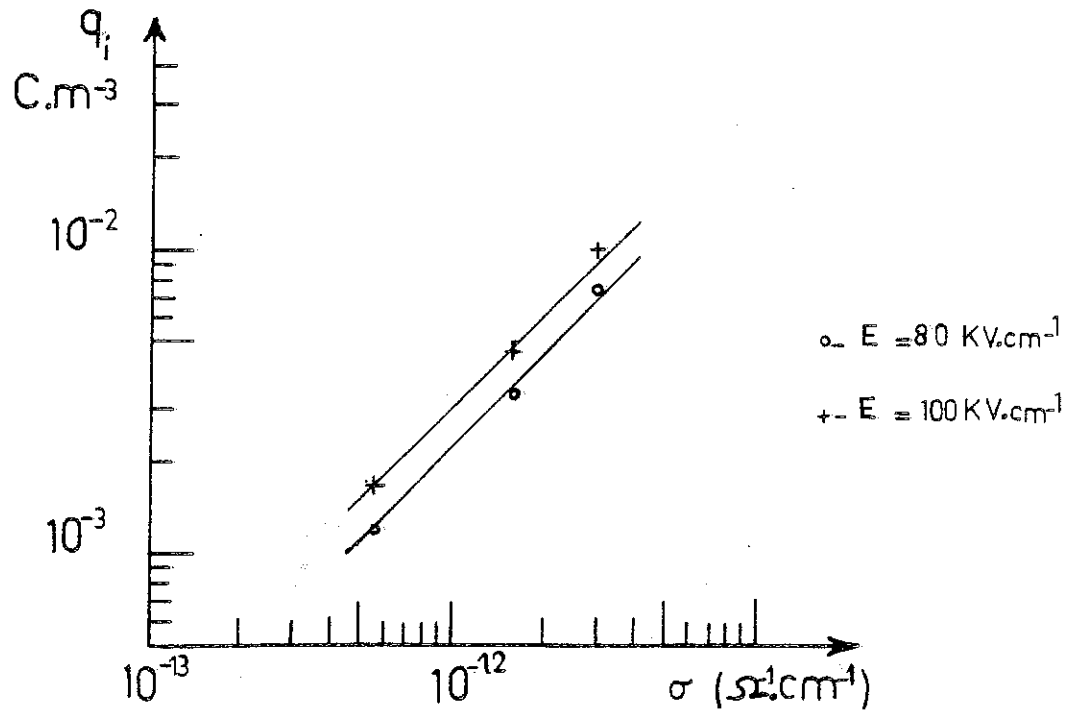


Figure 22 : Variation de la densité volumique de charge q_i à l'injecteur avec la conductivité initiale pour différentes valeurs du champ.

2. Pour les distances $d > 0,2$ mm, la densité de courant est dûe essentiellement à la conduction en volume puisque pour ces distances, la densité de courant d'injection est faible devant la densité de courant à saturation ; par exemple à $E = 100$ KV/cm et $\rho = 6,25 \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}$ pour $d = 0,2$ mm, $j_{st} = 38 \text{ nA/cm}^2$, $j_{sc} = 30 \text{ nA/cm}^2$ soit $j_i = 8 \text{ nA/cm}^2$, pour $d = 0,5$ mm, $j_{st} = 77 \text{ nA/cm}^2$ soit une variation de 10,4 %.

II.3 CONCLUSION

Lors de notre étude des solutions d'Aérosol-OT dans le cyclohexane, nous avons retrouvé les résultats de DENAT ; la conduction électrique est assurée par des agrégats de mobilité ionique :

$$5,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Ces agrégats chargés résultent de la dissociation de la molécule d'Aérosol-OT dans le volume de la solution. La dissociation est renforcée par le champ électrique appliqué.

Nous n'avons pu expliquer les écarts observés à la théorie de ONSAGER, DENAT n'avait pas observé des écarts aussi importants.

Par contre, en étendant son étude aux très faibles distances, nous avons pu mettre en évidence que le courant de saturation n'est plus proportionnel à la distance. Nous avons interprété nos résultats en supposant l'existence d'une injection d'ions. Cette injection faible, décelable qu'à faible distance entre les électrodes, suit la loi générale de l'injection dans les liquides non-polaires ; la densité volumique de charges est proportionnelle à la conductivité de la solution et varie avec le champ électrique comme $Y(E)$. Son expression est :

$$q_i(E) = 2,4 \cdot 10^6 \sigma Y(E).$$

Enfin, nous avons étudié l'anomalie présentée par le courant initial I_0 . Bien que l'hypothèse d'une injection dans le liquide de la double couche chargée rend bien compte des variations de j_0 avec la distance entre les électrodes et la conductivité initiale de la solution pour un champ donné, elle n'explique pas et de beaucoup la variation et les valeurs de j_0 avec le champ appliqué E . L'explication des variations $j_0(E)$ reste donc à trouver.

INTRODUCTION

Nous venons de voir dans le chapitre précédent que la conduction des solutions d'Aérosol-OT dans le cyclohexane, pour des distances entre les électrodes supérieures à 0,2 mm est essentiellement due à des ions créés dans le volume de la solution. Il était intéressant de savoir si ce comportement est caractéristique des surfactants où s'il est propre à l'Aérosol-OT. Nous avons donc étudié un autre surfactant ionique, le propionate de dodecylamine (DAP), choisi en raison des caractéristiques différentes de son agrégation en solution.

Comme pour l'A.O.T., nous étudions les courants transitoires et stationnaires de conduction en réponse à un échelon de tension en fonction de différents paramètres : le champ électrique et la résistivité du liquide. La répartition du champ électrique entre les électrodes a été déterminée par effet Kerr.

Les résultats expérimentaux sont obtenus, en utilisant une cellule à électrodes planes et parallèles en acier inoxydable. Une pression électrostatique de 25 bars est appliquée à la solution pour élargir la gamme d'étude du champ électrique.

III.1 ETUDE DU REGIME TRANSITOIRE DE CONDUCTION

Sur la figure 23, nous avons tracé des courants transitoires typiques, pour des tensions appliquées de 2 KV, 4 KV, 6 KV et 8 KV, dans une solution de $5 \times 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$ de DAP, et pour une distance inter-électrode $d = 0,8 \text{ mm}$. On constate que la densité de courant qui vaut j_0 au temps $t = 0$ croît à peu près linéairement au cours du temps et devient constante au bout d'un temps T_t .

Les variations de la densité de courant j avec le temps sont caractéristiques d'une injection d'ions, injection unipolaire ou bi-polaire. Mais l'étude de la répartition du champ électrique par effet Kerr (voir plus loin) montre que l'injection est unipolaire.

III.1.1 Densité de courant initiale j_0

La variation de la densité de courant initial j_0 avec le champ électrique est tracée sur la figure 24 a, pour une concentration en DAP de 10^{-3} M/l et une distance entre les électrodes de $0,8 \text{ mm}$. On remarque que pour des champs inférieurs à 50 KV/cm , j_0 vaut $\sigma \bar{E}$ où σ est la conductivité de la solution mesurée à faibles tensions alternatives. Pour des champs supérieures à 50 KV/cm , j_0 croît plus vite que le champ \bar{E} et s'approche de la densité de courant stationnaire j_s . Cette croissance rapide de j_0 avec le champ a été observée par A. DENAT dans les solutions de cyclohexane pur et dopé avec l'A.O.T. ou le TIAP, nous l'avons aussi observée et étudiée dans les solutions de cyclohexane + A.O.T. (voir chapitre II). Une étude similaire à celle que nous avons menée sur l'A.O.T. conduit aux mêmes résultats, nous ne reviendrons pas sur ce point.

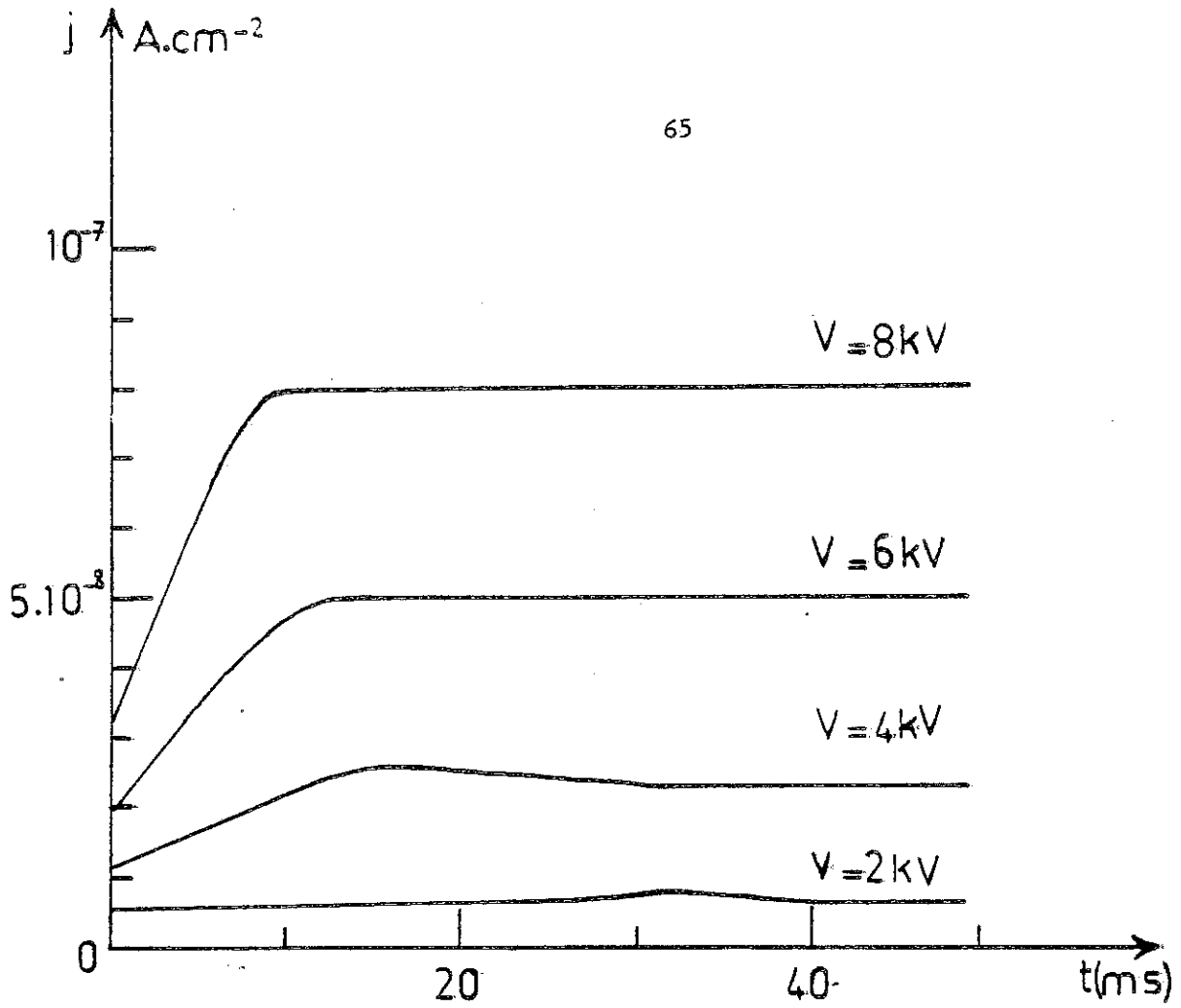


Figure 23 : Variation de la densité de courant avec le temps pour des tensions appliquées : 2 KV, 4 KV, 6 KV et 8 KV, dans une solution de cyclohexane DAP de concentration $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$ et une distance interélectrode $d = 0,8 \text{ mm}$.

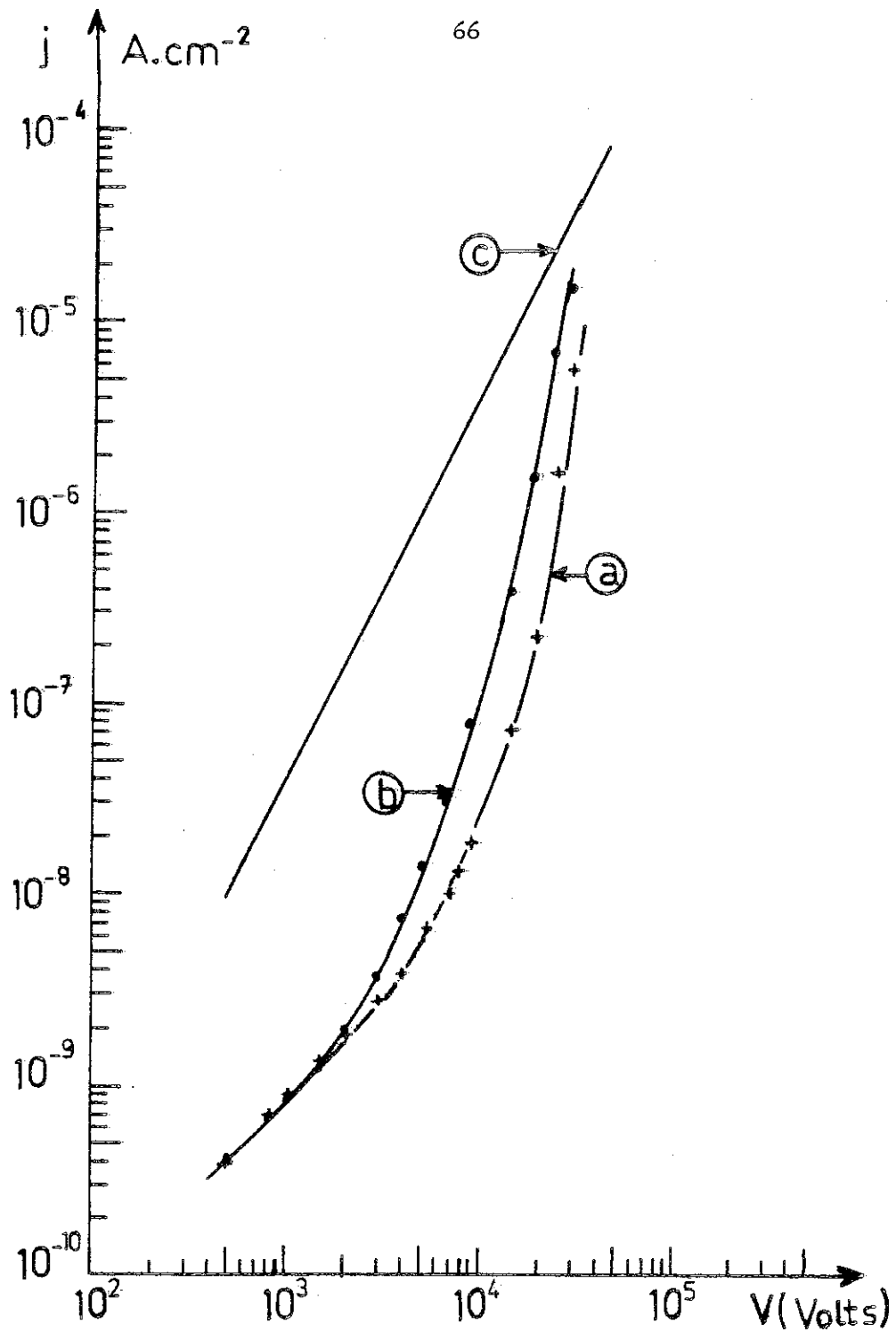


Figure 24 : Variation avec la tension appliquée de la densité de courant initiale j_0 (courbe a) de la densité de courant stationnaire j_s (courbe b). La courbe c est la densité de courant limitée pour charge d'espace.

