

4-Interactions interparticulaires

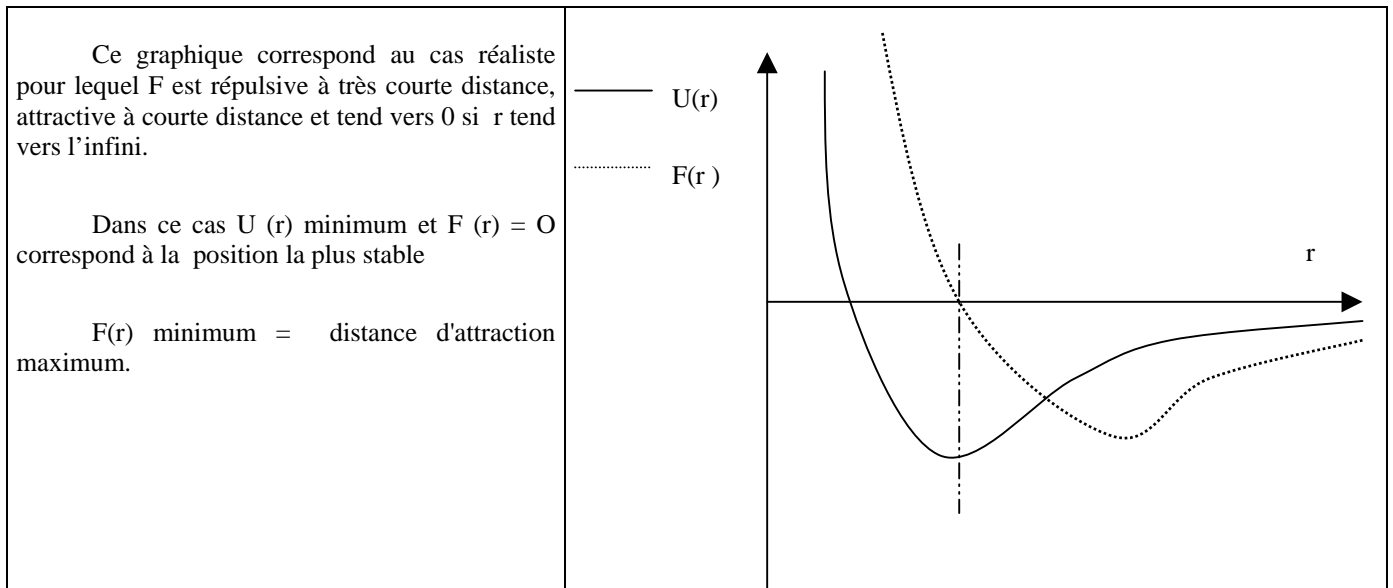
Au cours des semaines 2 et 3, on a abordé les interactions entre surfaces, ici on reprend le même type de problème mais en partant des interactions entre deux points pour étendre ensuite au cas de particules sphériques, voire de plans.

4-1- Cas de deux objets ponctuels entre lesquels s'exerce une force

Par convention on considère: $F(r) > 0$ si force répulsive et $F(r) < 0$ si force attractive ; variable r = distance entre les objets, $F(\infty) = 0$.

Il est plus utile de repérer l'énergie potentielle (ou potentiel) du système formé par les deux objets, $dU = - F(r).dr$ et $U(r) - U(\infty) = - \int_{\infty}^r F(r) dr$ et par convention $U(\infty) = 0$. $U(r)$ est le travail reçu par le système si on fait varier la distance de l'infini à r . $dU > 0$ le système accumule de l'énergie: il devient de moins en moins stable.

Exemple: on fait se rapprocher deux charges électriques de même signe, dr est < 0 et F est > 0 . $dU < 0$: le système perd de l'énergie: il se stabilise.



Dans les systèmes réels U est la somme de plusieurs contributions les unes attractives, les autres répulsives. Très souvent l'essentiel du comportement est repéré par une "loi de puissance" : $U \sim 1/r^n$.

