

4-2 - Interactions électrostatiques entre particules dispersées

Les particules dispersées en phase aqueuse sont très fréquemment porteuses de charges superficielles. Il en résulte des interactions répulsives capables de stabiliser ces dispersions.

4-2-1- Origine des charges superficielles

- ♦ **Protéines** : Ces macromolécules globulaires se comportent comme de tout petits colloïdes (rayon qq nm). Les groupements fonctionnels ionisés ⁺ et ⁻ sont en grande partie à la surface. Selon le pH la charge nette évolue : au point isoélectrique, elle est nulle et la solubilité des protéines est alors faible car les interactions type Van der Waals conduisent à leur agrégation puis à leur précipitation.

- ♦ **Cristaux ioniques** : Selon la composition du milieu ayant donné naissance aux cristaux, il reste un excès d'ions ⁺ ou d'ions ⁻ en surface (ainsi AgI est chargé ⁻ si I⁻ est en excès).

- ♦ **Dispersion huile dans l'eau** : On observe pratiquement toujours un léger excès de charges ⁻ provenant des ions OH⁻ présents dans l'eau.

- ♦ **Dispersion et agent tensio-actif ionique** : La partie apolaire du tensio-actif se fixe sur la surface. Les têtes ionisées provoquent donc l'existence de charges superficielles.

4-2-2 - Notion de "double couche" (Théorie DLVO)

La surface chargée provoque en son voisinage une perturbation de la distribution des ions ⁺ et ⁻ se déplaçant librement dans la solution. On parle donc de double couche : une couche perturbée ayant une certaine épaisseur et le milieu non perturbé.

La théorie D L V O (Deryagin - Landau et Verwey-Overbeek) tient compte de la déformation des doubles couches lorsque deux particules se rapprochent. Il n'existe pas d'expression analytique simple pour un tel problème mais plusieurs solutions approchées sont utilisables (cf annexe 2).

Lorsque h/D > 1, on peut considérer que le potentiel en tout point est la somme des potentiels provoqués par chaque particule indépendamment. Dans ce cas, pour deux sphères de rayon r :

$$U_{el} = \frac{32\pi \cdot \epsilon \cdot r \cdot k^2 T^2 \gamma^2}{e^2 z^2} \cdot \exp\left[-\frac{h}{D}\right] \quad (\text{Overbeek}) \text{ avec } \gamma = \frac{\exp\left[\frac{ze\Psi_d}{2kT}\right] - 1}{\exp\left[\frac{ze\Psi_d}{2kT}\right] + 1}$$

Si $ze\Psi_d/kT \ll 1$ (en pratique, $\Psi_d < 25$ mv) l'expression précédente se réduit à : $U_{el} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \epsilon \cdot \Psi_D^2 \cdot \exp\left(\frac{-h}{D}\right)$.

La longueur D est appelée Distance de Debye et de façon simplifiée elle est souvent considérée comme l'épaisseur de la "double couche".

Attention aux notations qui sont variées, on rencontre souvent $\kappa = 1/D$

- **Expression complète** : $D = \left[\frac{\epsilon \cdot k \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot N_a \cdot c \cdot z^2} \right]^{1/2}$ cf. annexe 3 ; avec, ϵ permittivité du solvant, e charge de l'électron, N_a