Solution de cyclohexane + DAP : $c = 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$
 distance interélectrode $d = 0,8 \text{ mm}$.

III.1.2 Mobilité des porteurs injectés

La durée T_t du régime transitoire correspond à un temps de transit des ions d'une électrode à l'autre ; en effet, pour une distance donnée, le produit $V T_t$ reste constant dans une large gamme de tension (fig. 25 a), $V T_t$ varie aussi comme le carré de la distance interélectrode (fig. 25 b). La valeur de la mobilité ionique déduite de ces courbes est $\bar{\mu} = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les solutions de cyclohexane étudiées à différentes concentrations en DAP (de $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ml}^{-1}$ à 10^{-2} Ml^{-1}) et pour des distances entre les électrodes : 0,6 mm, 0,65 mm, 0,8 mm et 1,4 mm.

Sur la figure 26 nous avons tracé la variation de la mobilité avec la tension appliquée pour $d = 0,8 \text{ mm}$, pour des solutions de cyclohexane + DAP à différentes résistivités. La mobilité reste constante tant que la tension appliquée reste inférieure à une tension critique V_c , par exemple à $\rho = 1,87 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$, $V_c = 16,5 \text{ KV}$. Pour $V > V_c$, la valeur de la mobilité croît avec la tension, elle atteint $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à une tension de 40 KV et $\rho = 1,67 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$. Toutefois, elle reste inférieure à la mobilité hydrodynamique $K_H = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\epsilon}{\rho_d}} = 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ρ_d est la masse volumique du liquide).

On note sur la figure 26 que la tension critique V_c augmente quand la résistivité du liquide augmente, et sur la figure 26 bis que V_c augmente légèrement quand la distance entre les électrodes diminue.

Ces résultats montrent que, pour les tensions appliquées supérieures à la tension critique V_c , le mouvement du liquide contribue au transport des charges ; il y a accroissement de la mobilité des ions, le mouvement doit modifier la répartition de la charge d'espace entre les électrodes ; nous distinguons donc deux cas dans l'étude du

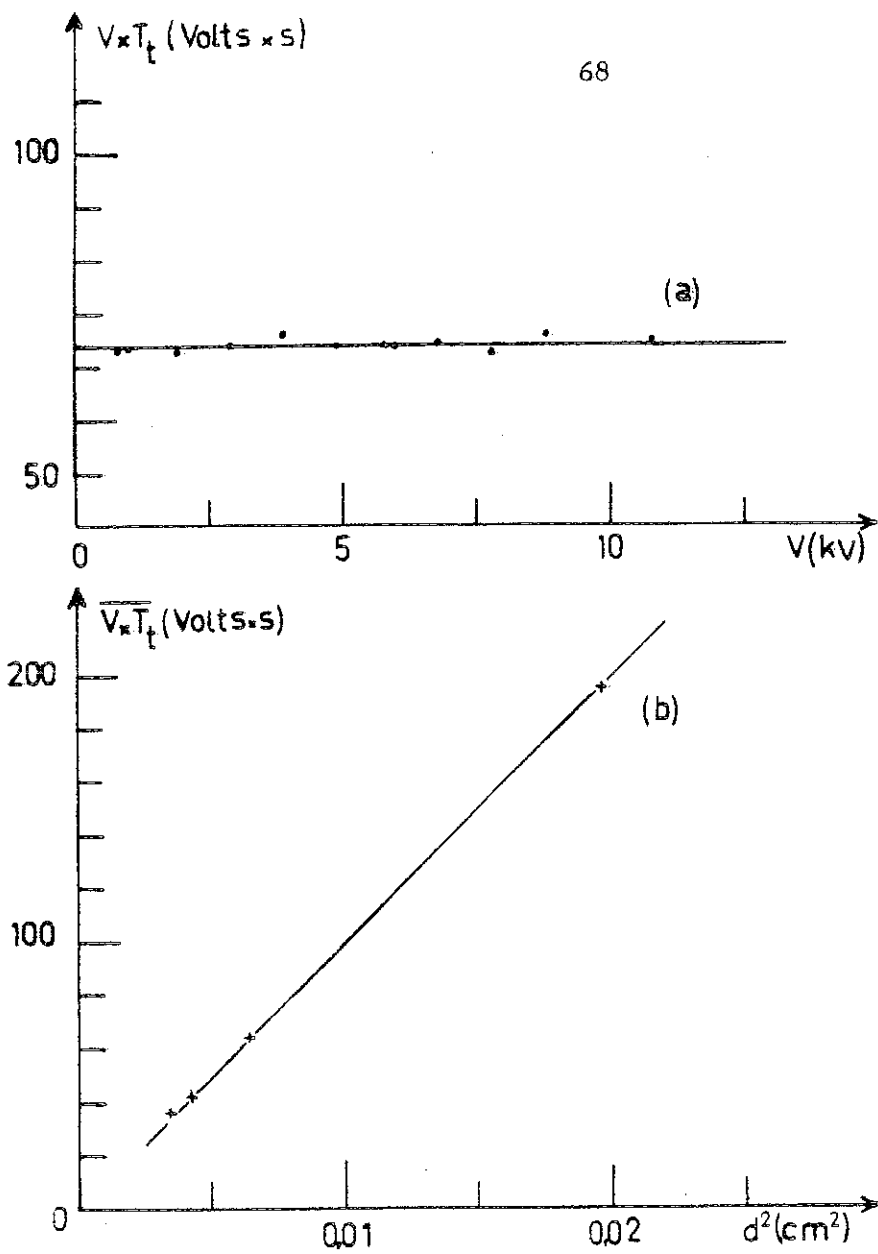


Figure 25 : Variation du produit $V T_t$ (tension par le temps de transit) en fonction de la tension appliquée (courbe a) et en fonction du carré de la distance entre les électrodes (courbe b).

solution de cyclohexane contenant 10^{-3} M/l de DAP.

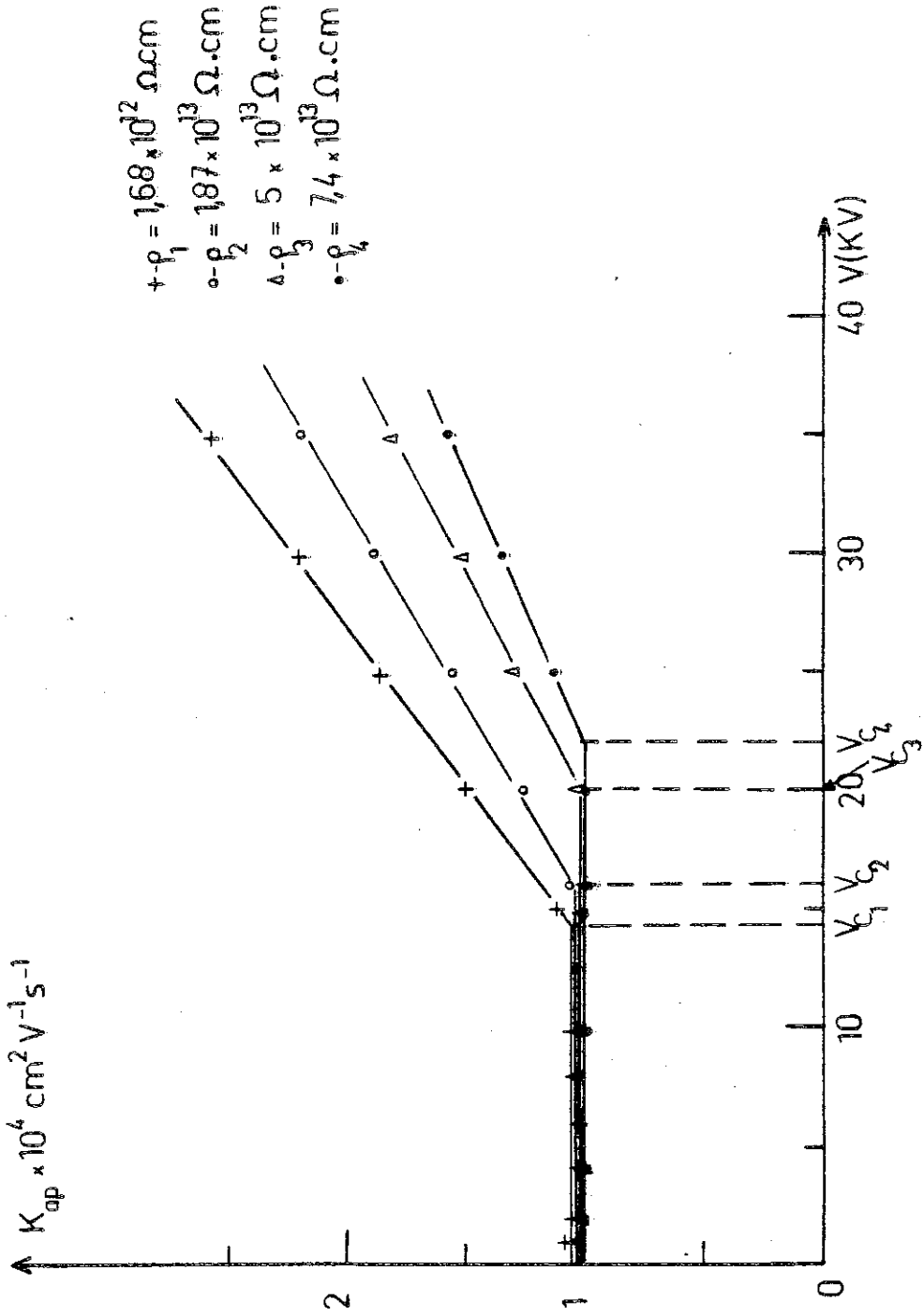


Figure 26 : Variation de la mobilité apparente K_{ap} avec la tension appliquée pour une distance entre les électrodes de 0,8 mm et pour des solutions de cyclohexane DAP à différentes résistivités.

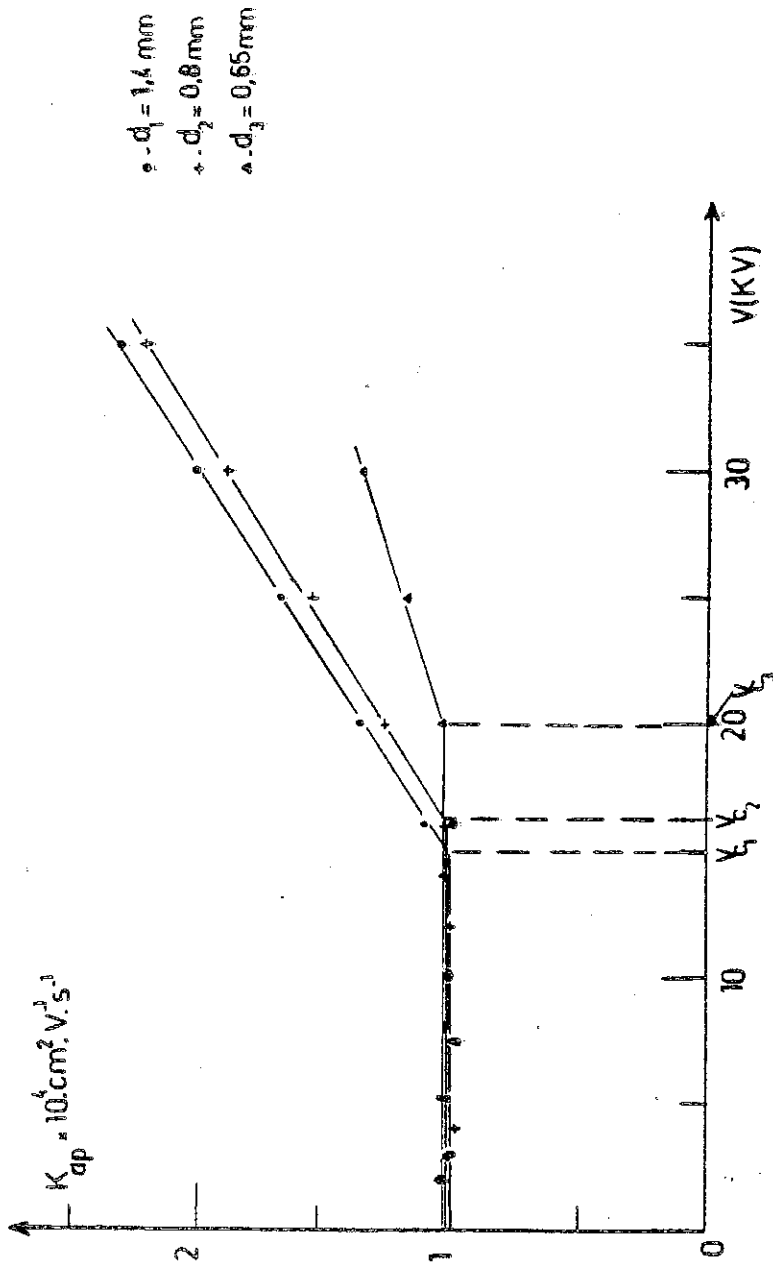


Figure 26 bis : Variation de la mobilité apparente K_{ap} avec la tension appliquée pour une résistivité $\rho = 1,87 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$ et différentes distances interélectrodes.

régime stationnaire, $V < V_c$ et $V > V_c$, où V_c correspondant aux conditions de l'expérience (distance, résistivité).

Remarque :

La valeur moyenne de la mobilité obtenue pour différentes résistivités (dans la zone de stabilité du liquide) varie de 5,6 %, elle passe de la valeur $1,075 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $\rho = 1,67 \cdot 10^{12} \text{ } \Omega \text{ cm}$ à la valeur $1,015 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $\rho = 7,4 \cdot 10^{13} \text{ } \Omega \text{ cm}$.

Cette variation est due uniquement aux erreurs de mesure sur le temps de transit T_t des ions, la distance entre les électrodes et la tension appliquée. La taille des porteurs de charge dans les solutions de DAP reste constante (ou sa variation n'est pas décelable expérimentalement) quand la concentration passe de 10^{-2} Ml^{-1} à $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ml}^{-1}$. Le rayon hydrodynamique r_H du porteur de charge déduit de la valeur de la mobilité ionique par la loi de Stokes vaut :

$$r_H = 8 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}.$$

III.2 ETUDE DU REGIME STATIONNAIRE, cas $V < V_c$

La courbe b de la figure 24 représente les variations de la densité de courant stationnaire j_s avec le champ électrique moyen, pour une concentration de 10^{-3} Ml^{-1} en DAP, une distance entre les électrodes de 0,8 mm. A des champs $\bar{E} < 25 \text{ KV/cm}$, j_s est égale à $\sigma \bar{E}$, l'injection est négligeable par rapport à la conduction en volume. Pour $E > 100 \text{ KV/cm}$ $j_s > \sigma \bar{E}$ croît vite avec le champ, elle atteint $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ à 500 KV/cm.

