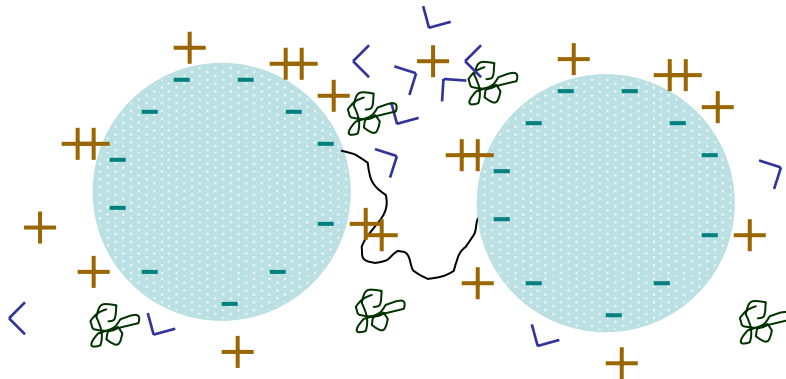
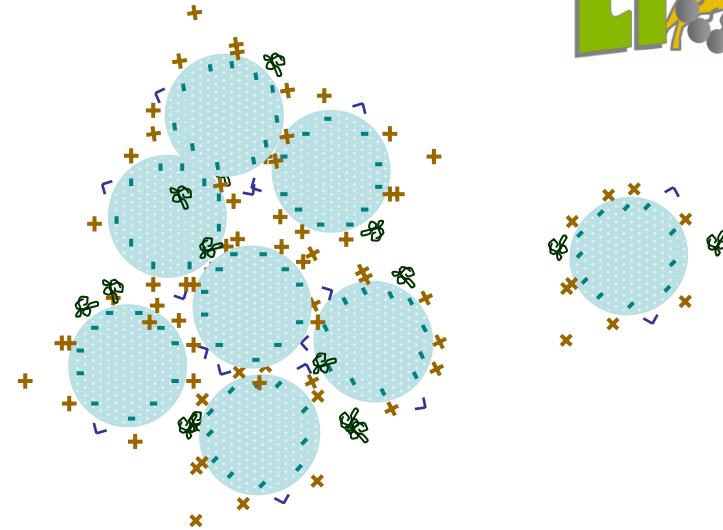


de l'Interaction à la Stabilité Colloïdale

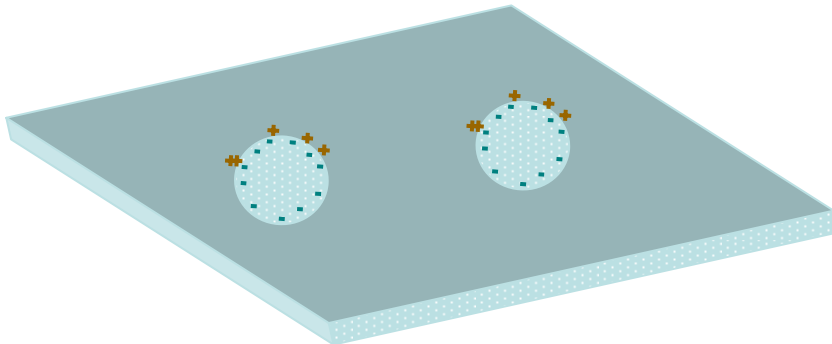
L. Belloni, CEA/SACLAY, Service de Chimie Moléculaire, LIONS



A) 2 colloïdes dans l'eau:
énergie, force d'interaction?



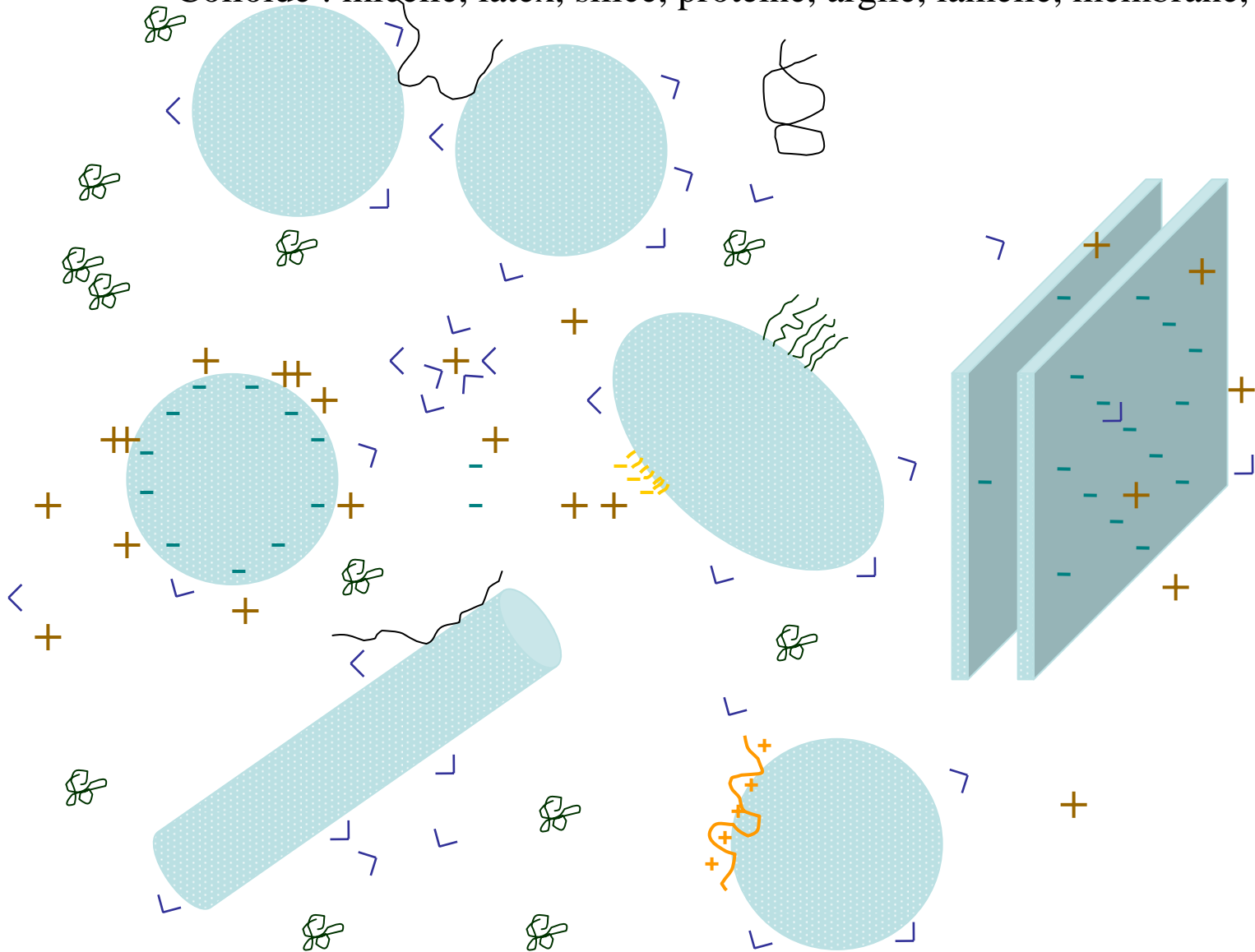
B) Solution concentrée
diagramme de phases, agrégation?