4-1-1- Situation pour deux objets ponctuels dans le vide

Forces répulsives : incompressibilité des atomes \equiv exclusion de Pauli.

Pas d'expression rigoureuse, au choix : $U \sim A e^{-r/\sigma}$ ou $U \sim \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$ avec n de l'ordre de 9 à 16 : valeur généralement utilisée, $n=12$. Ou plus simplement, $n = \infty$, c'est-à-dire : $U = 0$ si $r > \sigma$;
 $U = \infty$ si $r < \sigma$.

Forces coulombiennes : elles interviennent entre les charges électriques. Attractives ou répulsives selon le signe des charges.

- 2 charges ponctuelles : $f \sim 1/r^2$ $U \sim 1/r$ longue portée ;
- 1 charge / 1 dipôle fixe : $U \sim 1/r^2$;
- 1 charge / 1 dipôle mobile : $U \sim 1/r^4$.

Forces attractives entre particules non chargées électriquement :

- entre dipôles fixes (= température basse) : $U \sim 1/r^3$;
- entre dipôles mobiles (= températures usuelles pour liquides, Keesom) : $U \sim 1/r^6$;
- entre dipôle et molécule non polaire (Debye) : $U \sim 1/r^6$;
- entre molécules non polaires (dipôles induits, London) : $U \sim 1/r^6$.

Les forces attractives en $1/r^6$ sont regroupées sous le nom de forces de Van der Waals.

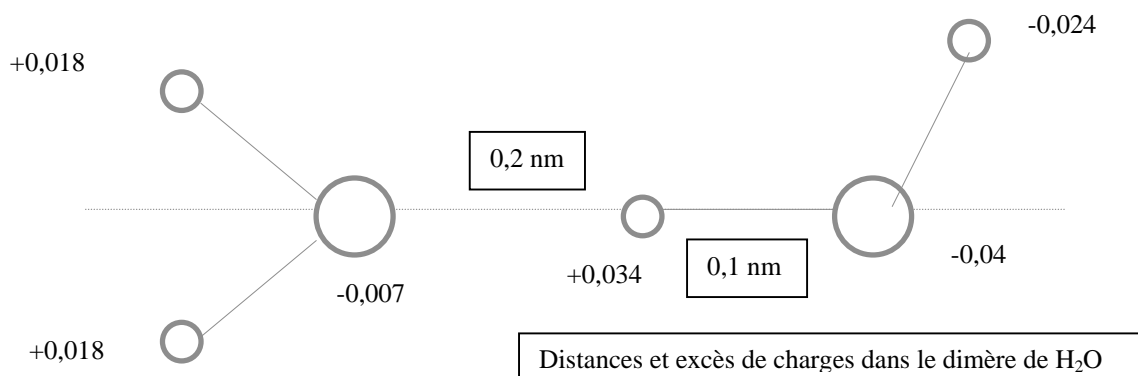
Potentiel de Lennard Jones : cette expression représente sous une expression analytique d'usage commode le potentiel d'interaction entre deux points dans le cas important où l'on veut inclure la répulsion à courte distance et les forces de Van der Waals.

$$U = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6.$$

Cette expression a l'avantage de permettre des intégrations relativement faciles lorsque l'on somme les interactions entre les points constituant des objets de taille finie.

Liaisons hydrogène (attractives) :

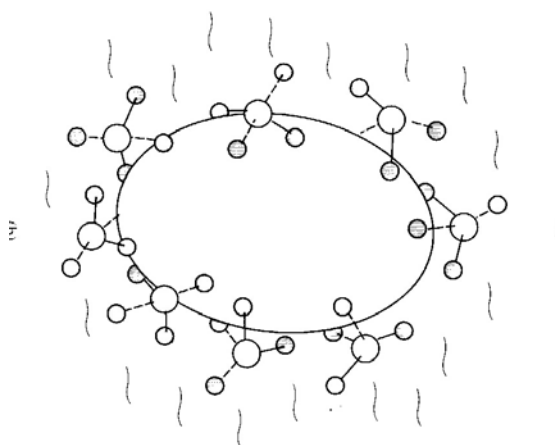
Entre atomes électronégatifs O, N, F, Cl et atomes H. Très important avec groupe - OH et H₂O. Combinaison d'effets électrostatiques (majoritaires), polarisation et transfert de charge. Expression complexe : dépendance en r "moyenne"; n de l'ordre de 3.