Dans le domaine des tensions et distances étudiées expérimentalement, nous avons toujours trouvé j_s très inférieure à j_{LCE} densité de courant limitée par charge d'espace ; dans les solutions de DAP, on a donc une injection faible limitée par la création d'ions

à l'interface métal-liquide et non par le transport de charges.

Nous avons calculé à partir de nos résultats expérimentaux la densité volumique q_i , en suivant la méthode décrite au paragraphe I.2.3.2, le paramètre C_i de l'injection et le champ E_0 sur l'injecteur ; E_0 est obtenu par détermination de C_i et à l'aide des courbes théoriques $E_0 (C_i)$ [26].

La densité de courant mesurée j_t est la somme des densités de courant d'injection j_i et de conduction en volume j_c :

$$j_t = j_i + j_c$$

Dans nos essais, le paramètre C_0 est inférieur à 1 dès que la tension appliquée dépasse quelques centaines de volts, j_c est donc la densité de courant à saturation qui s'écrit en valeur réduite, en tenant compte de l'effet du champ électrique sur la dissociation : $J_c = j_c/j_{LCE} = 2 C_0^2 F$ (b). On constate que pour $C_0 \ll 1$, $J_c \ll J_i$ donc $j_t = j_i$: l'injection est le phénomène prépondérant dans la conduction des solutions de DAP dans le cyclohexane.

Les courbes $q_i (E_0)$ (figures 27, 28, 29, 30 correspondent à des essais effectués dans les solutions CH + DAP à différentes résistivités.

($6,5 \cdot 10^{12} < \rho_{\Omega} \cdot \text{cm} < 5 \cdot 10^{13}$) et différentes distances ($0,65 < d_{\text{mm}} < 1,4$). On constate que pour $E_0 < 50 \text{ KV/cm}$, $q_i (E_0)$ suit les expressions théoriques $Y (E_0)$ et $Y (E_0) \exp(\frac{x_A E_0}{U})$ puisqu'à ces valeurs du champ nous ne pouvons pas différencier ces deux expressions (voir paragraphe I.2.2). par contre pour $50 \text{ KV/cm} < E_0 < E_c$, les variations $q_i (E_0)$ sont plus proches de celles de $Y (E_0)$.

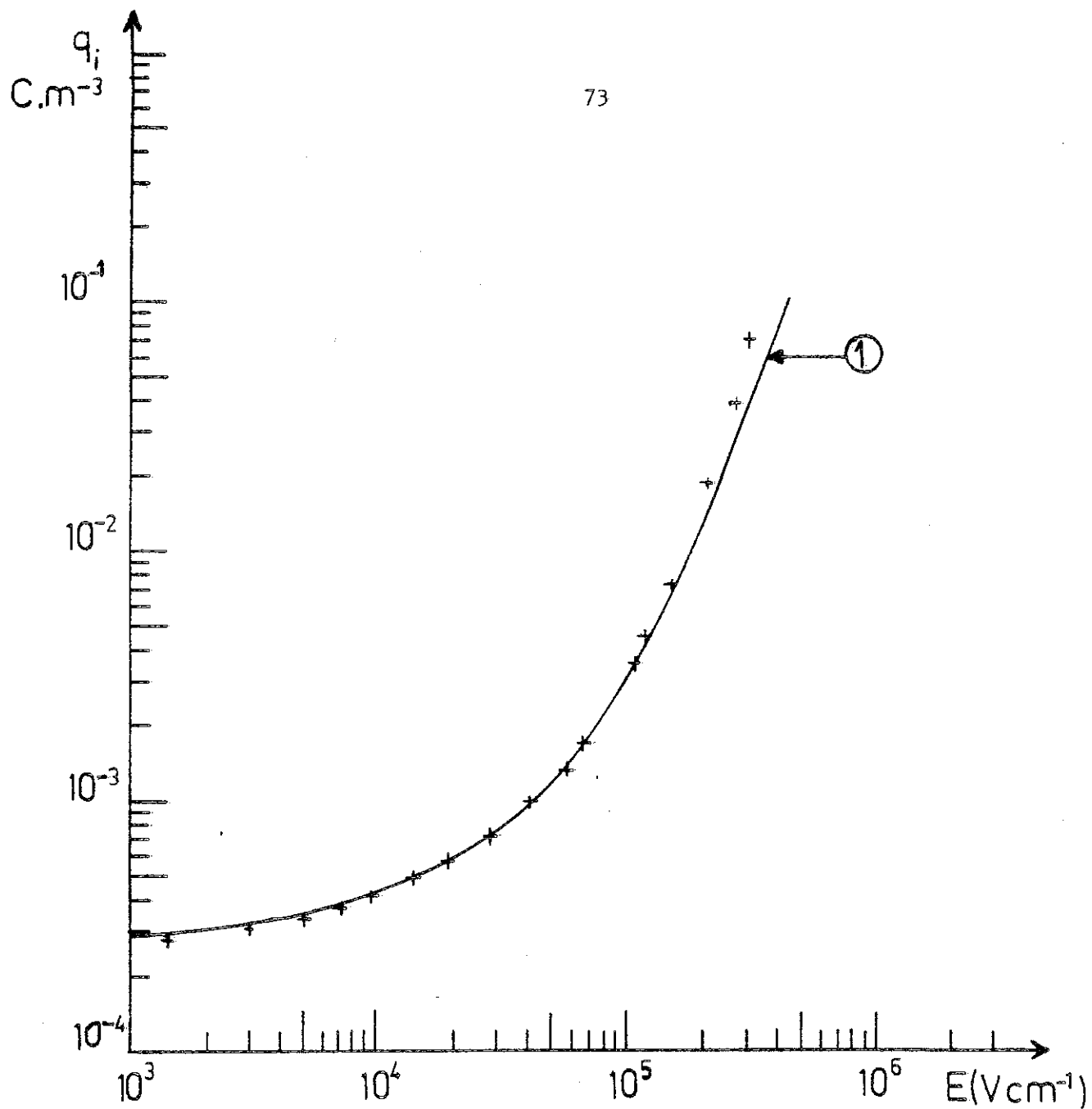


Figure 27 : Variation de la densité volumique de charge q_i à l'injecteur avec le champ appliqué.

Solution de cyclohexane + DAP : $\rho = 1,87 \cdot 10^{13} \Omega \text{ cm}$

Distance interélectrode $d = 1,4 \text{ mm}$.

Variation théorique $Y(E)$ (courbe 1).

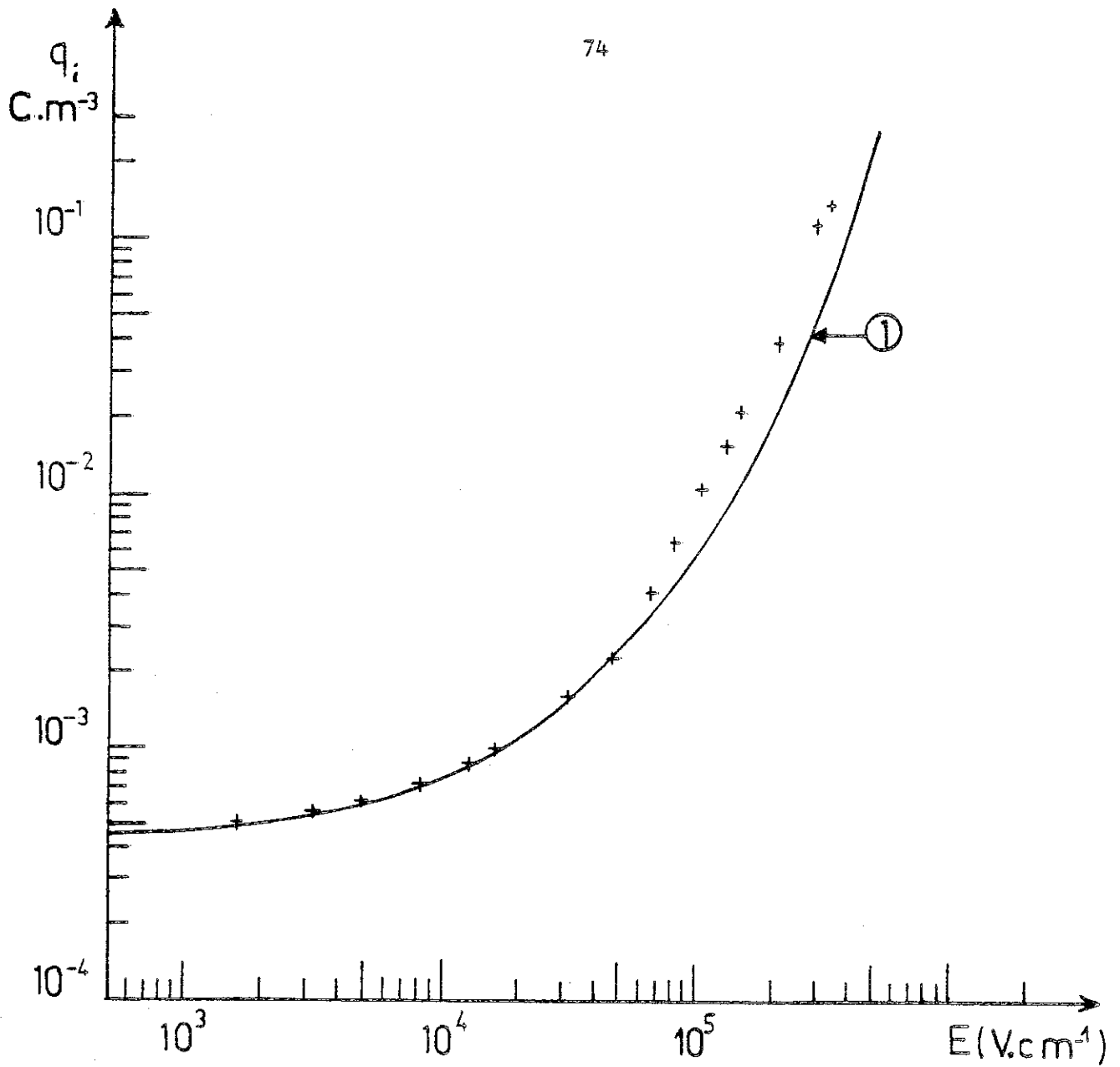


Figure 28 : Variation de la densité volumique de charge q_i à l'injecteur avec le champ appliqué.

Solution de cyclohexane + DAP : $\rho = 6,5 \cdot 10^{12} \quad \Omega \text{ cm}$

$d = 0,8 \text{ mm}$.

Variation théorique $\gamma(E)$ (courbe 1).

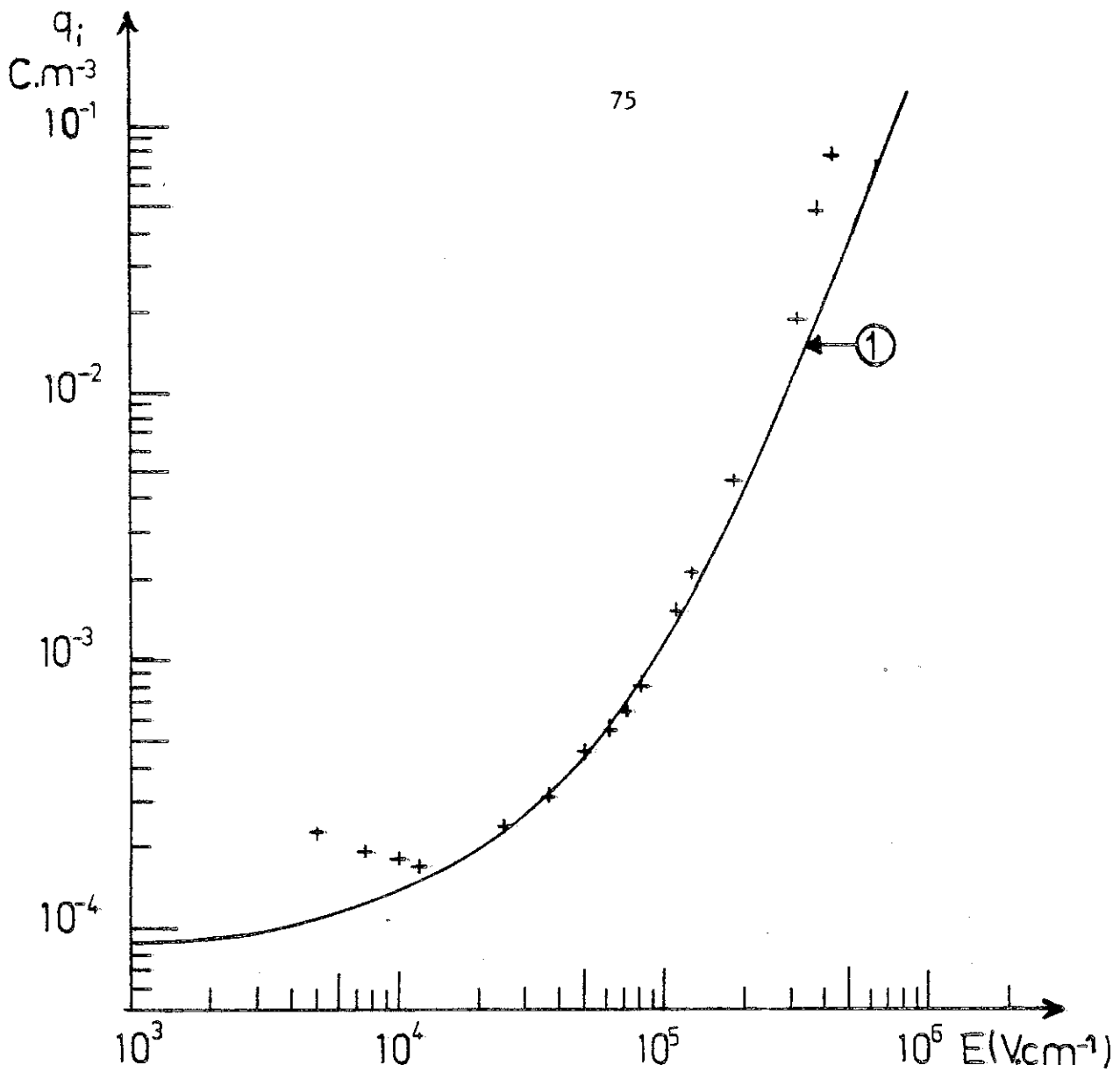


Figure 29 : Variation de la densité volumique de charge q_i à l'injecteur avec le champ appliqué.

Solution de cyclohexane + DAP $\rho = 1,6 \cdot 10^{13} \quad \Omega \text{ cm}$

$d = 0,65 \text{ mm.}$

Variation théorique : $Y(E)$ (courbe 1).