C) Près d'une interface
forces images

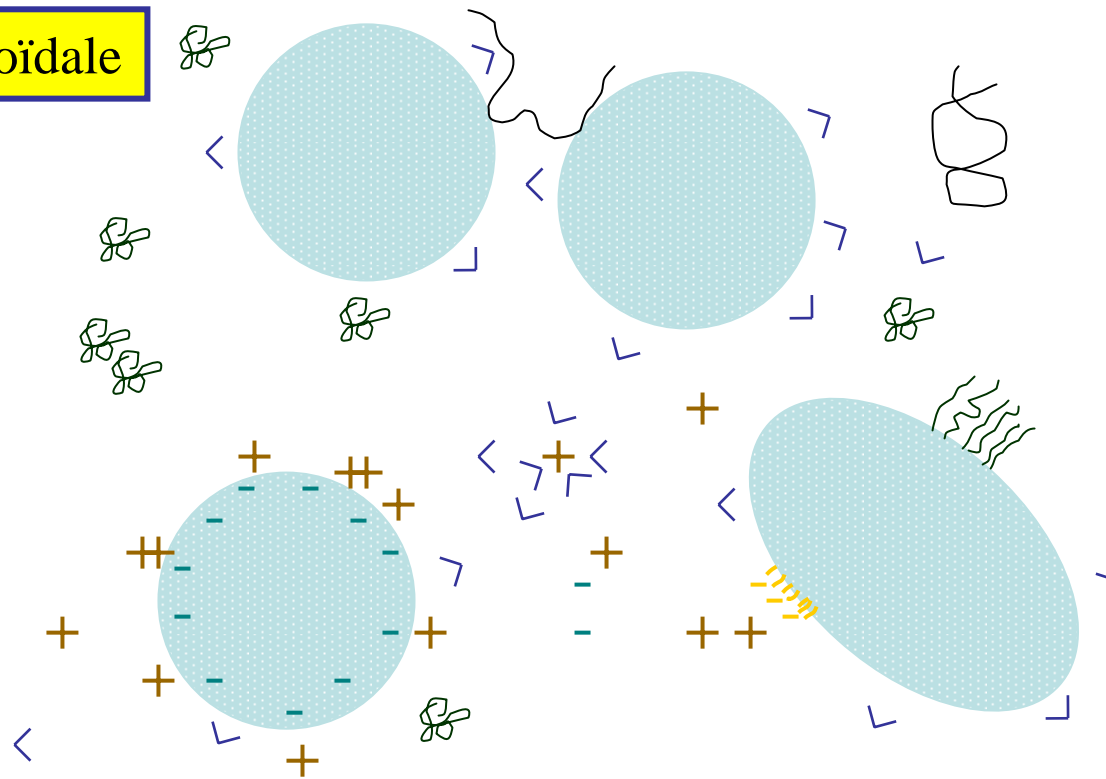
Solution colloïdale

Colloïde : micelle, latex, silice, protéine, argile, lamelle, membrane, ...



...en présence de solvant, de polymère, d'ions, de tensioactif, ...

A) Interaction colloïdale



Pour une configuration donnée des colloïdes et après moyenne sur les configurations du solvant et petits solutés :

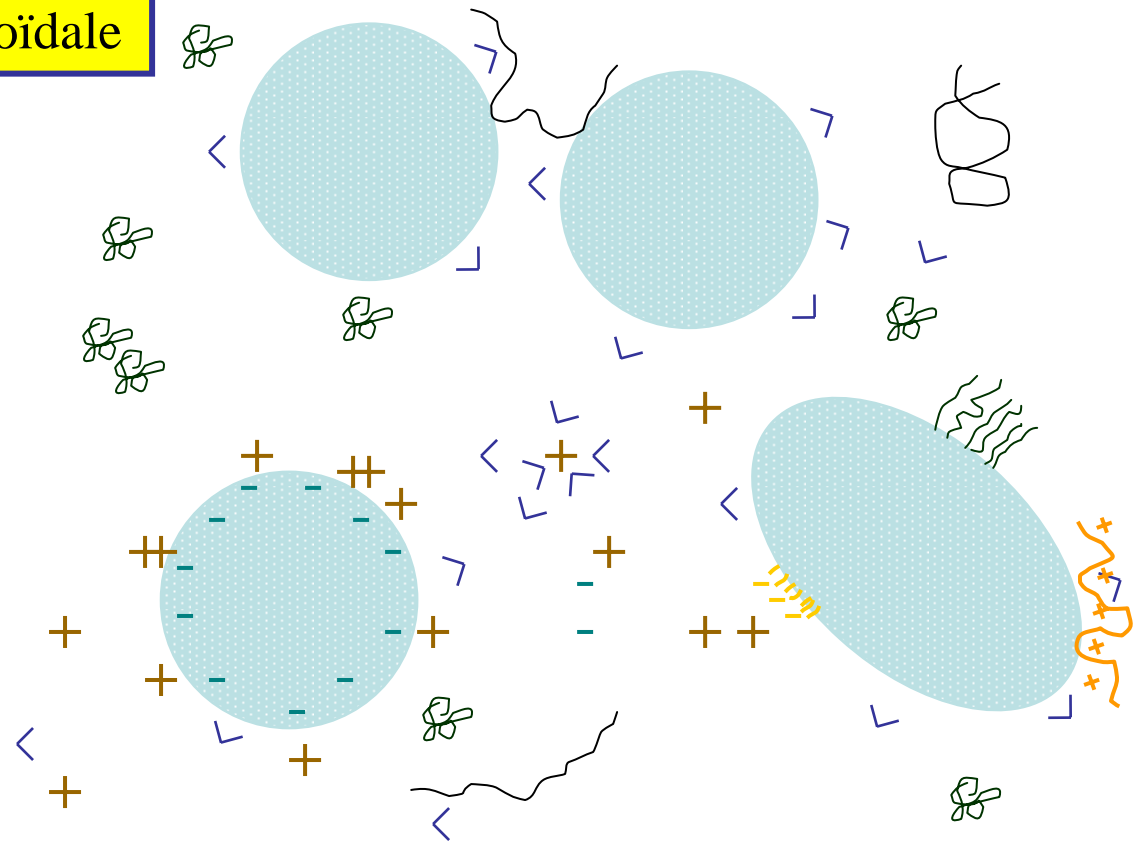
Quelle est la force ressentie par chaque particule colloïdale ?

ou

Quelle est l'énergie d'interaction entre particules colloïdales ?

(grandeurs moyennes, effectives, indirectes)

Interaction colloïdale



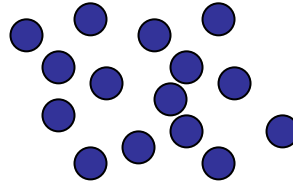
<u>Composition</u>	<u>Interaction</u>
colloïde	coeur dur, volume exclu
dipôles, diélectrique	van der waals
solvant polaire (eau)	hydratation, structure, hydrophobe
polymère	déplétion, stérique, pontage
charge de surface, ions	électrostatique, coulombien écrané, corrélations ion-ion, effets spécifiques

Interaction colloïdale

Solvant complexe seul

ordre liquide

densité uniforme $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_s$



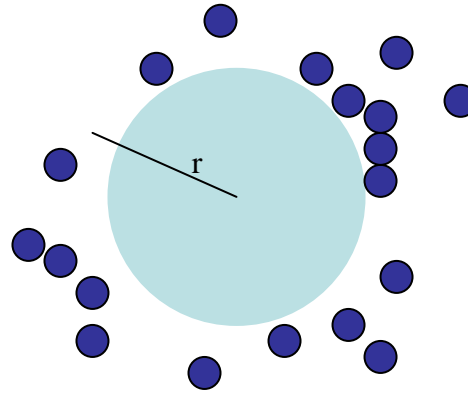
1 colloïde isolé dans solvant

ordre liquide local perturbé

adsorption, désorption

densité inhomogène $\rho_s(\mathbf{r})$

force nulle par symétrie



2 colloïdes rapprochés dans solvant

recouvrement des couches

interstice \neq région opposée

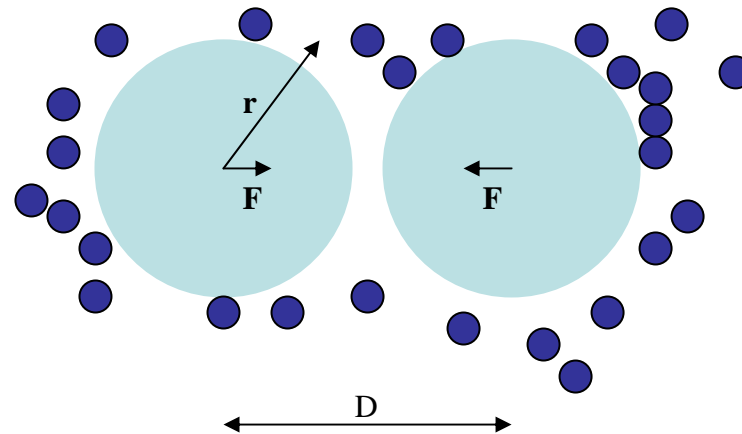
densité anisotrope $\rho_s(\mathbf{r})$

--> **Force colloïdale $\mathbf{F}(\mathbf{D})$**

--> **Energie colloïdale $V(\mathbf{D})$**

$$\mathbf{F}(\mathbf{D}) = - \nabla V(\mathbf{D})$$

$$V(\mathbf{D}) = - \int \mathbf{F}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