Transfert de charge (attractif) : intervient entre les groupes à faible potentiel d'ionisation et les groupes à forte affinité électronique. Assez fréquent : donneur: cycles aromatiques, accepteur : I₂.

Interactions hydrophobes (attractif) : beaucoup plus complexe que les précédentes. Résultent d'une réorganisation du solvant polaire (en général H₂O) autour de chaque molécule de soluté lorsque celui-ci est apolaire ce qui provoque une diminution de l'entropie du solvant (ou de sa liberté de mouvement). Si deux molécules de soluté se rapprochent le solvant est progressivement moins obligé de s'organiser et donc le système se stabilise (caractère attractif de ce type d'interaction). Ces interactions sont à très longue portée. Une représentation approximative peut être faite en $U \sim e^{-r/L}$.

Dans l'eau liquide chaque molécule échange en moyenne 3,5 liaisons Hydrogène, dans la glace il se forme un réseau tétracoordonné, autour d'une molécule hydrophobe les molécules d'eau tendent à s'organiser dans une sorte de "glacis" en échangeant aussi quatre liaisons hydrogène comme représenté sur cette figure (seuls les atomes d'oxygène sont représentés).



4-1-2 -Particules neutres, de taille appréciable

1) dans le vide

On fait l'approximation que toutes les interactions de Van der Waals s'additionnent et on peut effectuer les calculs complets dans les cas raisonnablement simples. Pour deux surfaces planes infinies séparées par la distance d, l'énergie potentielle par unité de surface est : $U_s = -\frac{A}{12 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{d^2}$.

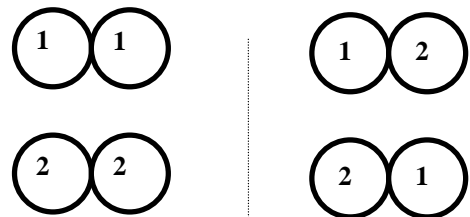
Cas le plus important : pour deux sphères identiques de rayon r séparées par une distance h très petite devant r : $U = -\frac{A \cdot r}{12 \cdot h}$.

La valeur exacte de cette constante dite **constante de Hamaker (annexe 1)** dépend du matériau. A se situe entre 3 et 20.10⁻²⁰ J.

Si h > 10 nm le calcul devient plus complexe car il faudrait tenir compte du temps de propagation des champs électromagnétiques.

2) Particules 1 dans un milieu 2

Principe : si on sépare deux particules 1 : des paires de contact 1 - 1 vont disparaître et des paires de contact 1 - 2 vont apparaître mais le bilan matière exige que si un contact 1 - 1 disparaît, il faut qu'un contact 2 - 2 disparaisse et que 2 contacts 1 - 2 apparaissent.



Après intégration sur l'ensemble du système on aboutit à : $U = 2 \cdot U_{12} - U_{11} - U_{22} = - (r/12 h) (A_1 + A_2 - 2 A_{12}) = - A_{app} r / 12 h$.
 A_{app} : Constante de Hamaker apparente pour le système : $A_{app} = (A_1^{0.5} - A_2^{0.5})^2$. En effet pour un contact 1 - 2 on considère que la constante de Hamaker a pour valeur : $A_{12} = (A_1 \cdot A_2)^{0.5}$.

Conclusion : A_{app} est toujours > 0 si les deux milieux sont différents. ($A_1 \neq A_2$) donc il y a toujours attraction entre les deux particules neutres.

Dans toutes les dispersions, les forces de Van der Waals jouent un rôle attractif qui tend à provoquer l'agrégation des particules entre elles.