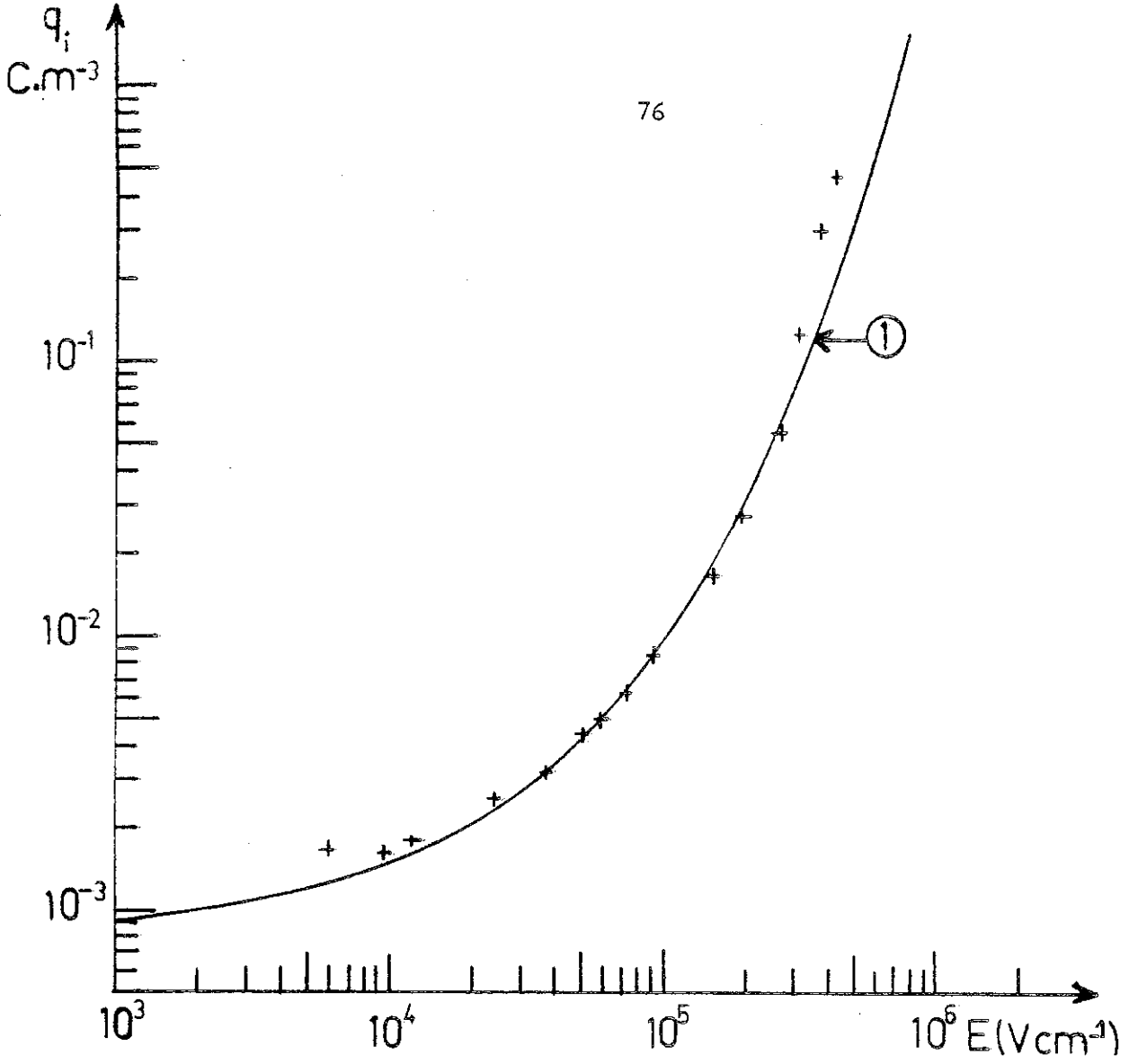


Figure 30 : Variation de la densité volumique de charge q_i à l'injec-
teur avec le champ appliqué.
Solution de cyclohexane + DAP $\rho = 5 \cdot 10^{13} \quad \Omega \text{ cm}$
 $d = 0,8 \text{ mm}$.
Variation théorique $Y(E)$ (courbe 1).

Sur les figures (27, 28, 29, 30), nous avons reporté pour chaque point expérimental (q_i, E_0) , les valeurs de \bar{E} correspondant. Ces courbes sans signification physique puisque c'est E_0 qui intervient dans la loi d'injection et non \bar{E} , nous permettent de montrer l'écart entre E_0 et \bar{E} , écart qui reste toujours très faible pour $V < V_c$.

D'autre part, pour un champ donné, la valeur de q_i est proportionnelle à la conductivité initiale de la solution (fig. 31), la proportionnalité de q_i avec la conductivité de la solution a été observée pour différentes solutions d'ionophores dans différents liquides non-polaires [4] ; les solutions de DAP dans le cyclohexane suivent la règle générale de l'injection : l'expression de q_i s'écrit :

$$q_i (E) = 7,05 \cdot 10^7 \sigma Y (E)$$

avec σ en $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ et q_i en $\text{C} \cdot \text{m}^{-3}$.

La valeur de la constante $A = 7,05 \times 10^7$ dans les solutions CH + DAP est supérieure à celle correspondant à CH + A.O.T. ($A = 2,4 \times 10^6$), et inférieure à celle correspondant à CH + TIAP ($A = 1,04 \times 10^8$).

III.3 REGIME STATIONNAIRE $V > V_c$.

Quand la tension appliquée V dépasse une valeur critique V_c , il y a mise en mouvement du liquide, dans ce cas, on ne peut plus calculer la valeur de q_i . En effet, la densité de courant s'écrit :

$$\bar{j} = K \bar{Q} \bar{E} + \overline{qW}$$

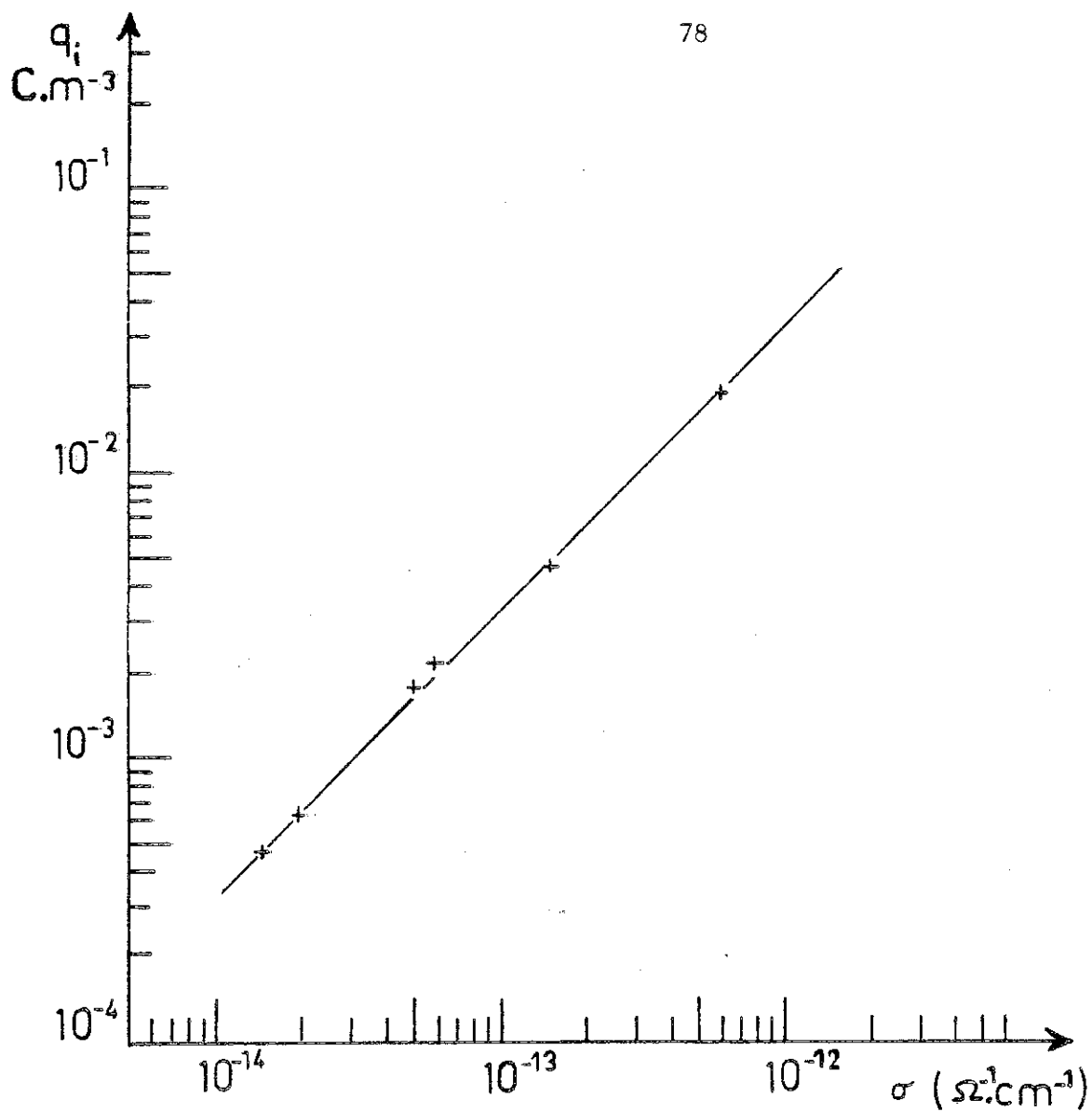


Figure 31 : Variation de la densité volumique de charges q_i avec la conductivité initiale σ de la solution pour un champ électrique $E = 50 \text{ KV/cm}$.

où \bar{j} , \bar{Q} , \bar{E} sont les valeurs moyennes de j , Q , E prises dans le plan x y parallèles aux électrodes, \overline{qw} étant la corrélation entre les fluctuations de charge et de la composante w de la vitesse du liquide de perpendiculairement aux électrodes.

Sur l'injecteur, à cause de l'effet de la viscosité, la vitesse du liquide s'annule donc $W = 0$ et l'expression de \bar{j} devient :

$$\bar{j} = K q_1 \bar{E}_0 \quad \text{avec } \bar{E}_0 \text{ le champ sur l'injecteur}$$

et pour calculer q_1 (\bar{E}_0) on a besoin de la valeur de \bar{E}_0 .

La valeur de \bar{E}_0 ne peut être estimée par des mesures par effet Kerr. On trace la distribution du champ entre les électrodes dans le volume où il y a mouvement du liquide ; on extrapole à $x = 0$ sur l'injecteur. La valeur obtenue ne correspond pas à \bar{E}_0 , car dans une couche proche de l'électrode, le mouvement du liquide contribue peu au transport de charges, la charge d'espace va y être plus élevée, et le champ réel sur l'électrode va être plus faible que la valeur déterminée précédemment.

III.3.1 Mesure de la répartition du champ électrique

Le cyclohexane est un solvant qui présente un effet électrooptique de Kerr très faible, la constante de Kerr de cyclohexane déduite de nos mesures est de l'ordre de $4,5 \cdot 10^{-9}$ u. e. s.

De plus, l'injection étudiée étant faible, (C_1 de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} pour $E < 200$ KV/cm), la distorsion du champ électrique est très faible et nous n'avons pu la mesurer qu'à des champs supérieurs à 250 KV/cm : pour ces valeurs du champ, la mo-

bilité des ions n'est plus la mobilité ionique, la distribution du champ électrique est certainement modifiée par le mouvement du liquide, comme cela a été vu dans les liquides polaires [28].

Nous appliquons un échelon de tension à la cellule et nous suivons la variation de l'intensité lumineuse I_L avec le temps. Un exemple de cette variation est schématisé sur la fig. 32 a où les courbes $I_L(t)$ sont relevées successivement en différents points entre les électrodes, dans une solution de $5 \cdot 10^{-3}$ M/l en DAP dans le cyclohexane pour des tensions appliquées de 30 KV et 40 KV et pour une distance interélectrode de 0,8 mm. On enregistre simultanément les courbes $J(t)$ (fig. 32 b).

Dans les premiers instants du transitoire $t \sim \frac{T}{10}$, le courant augmente très rapidement, le champ près de l'injecteur diminue, le champ près du collecteur augmente, puis ces valeurs du champ passe par un extremum et reviennent à des valeurs proches du champ moyen. Leurs variations ultérieures correspondent à ce que l'on attend d'une injection unipolaire avec une faible densité q_i de charges injectées ; le champ près de l'injecteur diminue progressivement pendant le temps de transit, le champ près du collecteur augmente, le courant augmente à peu près linéairement pendant le temps de transit des ions.

A partir des courbes $I_L(t)$, nous avons tracé la répartition du champ réduit $E(x) / \bar{E}$ entre les électrodes à différents instants (fig. 33), en excluant l'injection forte de courte durée.

(a)

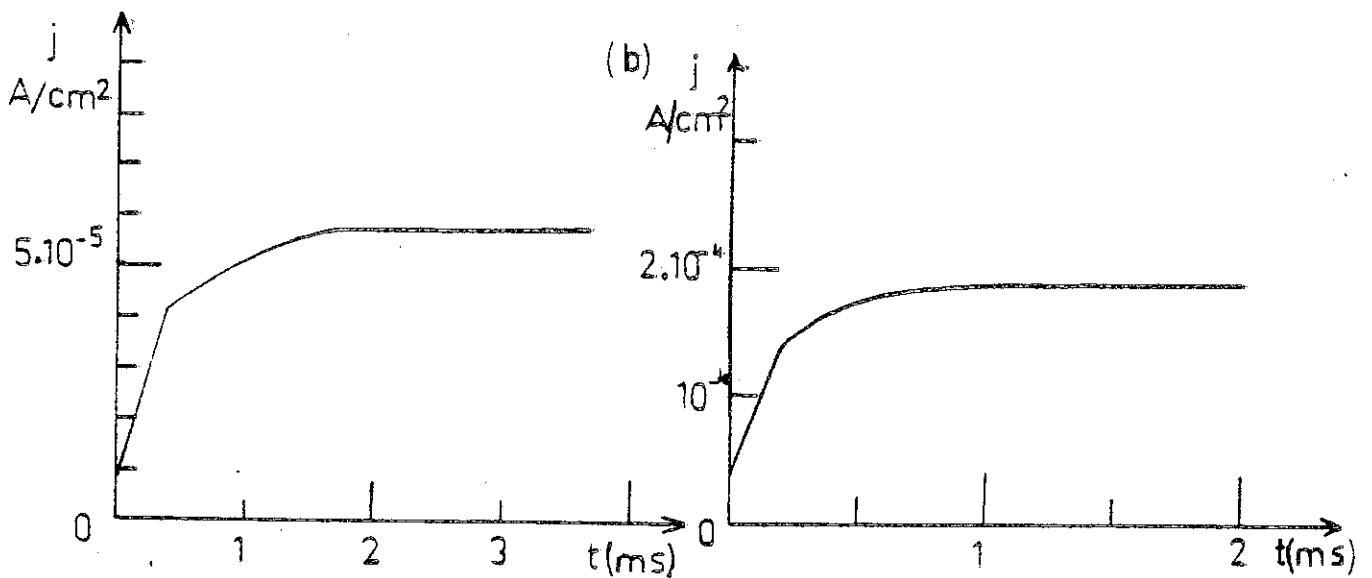
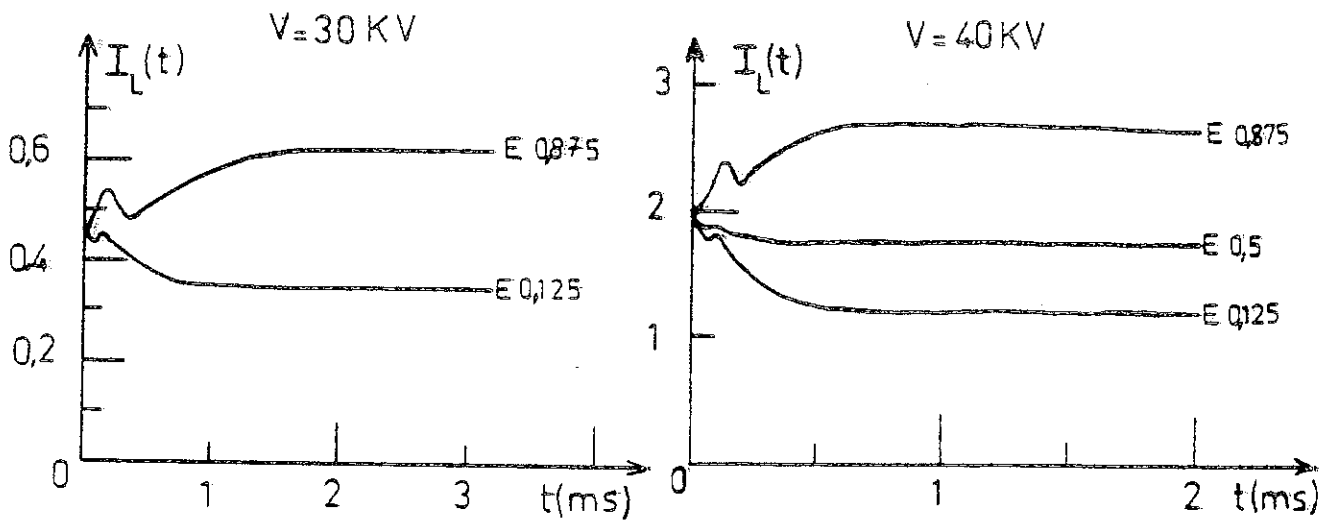