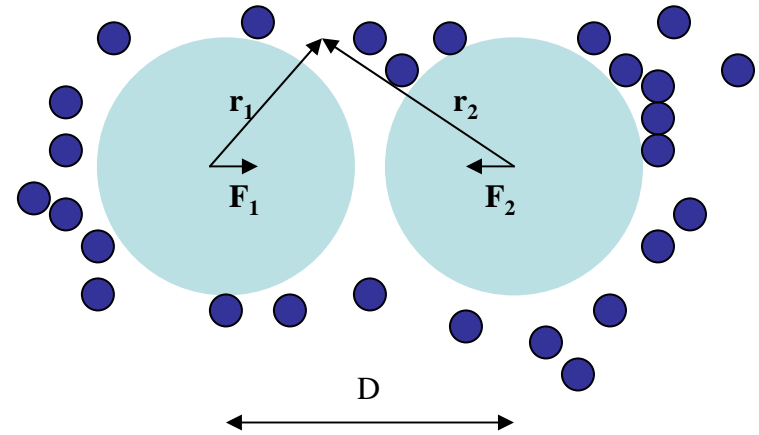


2 colloïdes dans solvant

Potentiels d'interaction directs (dans le vide) :

$$v_{cc}(\mathbf{r}), v_{cs}(\mathbf{r}), v_{ss}(\mathbf{r})$$

Forces directes : $f_{cc}(\mathbf{r}) = -v'_{cc}(\mathbf{r}), f_{cs}(\mathbf{r}), f_{ss}(\mathbf{r})$



Exact :

$$\mathbf{F}_1(D) = \mathbf{f}_{cc}(D) + \int \mathbf{f}_{sc}(\mathbf{r}_1) \rho_s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

Si solvant idéal (solvant dilué ou pas d'interaction entre particules de solvant, $v_{ss}=0$) :

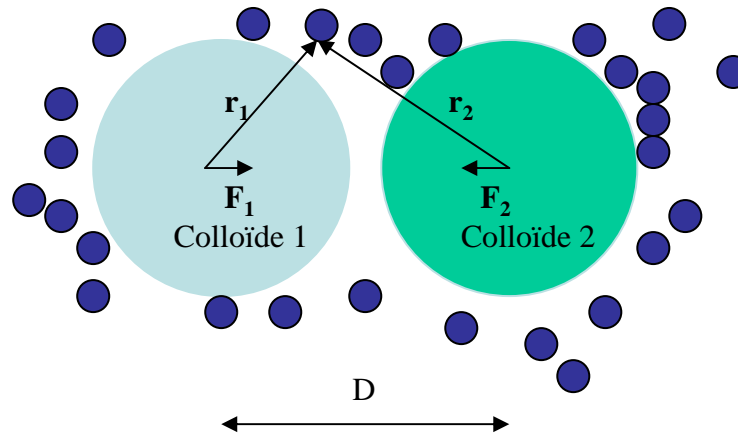
--> Densité locale de solvant $\rho_s(\mathbf{r})$: $\rho_s(\mathbf{r}_1) \approx \rho_s' \exp[-\beta(v_{sc}(\mathbf{r}_1) + v_{sc}(\mathbf{r}_2))]$ ($\beta=1/kT$)

--> Force et Interaction colloïdales :

$$\mathbf{F}_1(D) = \mathbf{f}_{cc}(D) + \rho_s' \int \mathbf{f}_{sc}(\mathbf{r}_1) \exp[-\beta(v_{sc}(\mathbf{r}_1) + v_{sc}(\mathbf{r}_2))] d\mathbf{r}_1$$

$$V(D) = v_{cc}(D) - kT \rho_s' \int (\exp(-\beta v_{sc}(\mathbf{r}_1)) - 1)(\exp(-\beta v_{sc}(\mathbf{r}_2)) - 1) d\mathbf{r}_1$$

Répulsion ou attraction?



$$V(D) = v_{c_1 c_2}(D) - kT\rho_s' \int (\exp(-\beta v_{sc_1}(\mathbf{r}_1)) - 1)(\exp(-\beta v_{sc_2}(\mathbf{r}_2)) - 1) d\mathbf{r}_1$$

Interaction S-C₁

répulsion

répulsion

attraction

attraction

Interaction S-C₂

répulsion

attraction

répulsion

attraction

Interaction colloïdale C₁-C₂

attraction

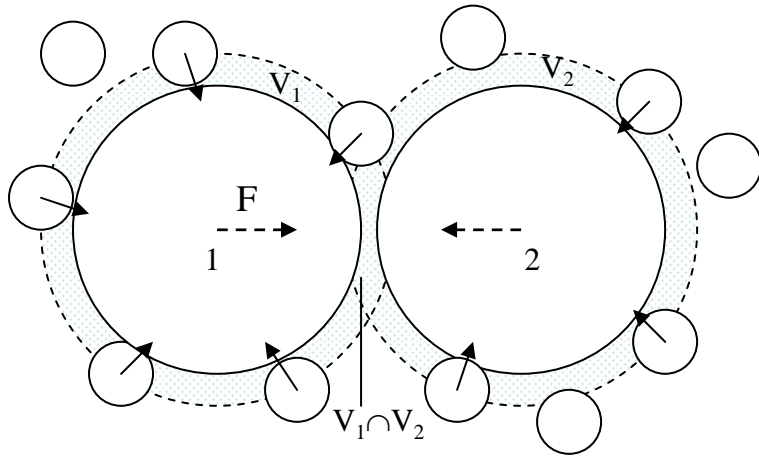
répulsion

répulsion

attraction

répulsion*répulsion → attraction

déplétion



Ordre 1 :

Zone de déplétion dans l'interstice

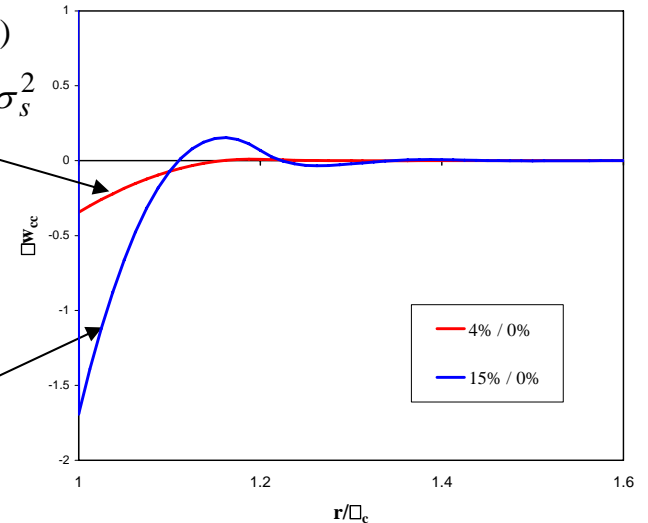
--> Attraction de déplétion en ρ_s

(à courte portée, σ_s)

$$F_1(D) = -\rho_s' kT \int_{\text{surface 1 accessible}} dS_1$$

$$V(D) = -kT \rho_s' (V_1 \cap V_2)$$

$$V(\text{contact}) \approx -kT \rho_s' \sigma_c \sigma_s^2$$

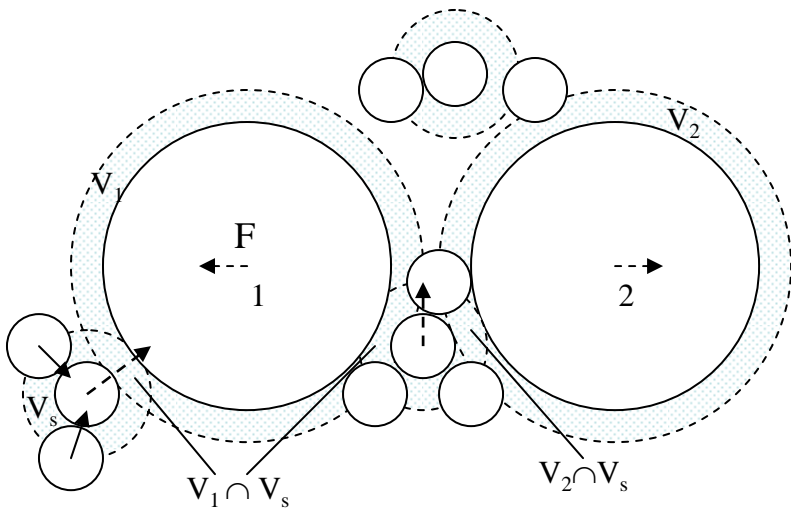


Ordre supérieur :