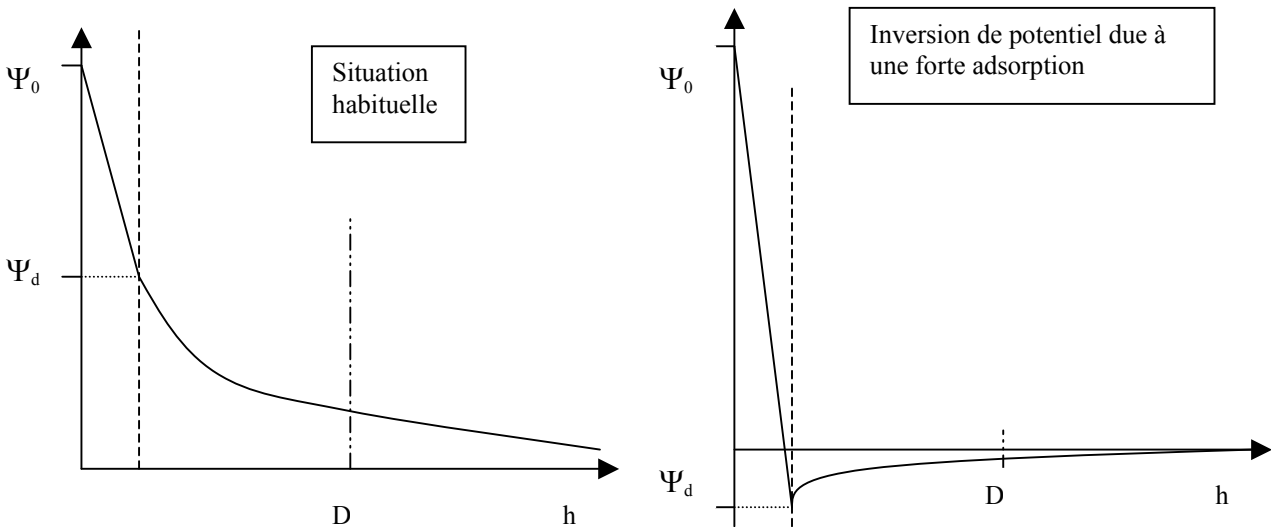
nombre d'Avogadro, C : concentration en sel dans la phase aqueuse ; z : valence des ions.

- **Plus simplement**: $D \sim z^{-1} \cdot C^{-0,5}$

Concrètement dans l'eau à 20° C, **D # 1 nm pour z = 1 et C = 0, 1M**. Cela signifie que l'étendue de la zone perturbée décroît lorsque la concentration en sel dans la phase aqueuse augmente. Si on veut déstabiliser une dispersion il est donc très efficace de rajouter une solution concentrée de sel.

4-3 - Potentiel de surface et potentiel de Stern

Fréquemment une première couche d'ions en solution de signe opposé au potentiel de la surface s'adsorbe de façon rigide sur la surface et modifie donc son potentiel réel. On appelle le potentiel de Stern le nouveau potentiel ainsi établi. Les ions multivalents s'adsorbent beaucoup plus efficacement que les ions monovalents et conduisent à des potentiels de Stern faibles et même parfois inversés.



On note Ψ_0 le potentiel de surface, Ψ_d le potentiel de Stern. On considère que la variation de potentiel est linéaire lors de la traversée de la couche de Stern et exponentielle avec D la distance caractéristique de Debye pour les distances supérieures.

4-4 - Potentiel Zéta

Les ions adsorbés de façon rigide sont solidaires de la particule. Par contre il existe une distance à partir de laquelle les ions et les molécules de solvant gardent leur mobilité par rapport à la particule. Le potentiel à ce niveau de glissement de la particule par rapport au liquide qui l'entoure est noté potentiel Zéta (il est en général presque identique au potentiel de Stern).

De façon approchée on démontre (*) que une particule de potentiel Zéta ζ , soumise à un champ électrique E et placée dans un liquide de viscosité η et de permittivité ϵ se déplace à une vitesse v indépendante de sa taille. Si $r \ll D$ alors, $v = \frac{E \cdot \epsilon \cdot \zeta}{1,5 \cdot \eta}$. Si $r \gg D$ alors, $v = \frac{E \cdot \epsilon \cdot \zeta}{\eta}$.

Le potentiel Zéta présente donc l'avantage de pouvoir être mesuré à partir de l'observation du mouvement de la particule placée dans un champ électrique.

(*) De façon très générale, le potentiel électrique à la distance x du centre d'une sphère de charge Q uniformément répartie en surface est : $\Psi = \frac{Q}{4\pi\epsilon x}$. Soit r le rayon de la particule au niveau surface de glissement, si $r \ll D$, la densité de charge des ions de la double couche est négligeable et ne perturbe pas ce potentiel au voisinage de la surface de glissement donc $\zeta = \frac{Q}{4\pi\epsilon r}$. Par ailleurs la vitesse de la particule est donnée par $Q E = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$, d'où, $v = \frac{E \cdot \epsilon \cdot \zeta}{1,5 \cdot \eta}$.

Si $r \gg D$, on considère que le voisinage de la particule est formé de couches planes. Chaque couche à la distance x de la surface est animée d'une vitesse résultant de l'équilibre entre force électrostatique (donc dépendant de la densité de charge régie par l'équation de Poisson) et la force visqueuse. Après intégration de $x \rightarrow \infty$ à x correspondant au niveau de glissement de la particule, on aboutit à $v = \frac{E \cdot \epsilon \cdot \zeta}{\eta}$.