Figure 32 : a. Variation de l'intensité lumineuse avec le temps pour plusieurs côtes réduites entre les électrodes Solution de cyclohexane + $5 \cdot 10^{-3}$ M/l de DAP, les électrodes sont espacées de 0,8 mm et les tensions appliquées de 30 KV et 40 KV.

b. Variation de la densité de courant avec le temps enregistrée en même temps que $I_L(t)$.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que l'injection est unipolaire même aux champs élevés ; le champ ne diminue que sur une seule électrode. A la mise sous tension, on observe une injection de forte intensité mais de courte durée.

La mobilité des porteurs déduite de ces expériences est égale à la mobilité déterminée à partir de $j(t)$.

Sur la figure 34 ; correspondant à $V = 40$ KV ; $\bar{E} = 500$ KV/cm, on constate que la distorsion du champ en régime stationnaire est faible $\bar{E}_0 = 0,85$ V/d. Compte tenu de la précision moyenne des mesures de champ, on ne peut affirmer que le champ varie comme \sqrt{x} (cas du liquide immobile) ou en x (cas d'une agitation forte [28]).

III.3.2 Valeur du champ sur l'injecteur

Nous pouvons comparer dans les tableaux I et II la valeur E_K du champ électrique déterminée près de l'injecteur par effet Kerr au champ moyen $\bar{E} = V/d$. Nous y avons également reporté la valeur E_I du champ électrique sur l'injecteur calculé à partir de la courbe théorique $E_I(C_i)$; le paramètre C_i de l'injection étant obtenu par la relation $C_i = j/(\epsilon K V^2/d^3)$. La courbe théorique ayant été calculée pour un liquide au repos [26], la valeur calculée E_I n'est pas la valeur du champ sur l'injecteur, toutefois, il a été montré que E_I en est une borne inférieure.

Nous avons également reporté dans les tableaux I et II, la valeur du champ E_L sur l'injecteur obtenue en supposant que la densité de courant suit la même loi pour $V > V_c$ que pour $V < V_c$, c'est-à-dire $j = K q_i(E_L) E_L$ avec $q_i(E_L) = 7,05 \cdot 10^7 \sigma Y(E_L)$ (fig. 35).

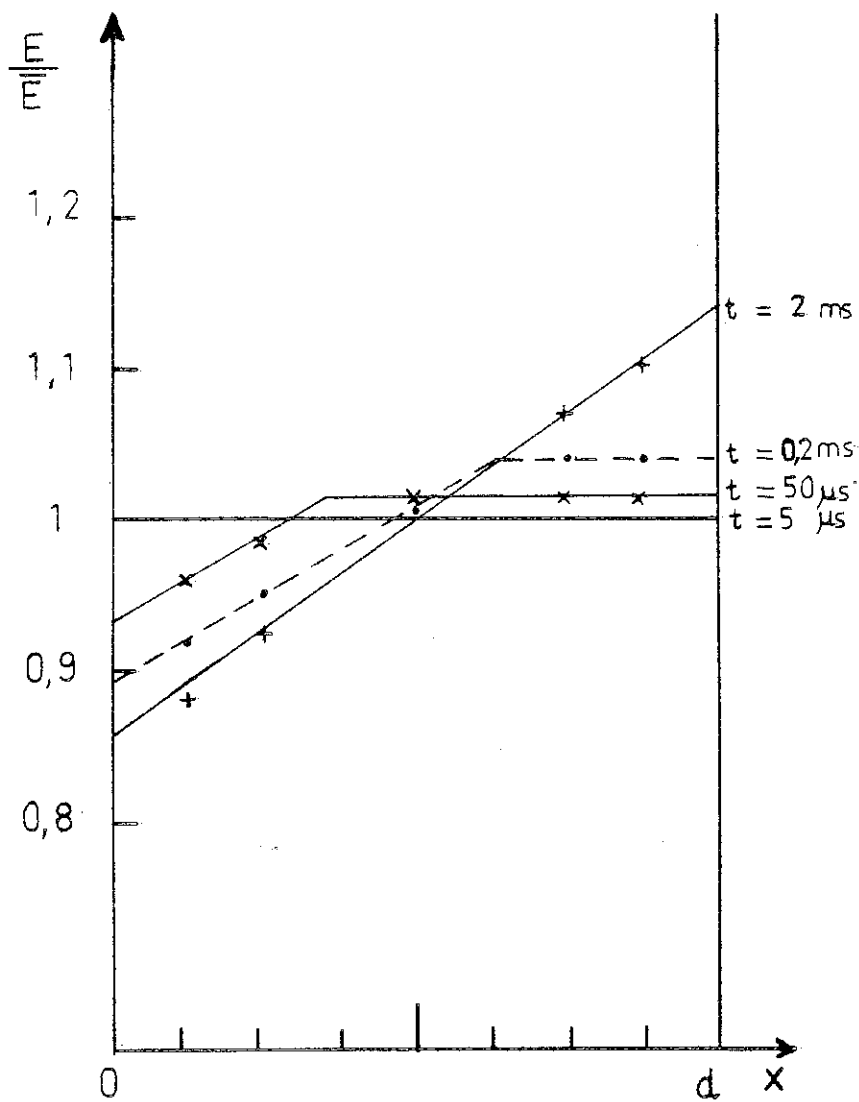


Figure 33 : Distribution du champ électrique réduit entre les électrodes à différents instants.

Solution de cyclohexane + DAP ($C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$) pour une tension appliquée de 40 KV et distance interélectrode $d = 0,8 \text{ mm}$ ($T_t = 0,55 \text{ ms}$).

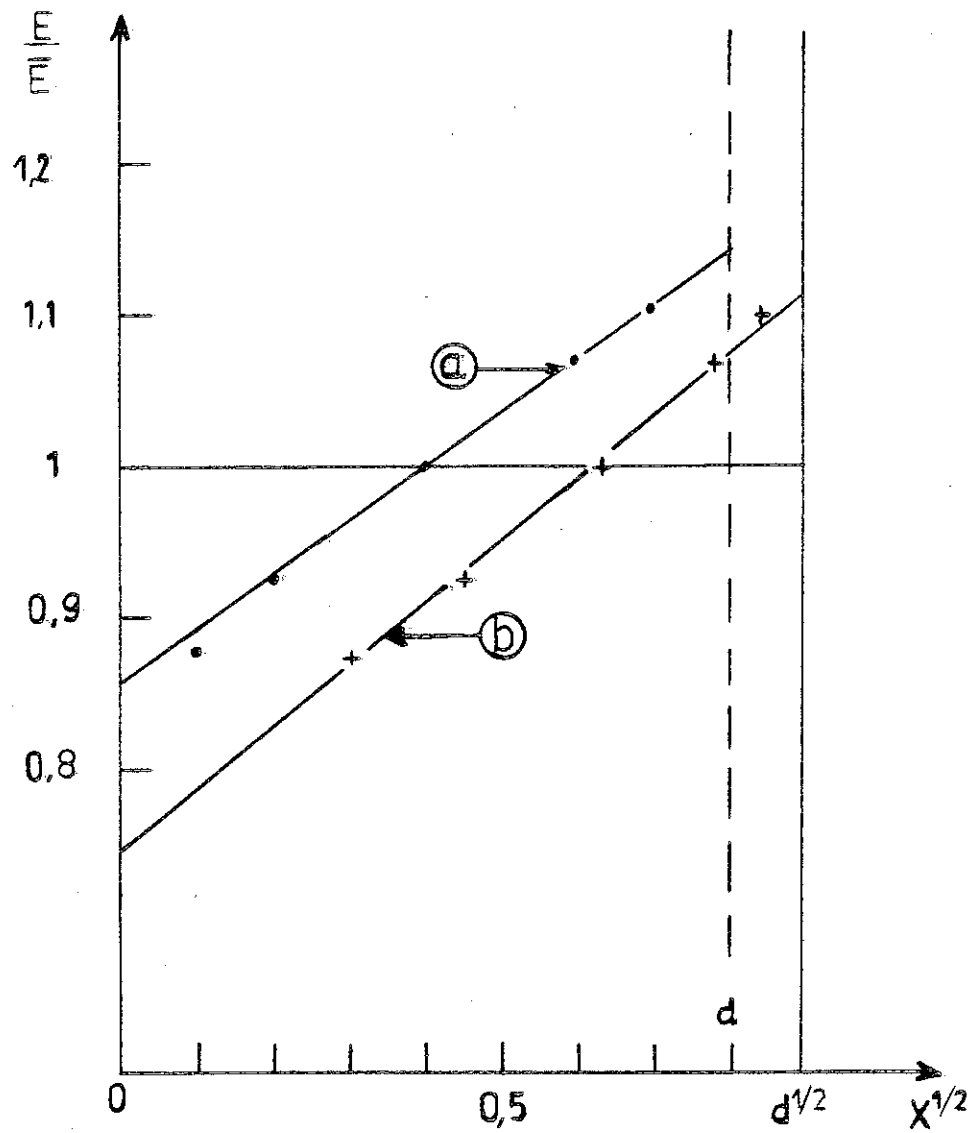


Figure 34 : Variation du champ électrique réduit E/E_0 stationnaire avec la distance de l'électrode injectrice (courbe a) avec la racine carrée de la distance à l'injecteur (courbe b).

Solution de cyclohexane + DAP ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$) pour une tension appliquée 40 KV et une distance entre les électrodes $d = 0,8 \text{ mm}$.

Tableau I

$$\rho = 1,8 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$$

$$d = 0,8 \text{ mm}$$

\bar{E} KV.cm ⁻¹	375	438	500
E_K	371	427	475
E_I	337	372	410
E_L	460	520	570

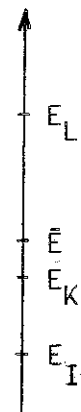
Tableau II

$$\rho = 6,5 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$$

$$d = 0,8 \text{ mm.}$$

\bar{E} KV.cm ⁻¹	310	365	410
E_K	305	356	385
E_I	282	305	315
E_L	320	430	500

Les estimations du champ sur l'injecteur E_0 se positionnent comme sur le schéma ci-contre. Le champ réel E_0 sur l'injecteur doit se situer entre E_K et E_I . E_K est une borne supérieure de E_0 car dans la couche de liquide restant immobile près de l'injecteur, la charge d'espace donc la pente de $E(x)$ est plus importante.



Les champs E_K et E_I se situent correctement par rapport à \bar{E} . Par contre, la valeur de E_L n'est pas acceptable ; le champ sur l'injecteur ne peut être, dans notre cas, supérieure à E_K et à plus forte raison à \bar{E} . L'hypothèse qui nous a permis de le calculer n'est donc pas valable ; la loi d'injection change aux champs élevés.

III.4 DISCUSSION

Des essais que nous avons effectués aux tensions supérieures à la tension critique V_c , nous pouvons dégager les faits suivants :

- La mesure du champ par effet Kerr montre que la conduction électrique des solutions de DAP est due à une injection unipolaire ; la conduction en volume, caractérisée par le nombre C_0 , est négligeable pour $V > V_c$.

- La densité de charges injectées est très importante d'abord (pendant un temps court devant le temps de transit), elle prend ensuite une valeur constante beaucoup plus faible à laquelle correspond la densité de courant stationnaire. L'injection forte met en mouvement le liquide, et nous mesurons une valeur apparente de la mobilité ionique.

L'expression théorique de la densité de charges injectées vérifiée pour $V < V_c$, conduit à des valeurs de la densité de courant bien inférieure à celle mesurée. On peut le constater sur la figure 35, sur laquelle nous avons reporté l'expression théorique de la densité de courant et les valeurs expérimentales associées au champ E_K mesuré par effet Kerr. La valeur de E_K étant la valeur par excès du champ sur l'injecteur, les écarts entre courbes théorique et expérimentale sont minorés.

Comment expliquer qu'aux champs élevés ($E > 200$ KV/cm) la loi d'injection soit modifiée ? Il est difficile de fournir une réponse à cette question car des faits importants, comme la nature exacte des réactions se produisant à l'électrode, restent encore à déterminer. Nos résultats expérimentaux pour $V < V_c$ sont en accord avec la formulation générale suivante : le flux d'ions extraits de l'interface par le champ appliqué est très faible par rapport à celui d'ions créés et déchargés ou recombinaison ; le courant est contrôlé par la recombinaison (la constante de vitesse k_r de recombinaison est grande devant la constante de vitesse d'extraction k_{ex}). La croissance rapide du courant avec le champ résulte de la variation de k_{ex} alors que les autres constantes de vitesse sont peu influencées pour des champs de l'ordre de 200 à 300 KV/cm.

Ces phénomènes se déroulent dans une couche d'épaisseur inférieure à $30-40 \text{ \AA}$ près du métal, on voit mal comment le mouvement du liquide pourrait modifier la loi d'injection. Aussi nous proposons l'interprétation suivante : aux champs élevés, le mécanisme de formation des ions dans cette couche est progressivement remplacé par un autre mécanisme ; les constantes de vitesse de formation k_f et de décharge k_r des ions sont donc modifiées, alors que la constante de vitesse d'extraction qui ne dépend que du champ reste inchangée.