Excès de solvant dans l'interstice

----> Répulsion en $\rho_s'^2$

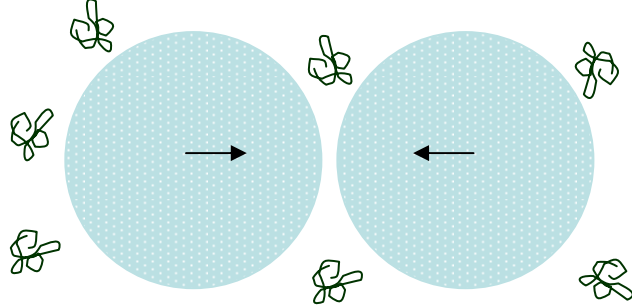
et oscillations à plus longue portée



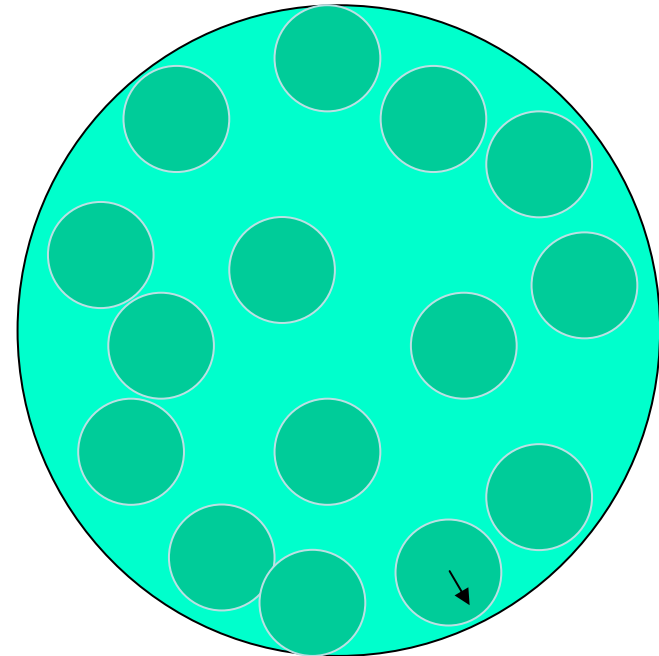
répulsion*répulsion → attraction

déplétion

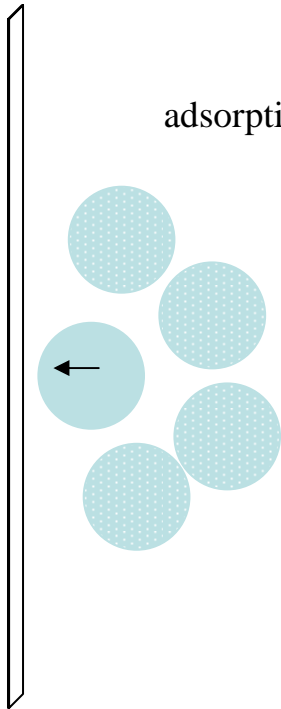
colloïde+polymère *non* adsorbant



séchage de goutte colloïdale

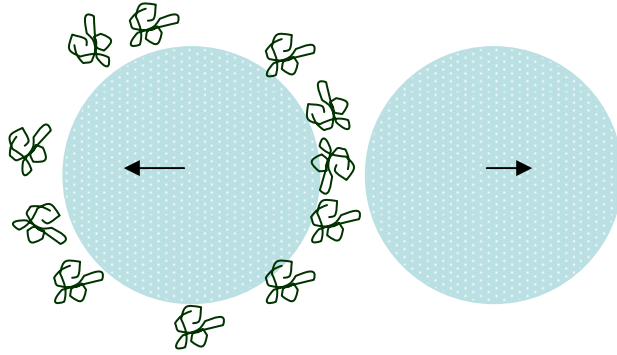


adsorption colloïdale à l'interface

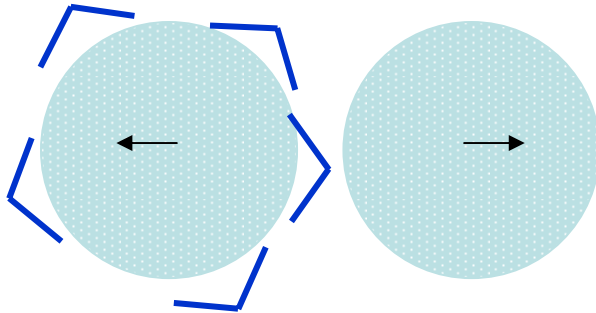


répulsion*attraction \rightarrow répulsion

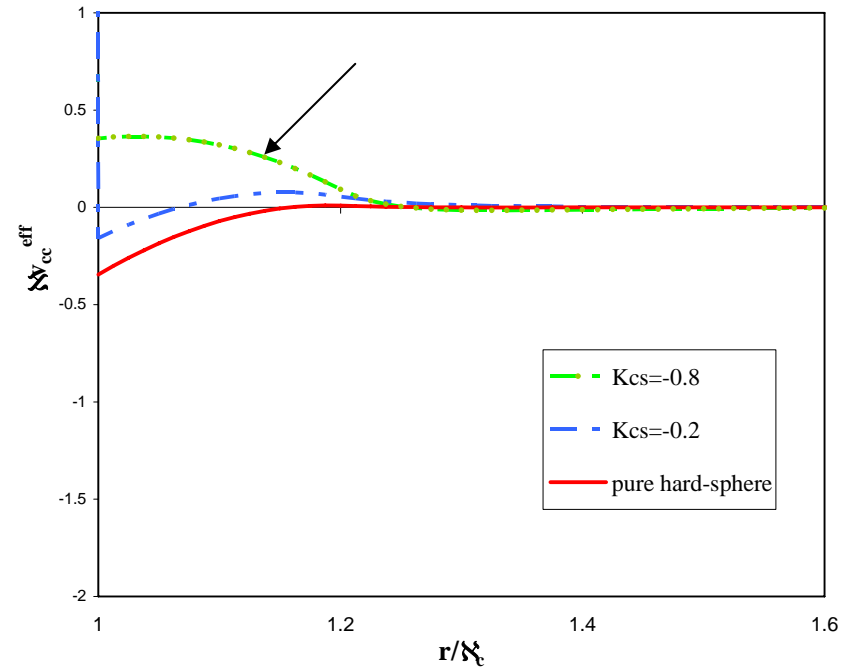
colloïde+polymère *adsorbant*



colloïde hydrophile



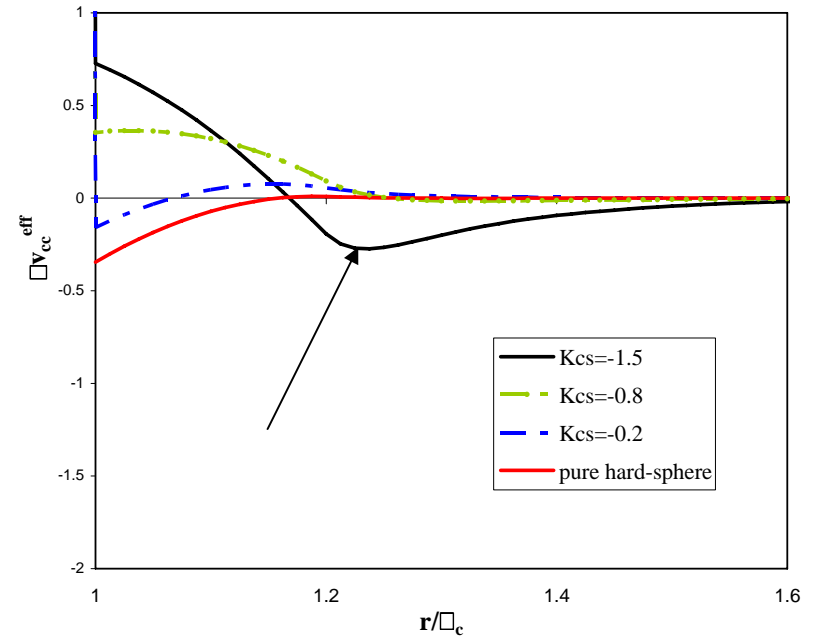
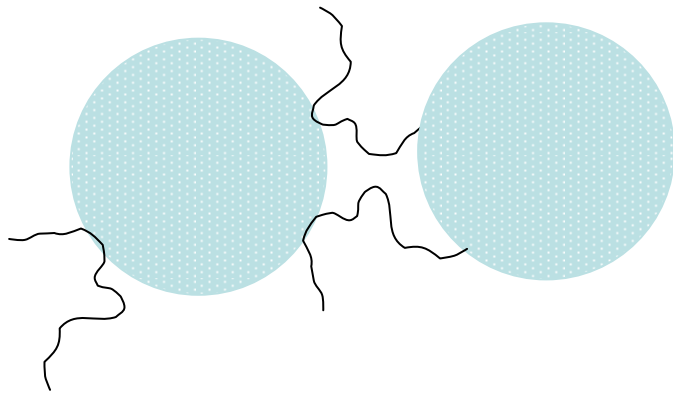
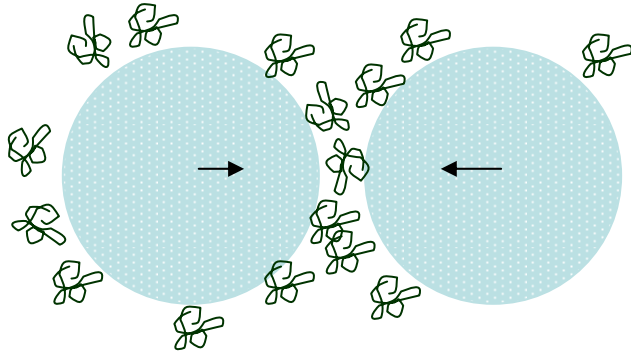
protection stérique



attraction*attraction \rightarrow attraction

pontage

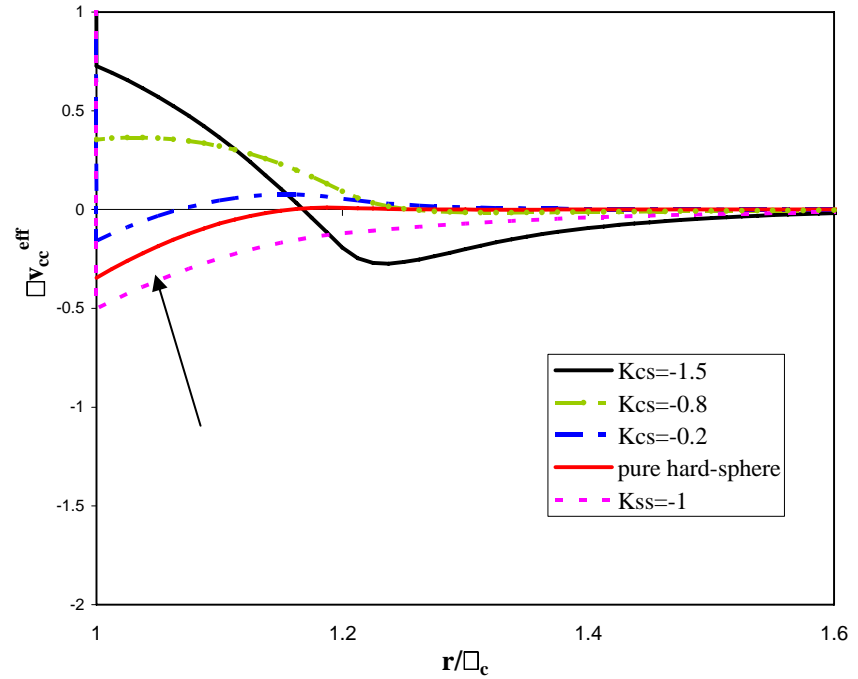
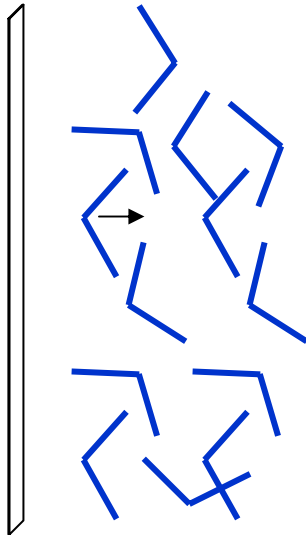
colloïde+polymère *très* adsorbant



attraction $ss \rightarrow$ répulsion $cs \rightarrow$ attraction cc

hydrophobe