La densité de courant qui peut formellement s'écrire :

$$j = k_{ex} \frac{k_f}{k_r} n_c e \exp(E x_A / U),$$
 devrait donc varier comme $Y(E)$ mais le terme $\frac{k_f}{k_r}$ qui dépend peu du champ aux valeurs considérées prendrait une valeur plus élevée.

La mise en mouvement, déclenchée par l'injection transitoire forte se produirait approximativement aux mêmes valeurs du champ et contribuerait à augmenter la valeur du champ sur l'injecteur et donc du courant injecté.

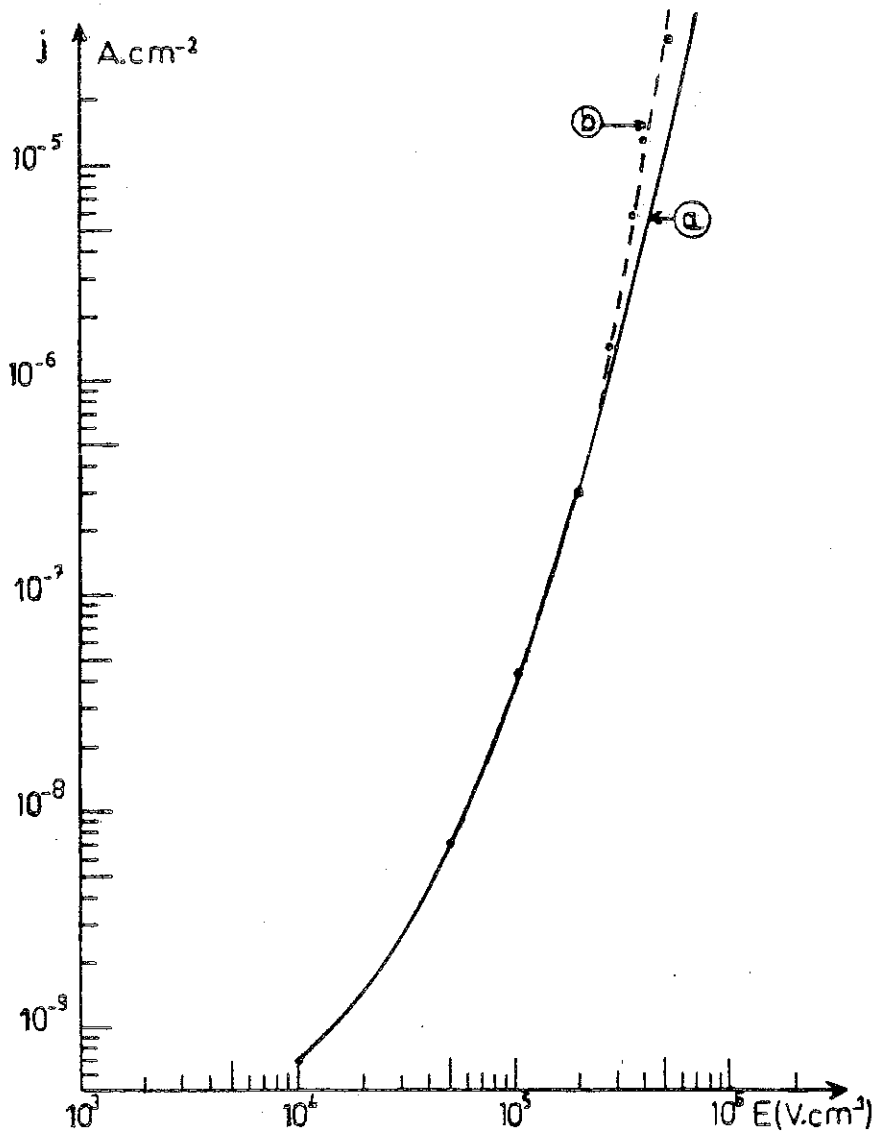


Figure 35 : Variation de la densité de courant d'injection avec le champ électrique.

Courbe a : l'expression théorique.

Courbe b : valeurs expérimentales.

Solution de cyclohexane + DAP : $C = 10^{-3}$ M/l

Distance interélectrode $d = 0,8$ mm.

III.5 CONCLUSION

La conduction électrique des solutions de propionate de dodécylamine (DAP) dans le cyclohexane est due à une injection unipolaire d'ions négatifs de mobilité ionique $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Le courant de conduction en volume est négligeable devant le courant d'injection dès que $E > 20 \text{ KV/cm}$. Le rayon de Stokes ($r \sim 8 \text{ \AA}$) calculé à partir de la mobilité correspond à la taille d'un agrégat de petite taille, en accord avec d'autres études de ce surfactant [41].

Il y a mise en mouvement du liquide à une tension critique V_c .

Aux tensions inférieures à V_c , on note un accord satisfaisant des variations de q_i avec la loi théorique obtenue en supposant que la constante de vitesse d'extraction des ions hors de la zone de force-image est nettement inférieure à la constante de vitesse de recombinaison ou de décharge des ions ; q_i suit la loi de variation suivante :

$$q_i (E) = 7,05 \cdot 10^7 \sigma Y (E).$$

Les valeurs de q_i sont, à champ et conductivité égale, inférieures à celles trouvées pour le TIAP, mais bien supérieures à celles trouvées pour l'A.O.T.

Aux tensions supérieures à V_c , la conduction reste due à une injection unipolaire, mais les variations de q_i sont plus fortes que celles prévues par la théorie. L'hypothèse proposée est qu'une autre réaction avec une autre constante de vitesse de formation d'ions beaucoup plus grande prend place progressivement à l'électrode.

Chapitre IV

L'AEROSOL-OT ET LE DAP,

DEUX SURFACTANTS IONIQUES

ET DEUX TYPES DE CONDUCTION ELECTRIQUE

A la suite de notre étude, nous disposons maintenant d'information sur la conduction électrique de différentes solutions dans le cyclohexane.

Dans les solutions de TIAP, A. DENAT a observé une injection unipolaire et la contribution de la conduction en volume au courant total est négligeable.

Dans les solutions de DAP, nous avons observé également une injection unipolaire très largement prédominante.

Une injection unipolaire a été aussi observée dans les solutions de différents électrolytes de type ionophore ($T_i A Cl O_4$, T B A P) dans différents liquides (hexane, n-décane, benzène, mélange hexane-diphenylether).

Par contre, dans les solutions d'Aérosol-OT, le courant de conduction résulte de la création d'ions dans le volume du liquide par dissociation d'espèces neutres. Il n'y a pas injection d'ions par les électrodes, si ce n'est qu'aux très faibles distances inter-électrodes pour lesquelles nous avons émis l'hypothèse d'une injection faible pour expliquer les écarts à la théorie de la conduction en volume.

L'Aérosol-OT semble donc faire exception. Comment expliquer ce comportement particulier ? Pourquoi n'y a-t-il pas création de charges à l'interface métal-solution d'Aérosol-OT ?

Dans les solutions de TIAP dans le cyclohexane, la densité de charge injectée q_i suit la relation :

$$q_i(E) = A \sigma Y(E) \quad \text{avec } A = \text{constante}$$

$$\text{et } A = q_A \exp\left(-\frac{x_B}{x_A}\right)$$

Ce fait expérimental implique que la concentration q_A des porteurs dans le puits de potentiel à la distance x_A de l'électrode est indépendante du champ appliqué, ou encore que toutes les réactions précédant l'étape d'extraction sont rapides devant celle-ci. De plus, l'injection se produit sans retard appréciable après la mise sous tension, avec une densité volumique q_i constante, nous pouvons penser que la densité volumique de porteurs q_A est la densité existant dans cette couche à l'équilibre sans champ appliqué :

$$(q_A) \text{ équil thermo} = (q_A) \text{ stat.}$$

$$\text{soit } (q_A) \text{ stat} = q_B \exp\left(\frac{x_B}{x_A} - 1\right) \quad [48]$$

$$\text{d'où } q_i = 2 q_0 \operatorname{sh}\left(\frac{\zeta}{U}\right) \times \frac{Y(E)}{\exp(1)} \quad (1)$$

Il y a donc une relation directe entre le potentiel ζ mesuré à l'équilibre et la valeur de q_i . Ceci est bien vérifié en comparant les valeurs expérimentales du potentiel zéta déduites de mesures de microélectrophorèse à celles calculées à partir de l'expression (1). De plus, il a été vérifié que les ions injectés ont le même signe que la charge d'espace dans la double couche.

Les solutions de DAP dans le cyclohexane vérifient aux champs moyens, le même modèle.

Dans le cas des solutions d'Aérosol-OT dans le cyclohexane, q_i déduite des écarts présentés à la théorie par les courbes courant champ aux faibles distances interélectrodes est également proportionnelle à σ et $Y(E)$. Mais cette injection est relativement faible, et aux distances de l'ordre du mm, on ne détecte que la

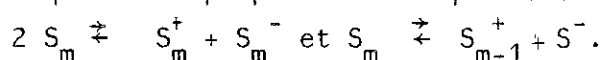
conduction en volume (négligeable dans les solutions de TIAP et de DAP). En plus, la valeur de ζ déduite de (1) est environ : 0,04 kT/e alors que la valeur expérimentale est 3 kT/e. Donc, dans l'A.O.T. nous ne pouvons plus écrire la relation :

$$(q_A)_{\text{sat.}} = (q_A)_{\text{équil. th.}}$$

Ceci signifie que les réactions précédant l'étape d'extraction du puits de potentiel ne sont pas rapides devant elle.

Cette conclusion est étayée par nos connaissances de l'association en solution de ces différents électrolytes ; cette association présente des caractéristiques différentes comme l'indique la figure 36 donnant la conductibilité équivalente $\Lambda = \frac{\sigma}{c} 10^3$, de l'Aérosol-OT et de DAP en fonction de la concentration en électrolyte.

Pour les solutions d'A.O.T. (fig. 36 a), à une concentration $c < 5 \cdot 10^{-4}$ M/l il existe dans la solution un équilibre décrit par $mS \rightleftharpoons S_m$ (S_m est un agrégat de m molécules de S avec $m = 3$ à 6), auquel se superposent les équilibres de type :



A une concentration $c > 5 \cdot 10^{-4}$ M/l, l'équilibre $n S_m \rightleftharpoons S_{mn}$ ($nm = 10$ à 30) intervient et les porteurs ioniques seront les agrégats eux-mêmes (par exemple S_{mn}^- et S_{mn}^+).

Pour les solutions de DAP (fig. 36 b), à une concentration $c < 5 \cdot 10^{-3}$ M/l il existe une association décrite par l'équilibre ions, paires d'ions, triples ions. Pour une concentration : $c > 5 \cdot 10^{-3}$ M/l, une association ionique $2 S_n \rightleftharpoons S_n^+ + S_n^-$ (avec n de l'ordre de 6) existe.

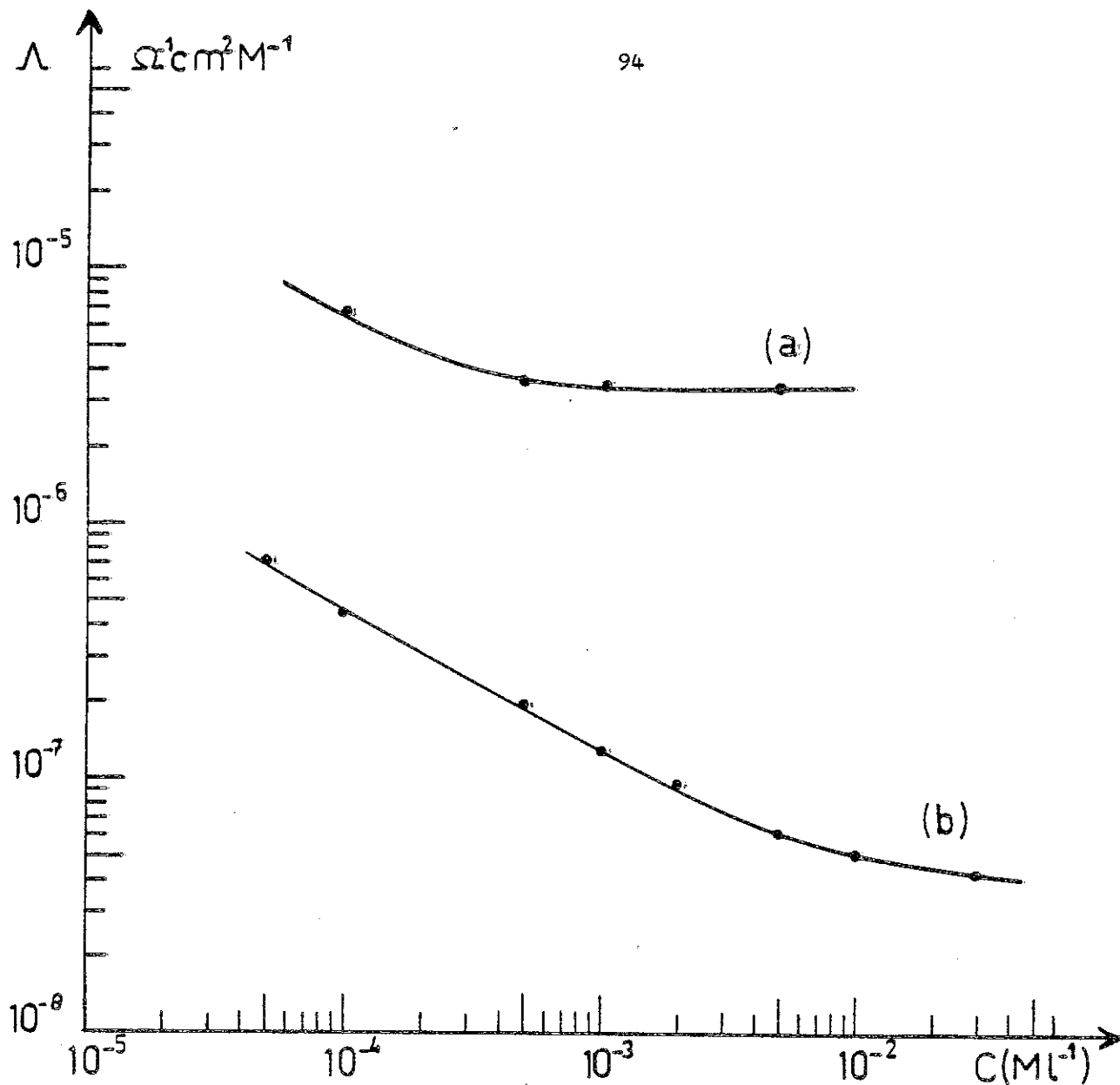


Figure 36 : Conductivité équivalente des solutions de DAP (courbe a) et d'Aérosol-OT (courbe b) dans le cyclohexane, en fonction de la concentration en électrolyte.