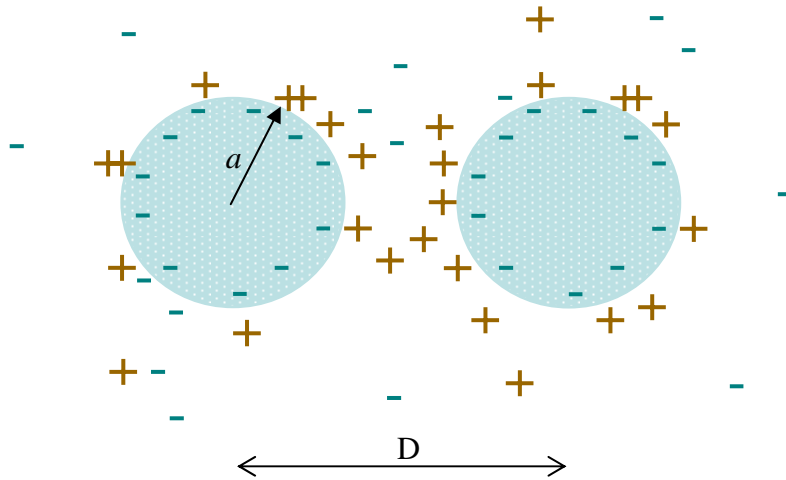
démouillage d'une surface passive



colloïde passif=colloïde hydrophobe

électrostatique

2 colloïdes dans un électrolyte



Recouvrement des couches diffuses

Excès de contreions dans l'interstice

--> énergie coulombienne attractive

--> entropie répulsive

Poisson-Boltzmann
champ moyen

$$\beta V(D) \approx \frac{Z_c^{eff 2} L_B}{D} \frac{e^{-\kappa'(D-2a)}}{(1 + \kappa'a)^2} \quad \kappa'(D - 2a) \gg 1$$

DLVO

- + condensation électrostatique
- + corrélations ion-ion
- + effets *spécifiques* ioniques

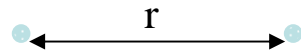
van der Waals

Intérieur diélectrique des particules : dipôles permanents
 dipôles induits (polarisabilité α)
 dipôles instantanés, fluctuants

---> Interactions couplées dipôles-dipôles

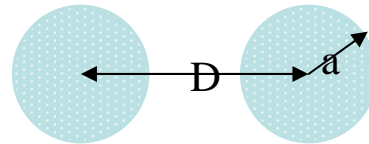
- 2 dipôles dans le vide :

$$v(r) = -C/r^6 \quad (C \approx \alpha^2)$$



(London)

- 2 colloïdes dans un solvant : $V(D) = ???$



SI somme des interactions de paires dipôle-dipôle :

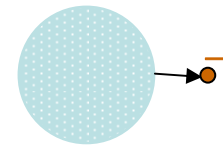
$$V(D) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{D^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{D^2} - \ln \frac{D^2}{D^2 - 4a^2} \right] \quad (\text{Hamaker})$$

A = constante d'Hamaker

SINON : très complexe (Lifshitz)

NOUVEAU:

polarisabilité *ionique*
 VDW interface-ion
 effets *spécifiques*

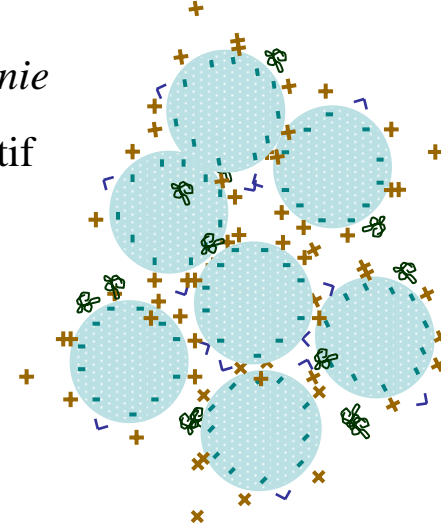


B) Stabilité colloïdale

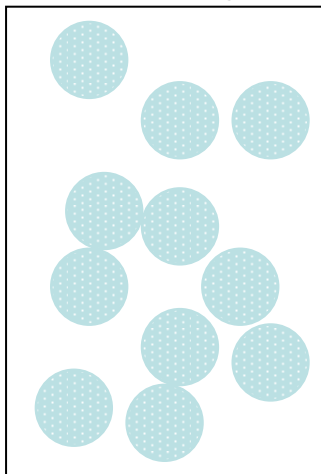
Solution colloïdale de concentration *finie*

Potentiels d'interaction répulsif+attractif

Structure de la solution?



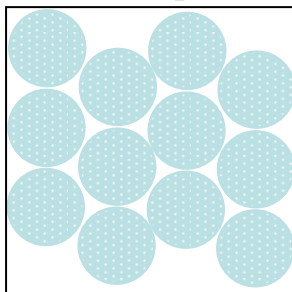
fluide homogène



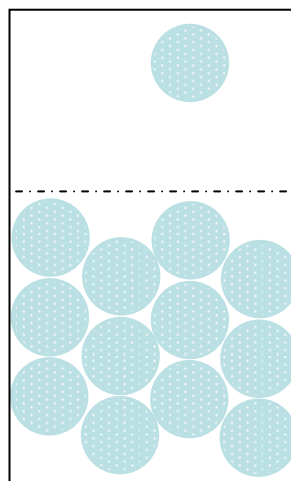
précipitation irréversible



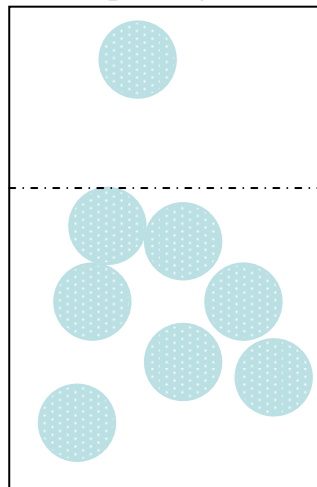
cristal répulsif



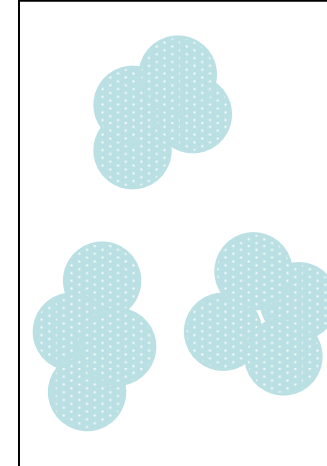
cristal attractif



liquide-gaz

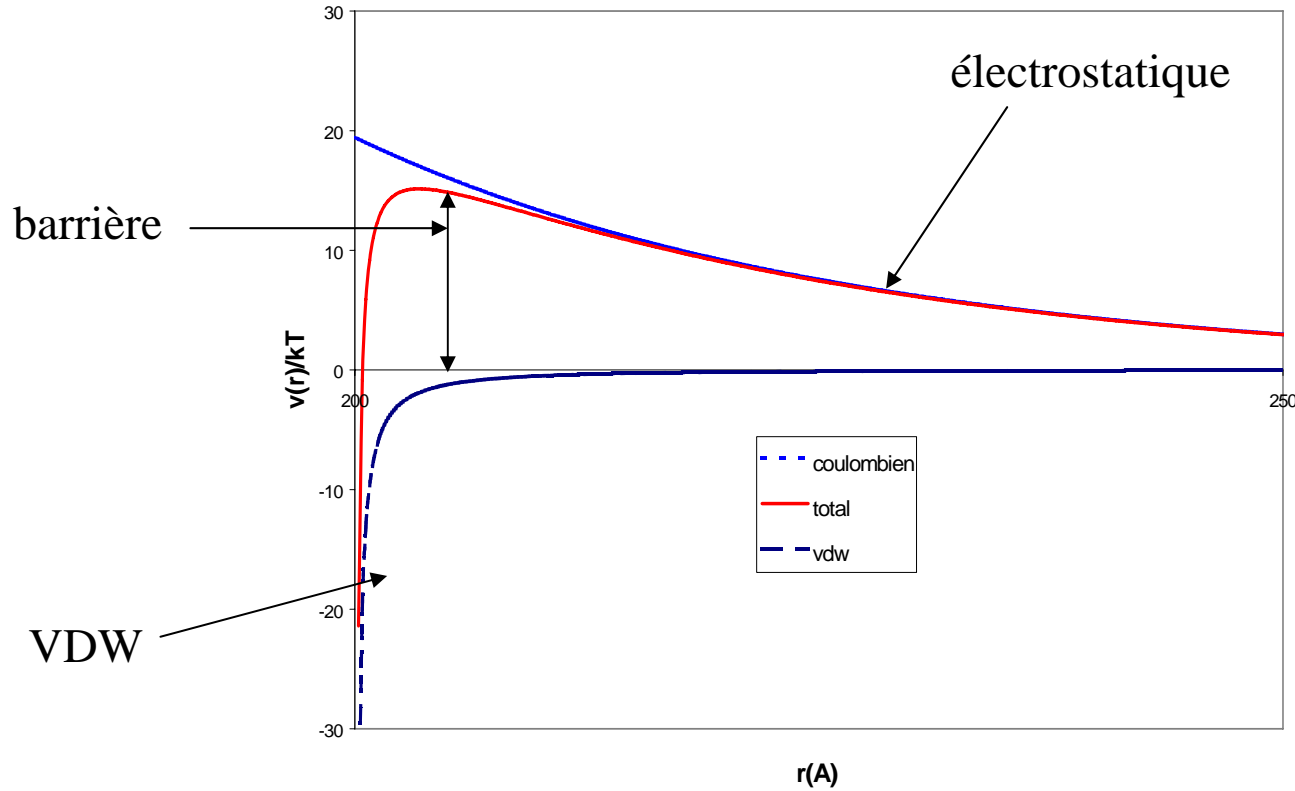


agrégation locale



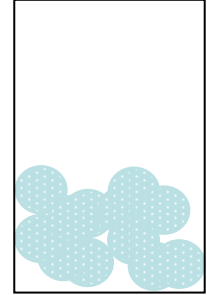
Stabilisation *cinétique*

DLVO



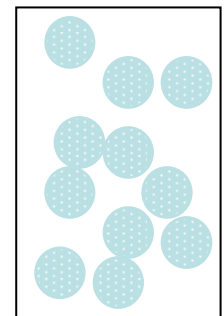
barrière $\ll kT$

précipitation, agrégation



barrière $\gg kT$

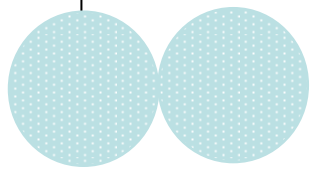
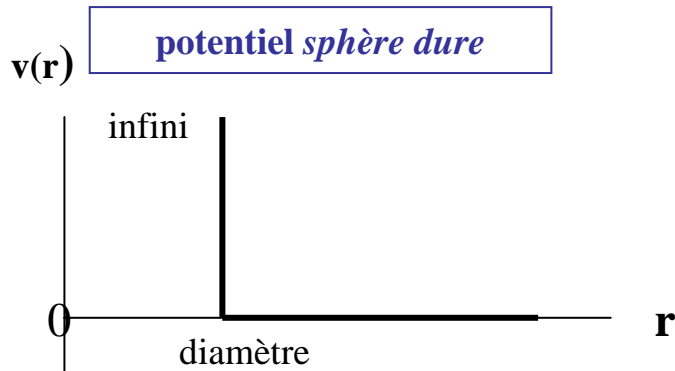
stabilisation *cinétique*