A partir de ces considérations, on peut qualitativement expliquer le comportement particulier de l'A.O.T., les molécules d'A.O.T. (S) en solution dans le cyclohexane, sont incluses dans des agrégats S_m , ce qui n'est pas le cas pour le DAP et le TIAP, et les porteurs sont ces agrégats chargés. Les réactions de formation et décharge des ions seront nécessairement précédées d'une réaction de type : $S_m \rightleftharpoons S_{m-1} + S$; la cinétique de ces réactions interviendra dans la cinétique de l'ensemble.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'étude de la conduction électrique des solutions de surfactants ioniques, l'Aérosol-OT et le propionate de dodecylamine nous a permis de mettre en évidence le comportement électrique très différent de ces solutions.

Dans le cas des solutions d'Aérosol-OT, nous avons retrouvé le résultat de DENAT : la conduction électrique est assurée par des ions créés dans le volume du liquide par dissociation d'espèces neutres. Toutefois, aux faibles distances, entre les électrodes ($d \leq 0,2$ mm), le courant de saturation prend des valeurs trop élevées ; nous avons attribué les écarts à la théorie à une injection d'ions, la densité volumique des charges injectées suit la relation $q_i = 2,4 \cdot 10^6 \sigma Y(E)$.

Il faut noter qu'aux champs élevés ($E \geq 60$ KV/cm) et quelle que soit la distance entre les électrodes, le courant de saturation varie avec le champ moins vite que la fonction $F(b)$. Nous avons montré théoriquement que les variations $j(E)$ de la densité de courant correspondant à une conduction en volume avec dissociation et recombinaison d'espèces neutres, doivent comprendre trois parties : une partie de conduction ohmique, puis de conduction à saturation ($j \propto F(b)$) puis à nouveau ohmique ($j \propto \sqrt{F(b)}$). Mais le retour à une conduction ohmique se ferait pour les solutions que nous avons étudiées, à des champs supérieurs à 500 KV/cm.

Nous avons étudié les variations du courant de conduction initial en fonction du champ électrique, de la distance entre les électrodes, de la concentration en Aérosol-OT ; DENAT avait noté des écarts importants à la loi d'ohm. Qualitativement, ces écarts peuvent s'interpréter par l'injection des couches chargées préexis-

tant à la mise sous tension. Mais la valeur de la densité superficielle de charges supposée injectée et sa variation avec le champ électrique ne correspondent pas du tout à ce que la représentation usuelle de la double couche dans un liquide non-polaire laisse présager.

Dans le cas des solutions de DAP, nous avons montré que l'injection unipolaire d'ions prédomine largement la conduction en volume même pour des champs faibles ($E > 20$ KV/cm). L'étude des courants transitoires associée à la mesure de la répartition transitoire du champ dans le liquide, nous a permis de déterminer que ces ions sont négatifs, de mobilité $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La densité volumique q_i d'ions injectés suit le même type de loi que celle trouvée par A. DENAT dans les solutions de cyclohexane + TIAP, la densité de courant d'injection est proportionnelle à la constante de vitesse de passage des ions par-dessus la barrière de potentiel de force-image. A conductivité et champ égal : q_i (TIAP)/ q_i (DAP) = 1,5.

Aux champs élevés, alors que l'injection reste unipolaire, il y a mouvement du liquide et transport convectif des ions. q_i (E) varie beaucoup plus vite que Y (E) ; nous avons supposé qu'une réaction de formation d'ions avec une constante de vitesse plus grande prenait place sur la cathode.

Dans les solutions de surfactants ioniques la conduction peut être de type en volume ou du type par injection. Les ionophores tels que le TIAP donnant aussi lieu à des injections régies par la même loi, on peut s'étonner que l'A.O.T. se distingue des autres composés. Qualitativement, on peut attribuer cette "spécificité" de l'A.O.T. à ses propriétés surfactantes et à son agrégation forte en solution qui se traduit par la taille de son porteur de charge (14 Å au lieu de 8 Å pour le DAP, 4 à 6 Å pour le TIAP).

ANNEXE I

Principales caractéristiques physico-chimiques

du liquide et des sels utilisés

I.1 Le cyclohexane

Il est utilisé comme solvant, ses caractéristiques sont :

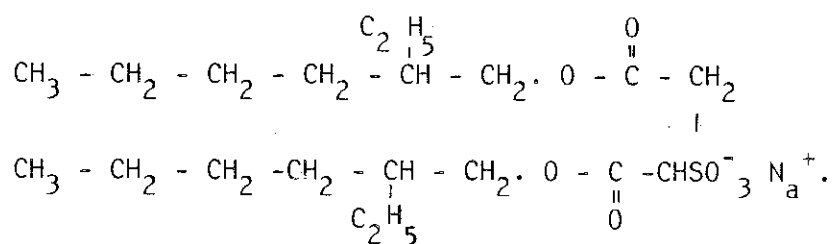
- Cyclohexane s'écrit en abréviation :	CH	
- Formule chimique :	$C_6 H_{12}$	
- Densité volumique :	780 Kg. m^{-3}	
- Température de fusion :	$6,5^\circ\text{C.}$	
- Température d'ébullition :	$81,4^\circ\text{C.}$	
- Permittivité relative :	2,023	
- Viscosité cinématique à 20°C :	9,9 millistokes	
- Solubilité	TIAP	$7,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ml}^{-1}$
	eau	$3 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$
	AOT	$> 1 \text{ mole l}^{-1}$
	DAP	$> 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole l}^{-1}$
- mobilité ionique des anions et des cations	CH pur	$1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	du TIAP	$1,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	de l'A.O.T.	$5,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	de DAP	$10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Le cyclohexane est d'origine Merck, il est de pureté spectroscopique.

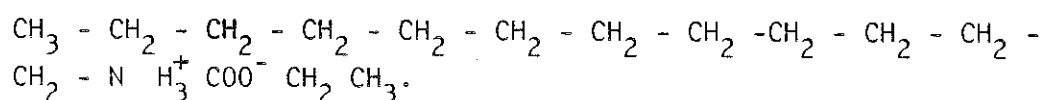
I.2 Les surfactants

Nous avons dissout dans le cyclohexane des surfactants ioniques. Ils sont très solubles en milieu hydrocarbure. Ce sont des composés formés de molécules amphiphiles, la partie ionique de la molécule est hydrophile, la partie hydrocarbonée est lipophile. Ils sont utilisés en très faible quantité dans les hydrocarbures et les produits pétroliers pour obtenir une solution de résistivité réduite (10^{10} à 10^{12} Ω cm) ce qui diminue le temps de relaxation des charges électriques formés lors de l'écoulement de l'hydrocarbure dans les tubes ou des filtres et donc les risques d'incendie ou l'explosion. Nous avons utilisé :

- Le DI-2 éthylhexyl sulfosuccinate de sodium : Aérosol-OT ou A.O.T. de formule développée.



- Le propionate de dodecylamine : DAP de formule développée



ANNEXE II

Techniques expérimentales

II.1 DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS

Les valeurs de conductivité des solutions sont mesurées avec le pont GENERAL RADIO 1621, qui permet de faire des mesures en basse tension et dans la zone de fréquence (10 Hz à 100 KHz) .

Le pont fournit les valeurs de la conductance et de la capacité de la cellule d'étude, par des mesures à différentes fréquences on s'assure que G et C sont bien constantes. On en déduit :

$$\sigma = G \epsilon / C.$$

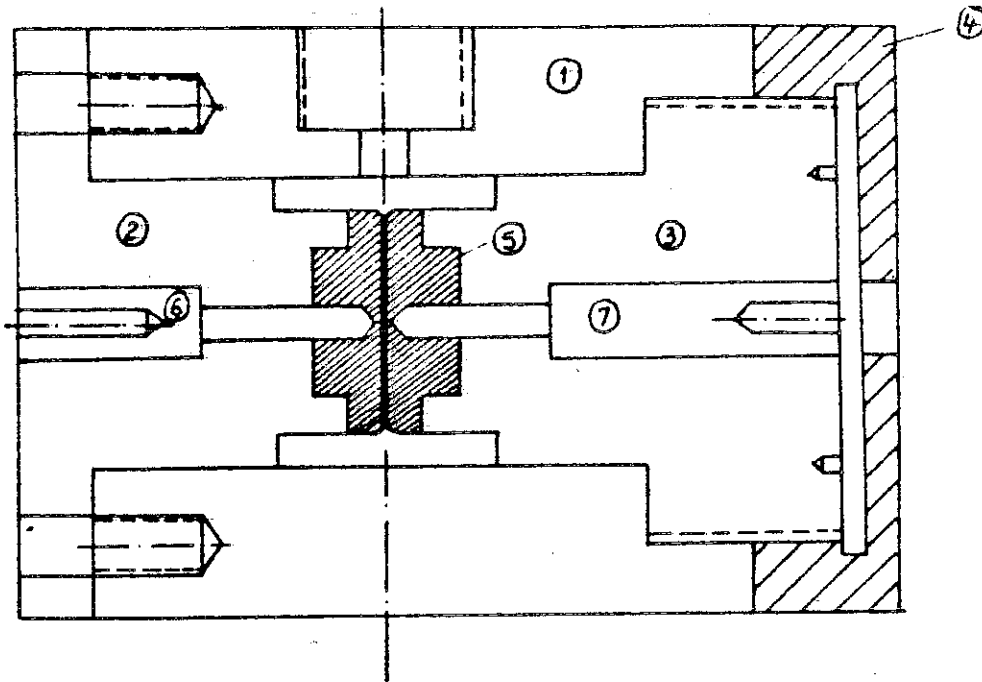


Figure 37 : Schéma de la cellule à pression atmosphérique :

- (1). Corps en téflon,
- (2). Support fixe,
- (3). Support mobile,
- (4). Ecran de blocage,
- (5). Electrodes en acier,
- (6) et (7). Amenées de tension sur les électrodes en laiton.

II.2 ETUDE SOUS CHAMP ELECTRIQUE

II.2.1 Cellules de mesure

1.1. Cellule à pression atmosphérique

Elle est constituée (fig. 37) d'un corps en téflon et deux électrodes planes et parallèles en acier inoxydable : ($S = 7 \text{ cm}^2$). L'écartement est ajusté à l'aide de cales en téflon.

Cette cellule est utilisée pour l'étude de la conduction électrique des solutions de cyclohexane + A.O.T. Elle est thermostatée à 25°C , ce qui permet d'éviter les fluctuations de la distance interélectrode surtout à $d < 0,3 \text{ mm}$.

1.2 Cellule sous pression

Elle est constituée (fig. 38) de deux électrodes (1) planes et parallèles en acier inoxydable maintenues dans un support en téflon (2). L'écartement peut varier de 0,6 à 1,4 mm. Les amenées de tension (3) se font à travers le corps extérieur (4) de la cellule qui est en acier inoxydable, le corps sert aussi de blindage. Deux hublots en verre non biréfringent de 1 cm d'épaisseur permettent la mise en oeuvre de l'effet électro-optique de Kerr.

Cette cellule peut travailler sous pression hydrostatique jusqu'à 100 bars ; cette pression est appliquée sur le liquide à l'aide d'un piston (5).

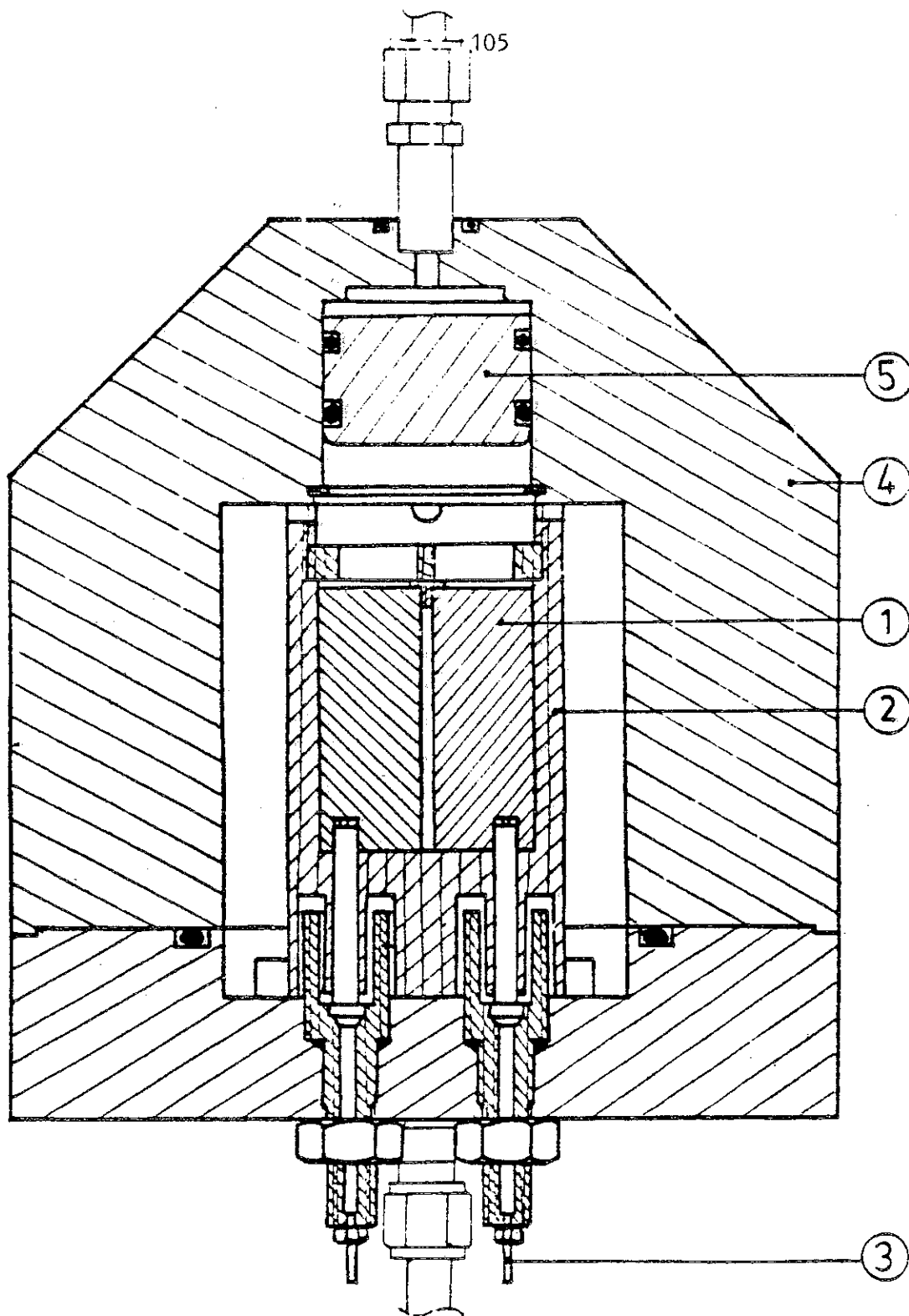


Figure 38 : Schéma de la cellule sous pression
 (1). Electrodes en acier inoxydable
 (2). Corps en téflon
 (3). Amenées de tension sur les électrodes
 (4). Corps extérieur de la cellule en acier inoxydable
 (5). Piston.