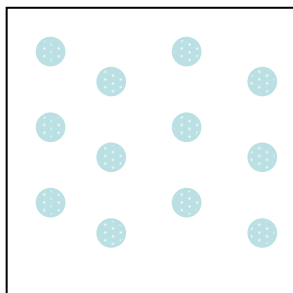
Cristal *répulsif*

Potentiel d'interaction *répulsif*

Fraction volumique élevée



système athermal
effets purement entropiques



potentiel *électrostatique*
solution *déionisée*
cristal au dessus de 0.01%

diagramme de phases

température

Fluide

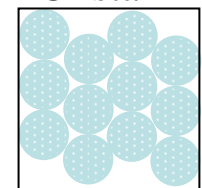
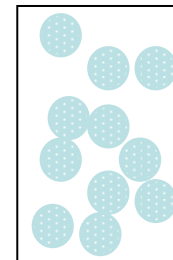
Solide

F+S

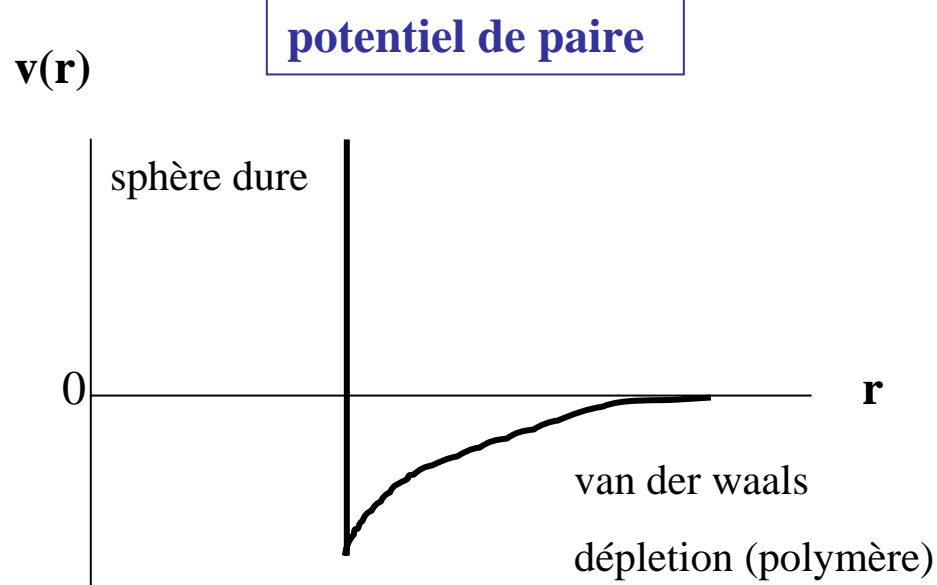
Cristal

49% 55%

fraction de volume



Répulsion à courte distance + Attraction à longue distance



Augmenter l'attraction \equiv Diminuer la température

$$F = U - TS$$

Balance entre

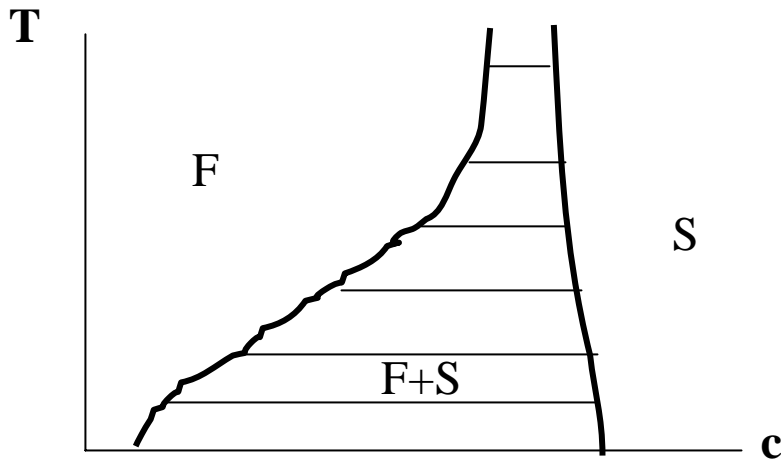
- énergie (favorise les phases denses)
- entropie (favorise le désordre)

Répulsion à courte distance + Attraction à longue distance

Deux effets possibles de l'attraction

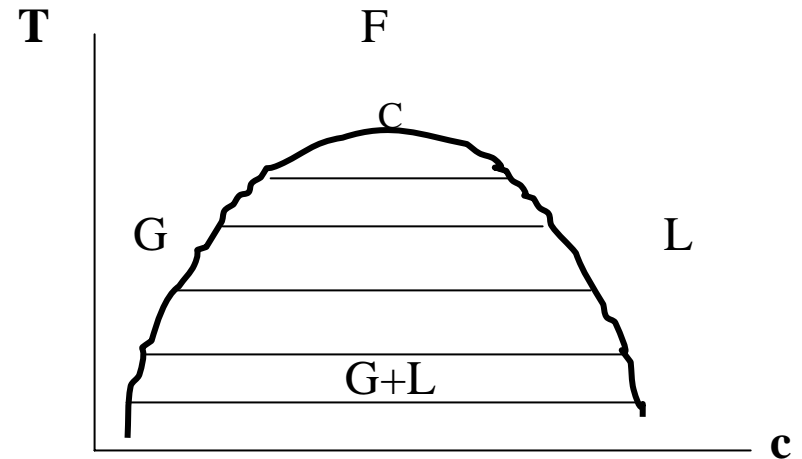
1) stabilise le cristal

la pression de vapeur diminue



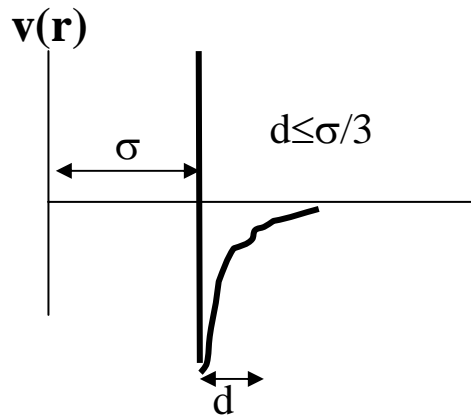
2) induit une condensation

(transition liquide-gaz)

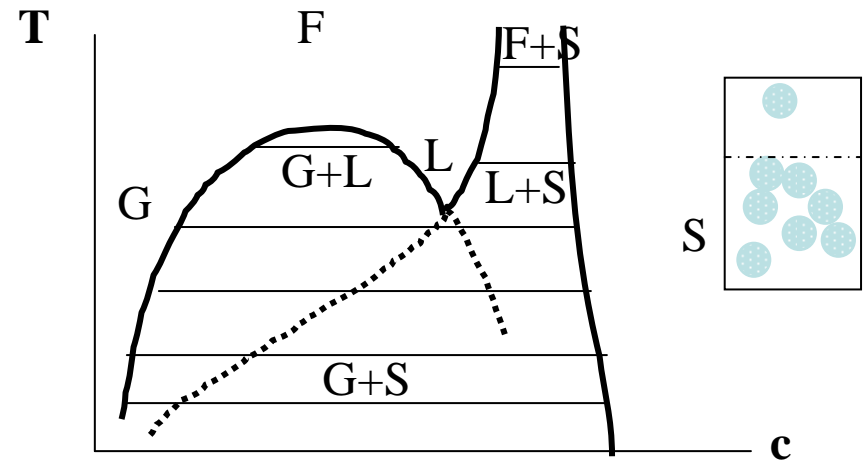
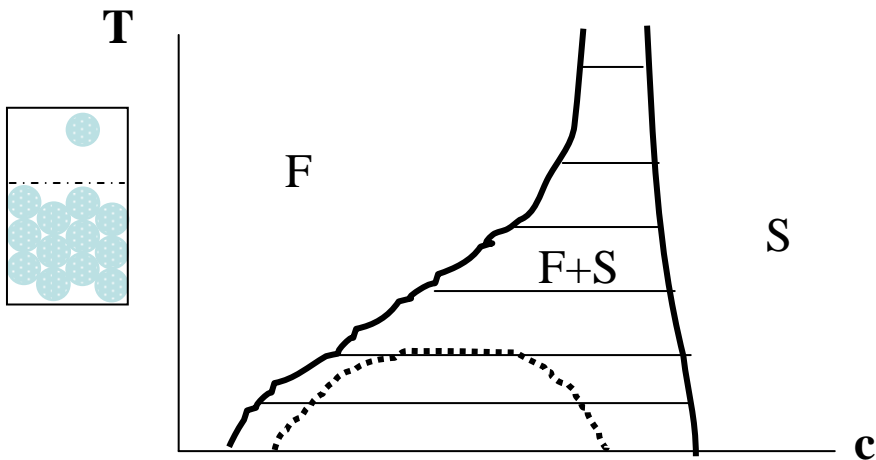
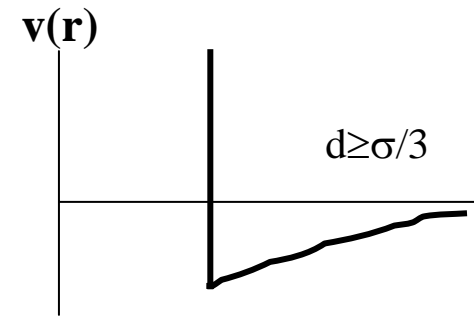


Répulsion à courte distance + Attraction à longue distance

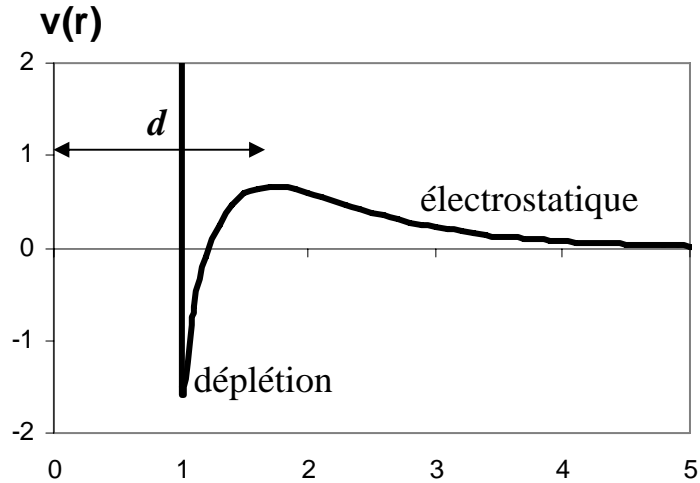
attraction à courte portée
Fluide-Solide gagne



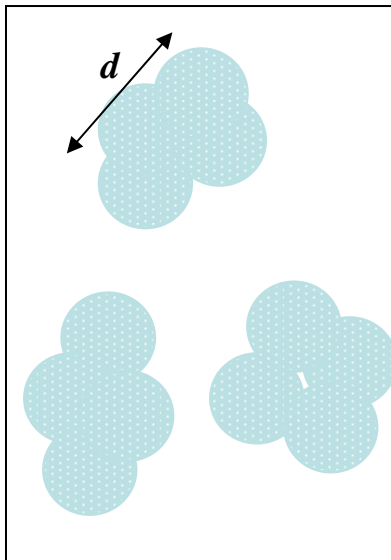
attraction à longue portée
Gaz-Liquide gagne



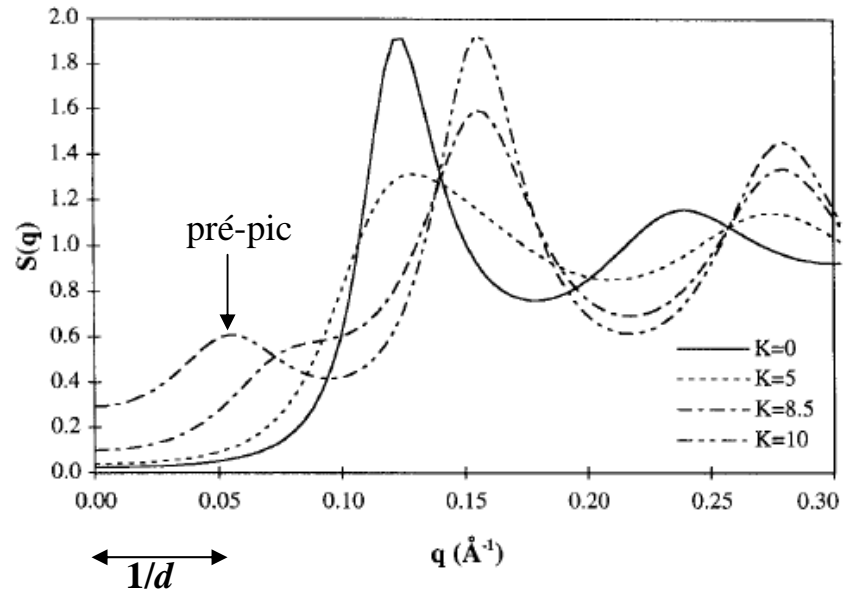
Attraction à courte distance + Répulsion à longue distance



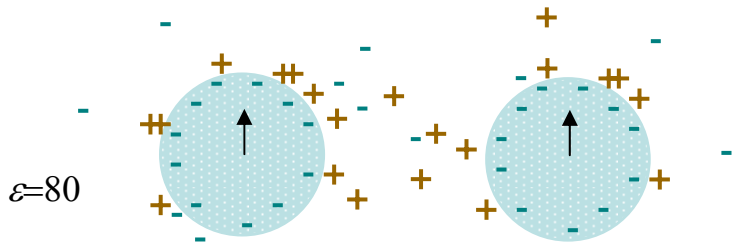
agrégation locale



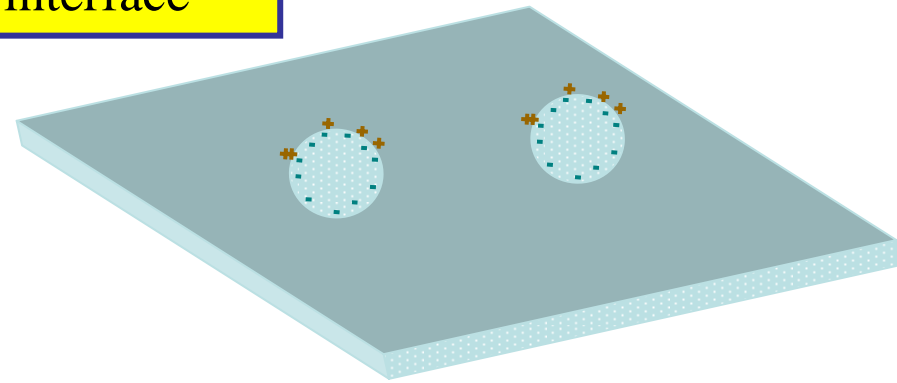
facteur de structure



C) Interactions électrostatiques près d'une interface



Nuage ionique dissymétrique
(moment dipolaire colloïde-contreions)
Discontinuité diélectrique



$\varepsilon \approx 0$: images électrostatiques via l'eau

$$\beta v(r) = \frac{2Z^2 L_B}{r} e^{-\kappa r}$$

$\varepsilon \neq 0$: dipôle-dipôle via le diélectrique

$$\beta v(r) = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \frac{1}{\kappa^2 r^3}$$

domine à grande distance

Lamelles catanioniques

pas de sel ajouté

écranage par les contreions en excès