L'application d'une pression hydrostatique sur un liquide augmente d'une manière importante son champ de claquage [51] [52]. Nous avons ainsi pu étudier les solutions de CH + DAP sur un grand domaine de champs électriques (100 à 5×10^5 V/cm).

II.2.2 Montages expérimentaux

2.1 Réponse à un échelon de tension

Le montage électrique décrit sur la figure 39 permet de déterminer l'évolution du courant électrique qui passe dans la solution en fonction du temps.

Nous avons utilisé deux générateurs d'échelons de tension de 10 KV maximum et 40 KV maximum suivant les essais. L'échelon de tension est appliqué à la cellule et la tension apparaissant aux bornes de la résistance R, en série avec la cellule, est enregistrée à l'oscilloscope. Le temps de réponse de l'ensemble générateur-cellule-tiroir de l'oscilloscope est environ 100 μ s. Ce retard est dû en grande partie à la saturation des diodes au moment de la charge des capacités ; ces diodes servent à protéger le tiroir amplificateur de l'oscilloscope.

2.2 Effet électrooptique de Kerr

Le montage optique décrit sur la figure 40 utilise comme source lumineuse un laser ("L") hélium-néon, délivrant un faisceau de lumière monochromatique. ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) polarisé linéairement et dont le plan de polarisation font un angle de 45° avec la direction moyenne du champ électrique. Les polariseurs sont des Nichols ; l'analyseur est croisé avec la direction de polarisation de la lumière incidente.

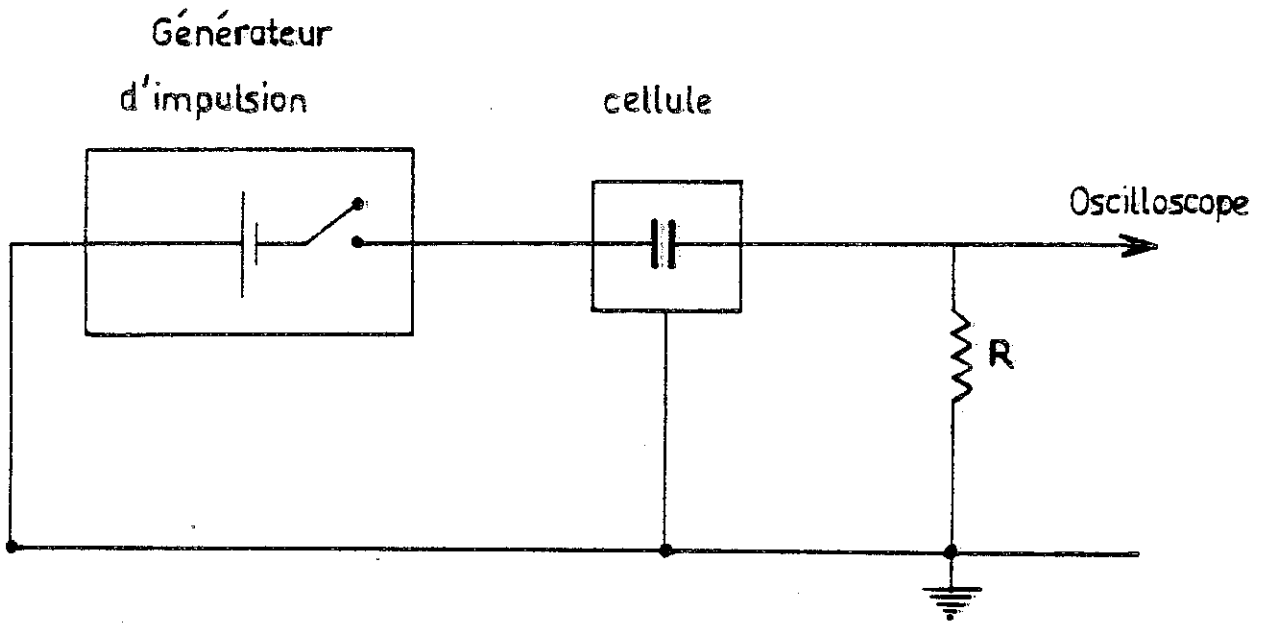


Figure 39 : Schéma de principe du montage électrique.

Les lentilles (L_1) et (L_2) sont convergentes, ; la première de distance focale 20 cm, elle fait converger la lumière au centre de la cellule, la deuxième est de distance focale ; $f = 12$ cm, elle concentre le faisceau lumineux sur une photodiode, la variation de l'intensité lumineuse I_L est enregistrée à l'oscilloscope. Le départ de l'enregistrement est synchronisé avec celui de l'échelon de tension.

Pour un échelon de tension, on obtient les variations avec le temps du courant électrique qui traverse la cellule et de l'intensité lumineuse $I_L(t)$ pour plusieurs points entre les électrodes. Dans le cas où la cellule est placée entre polariseurs dont les directions de polarisation à l'entrée et à la sortie sont croisées et à 45° de la direction du champ, l'intensité lumineuse sortant du système optique est maximale et reliée au champ électrique en un point entre les électrodes par :

$$I_L = I_L^0 \sin^2(\pi B l E^2) \quad .$$

avec I_L^0 est l'intensité maximale fournie par la source

B est la constante de Kerr

l est la longueur du trajet optique soumis au champ électrique.

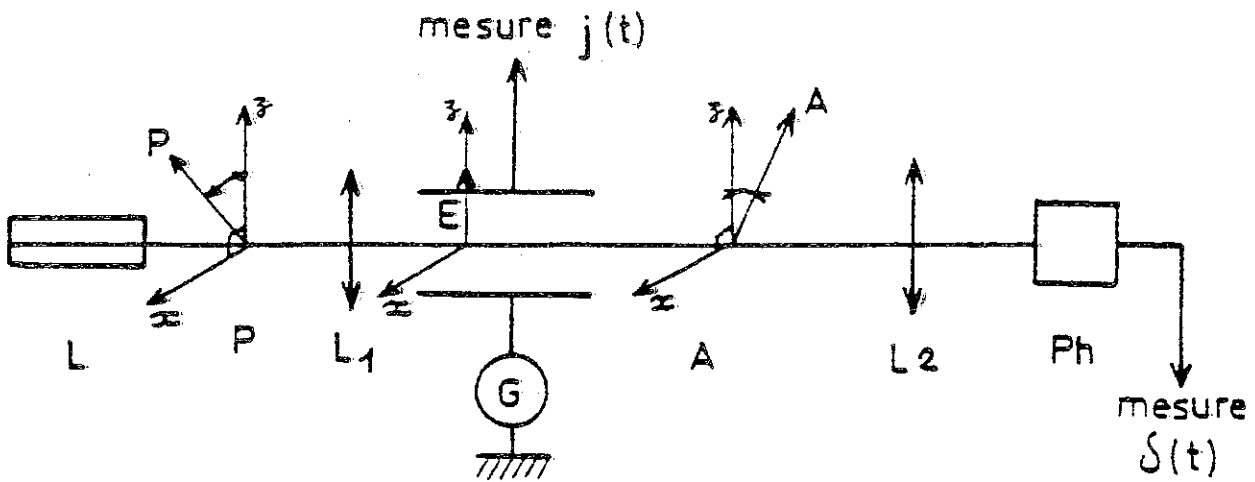


Figure 40 : Schéma de principe du montage électrooptique de Kerr

L : laser

P : Polariseur

L₁, L₂ : lentilles

Ph : photodiode

A : Analyseur

G : générateur d'échelons de tension.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. NACKAERTS, M. DE MAEYER, L. HELLEMANS
J. of Electrostatics, 7, 169, (1979).
- [2] E. O. FORSTER
J. Chem. phys. 37, 1021, (1962).
- [3] N. J. FELICI, B. GOSSE, J. P. GOSSE
Rev., Gen., élect., 85, 11, (1976).
- [4] A. DENAT
Etude de la conduction électrique dans les solvants non-polaires.
Thèse de Doctorat-ès-sciences. Grenoble, (1982).
- [5] N. BJERRUM
Kgl. Danske Vid. Selskab. Math. - fys médd, 7, 9, (1926).
- [6] A. DENAT, B. GOSSE, J. P. GOSSE
Rev. Phys. appl., 16,673, (1981).
- [7] J. J. THOMSON, G. P. THOMSON
Conduction of Electricity through gases, Cambridge.
Univ. Press, (1928).
- [8] G. BRIERE, F. GASPARD
J. Chim. Phys., 64 (6), 1071, (1967).
- [9] M. SILVER
J. chem. phys., 42, 1011, (1965).

- [10] P. LANGEVIN
Ann. chim. phys., 28, 433, (1903).
- [11] L. ONSAGER
J. chem. phys., 2, 599, (1934).
- [12] I. NAKAMURA, J. P. GOSSE
Communication personnelle.
- [13] R. TOBAZEON
Etude des phénomènes d'interface en contact d'un liquide isolant et d'un solide.
Thèse de Doctorat-ès-Sciences. Grenoble (1973).
- [14] J. O. M. BOCRIS, A. K. N. REDDY
Modern electrochemistry, vol 2, Plenum Press.
N. Y. (1970).
- [15] A. SAAD
Phénomènes liés à la présence de la double couche électrique aux interfaces solide-liquide des isolations imprégnées.
Thèse de Docteur-Ingénieur. Grenoble (1982).
- [16] D. F. BLOSSEY
Phys. Rev. B, 9 (12), 5183, (1974).
- [17] L. ONSAGER
Phys. Rev., 54, 554, (1938).
- [18] JAHNKE, EMDE LÖSCH
Tables of high Functions, B. G. Tenbner verlage, Stuttgart (1966).

- [19] K. P. CHARLE, F. WILLIG
Chem. Phys., Letters, 57, (2), 253, (1978).
- [20] N. J. FELICI, J. P. GOSSE
Rev. Phys. appl., 14, 629 (1979).
- [21] N. J. FELICI
C.R.A.S., 292, 153 (1981).
- [22] A. MANY, G. RAKAVY
Phys. Rev., 126, 1989, (1962).
- [23] J. P. GOSSE
Conduction du nitrobenzène en haute tension : injections d'ions et phénomènes électrohydrodynamique.
Thèse de Doctorat-ès-Sciences. Grenoble (1969).
- [24] J. C. LACROIX, P. ATTEN, E. J. HOPFINGER
J. Fluid. Mech., 69, 3, 539, (1975).
- [25] A. DENAT, B. GOSSE and J. P. GOSSE
J. of Electrostatics, 7, 205-225, (1979).
- [26] P. ATTEN, J. P. GOSSE
J. Chem. phys., 51, 2804, (1969).
- [27] R. TOBAZEON
Actes du Colloque Interne n° 179 du C.N.R.S.
"Phénomène de conduction dans les liquides isolants".
Grenoble (1968).
- [28] J. C. LACROIX
Instabilités hydrodynamiques et électroconvection lors d'injections d'ions dans les liquides isolants isotropes.
Thèse de Doctorat-ès-Sciences. Grenoble (1976).

- [29] G. A. OSTROUMOV
J. Tech. phys., U.S.S.R, 24, 1915, (1954).
- [30] N. J. FELICI
Rev. Gen. Elec., 78, 717, (1969).
- [31] P. ATTEN, R. MOREAU
J. Mécan, 11, 471-520, (1972).
- [32] J. C. FELLIPINI, J. C. LACROIX, R. TOBAZEON
C.R.A.S.P., 271, série B, 73, (1970).
- [33] P. ATTEN, J. C. LACROIX
J. Mécan, 18, 469-510, (1979).
- [34] P. ATTEN
J. Mécan, 14, 461, (1975).
- [35] L. MAGID
Solution of surfactants, vol. 2, p 427.
Edited by K. L. MITTAL, Plenum Press, N. Y. London, (1979).
- [36] E. T. ADAMS, F. YUN-FATLO, B. M. ESCOTT, E. J. FRENGLER,
R. D. LAREN and P. W. SMITH
J. Phys. Chem., 79-2609, (1975).
- [37] O. LEVY, G. MARCOVITES and As. KERTES
J. Phys. Chem., 75, 512, (1971).
- [38] R. M. FUOSS, Ch. A. KRAUS
J. Am. Chem. Soc., 55, 21, 476, 1019, 2387, (1933).
- [39] H. F. EICKE
Topics in current chemistry 87
Spring-berlag, Berlin Hei Elberg, New-York, (1980).

- [40] N. MULLER
J. Coll. Int. Science, 63 (2), 383, (1978).
- [41] E. RUCKENSTEIN, R. NAGARAJAN
J. phys. chem., 84, 1349, (1980).
- [42] M. LOGÜES, R. OBER, C. TAUPIN
J. Physique, Letters, 39, 487, (1978).
- [43] D. S. GILL
Electrochimica Acta, 22, 491, (1977).
- [44] S. Z. WEIZ, A. COBAS, S. TRESTER and A. MANY
J. appl. phys., 39, 2296, (1968).
- [45] L. M. SCHWARTZ and J. F. HORING
J. phys. chem. solids, 26, 1821, (1965).
- [46] I. P. BATRA, B. H. SCHECHTMAN and A. SEKI
Phys. Rev. B, 2, 1592, (1970).
- [47] P. DELAHAY
Double Layer and Electrode Kinetics.
Interscience Publishers, 33, (1965).
- [48] A. SOLOFOMBOAHANGY
Electrisation d'un hydrocarbure s'écoulant dans un tube
métallique en régime laminaire.
Thèse de Doctorat de 3ème Cycle, Grenoble, (1981).
- [49] H. S. HARNED, B. B. OWEN
Physical chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd Edn.
(Rheinhold, N. V. 1958), p. 322.

- [50] Z. RANDRIAMALALA
Thèse de Docteur Ingénieur, Grenoble, (à paraître).
- [51] K. C. KAO, J. B. HIGHAM
J. Electrochem. Soc., 108, 521, (1951).
- [52] O. TREHU
D.E.A. Energétique Physique, Grenoble, (1980).

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU le rapport de présentation de Monsieur J.P GOSSE, Professeur

Madame ALJ Amina

est autorisée à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du titre de
DOCTEUR de TROISIEME CYCLE, spécialité "Energétique Physique".

Fait à Grenoble, le 28 novembre 1983

Le Président de l'INP-G

D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble
P.O. le Vice-Président,



RESUME

La conduction électrique des solutions de surfactants ioniques : Aérosol-OT et propionate de dodecylamine (DAP) dans le cyclohexane, résulte de deux mécanismes différents de création de porteurs de charge :

- Dans les solutions d'A.O.T., elle est assurée essentiellement par création d'ions en volume pour des distances interélectrodes $d > 0,2$ mm. Pour $d \leq 0,2$ mm une injection faible de charges explique les écarts observés à la théorie de la conduction en volume.
- Dans les solutions de DAP, la conduction électrique est assurée par une injection par la cathode d'ions négatifs. Cette injection prédomine largement la conduction résiduelle en volume ; la densité volumique d'ions injectés suit l'expression : $q_i(E) = 7,05 \cdot 10^7 \sigma \gamma(E)$ avant qu'il y ait instabilité hydrodynamique du liquide. Cette loi d'injection correspond au cas où l'extraction des ions créés à l'interface hors de la zone de force-image est l'étape lente du mécanisme d'injection.

