

# Cours de Physico-Chimie des colloïdes

1.0 Book · October 2000

*MOUSSA Rabah*

CITATIONS

0

READS

2

1 author:



Tayssir Hamieh

Lebanese University

425 PUBLICATIONS 836 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Synthesis of Titania and metal doped Titania (Ag-TiO<sub>2</sub>) for photocatalytic degradation of pesticides in water under visible Light [View project](#)



Adsorption of uremic toxins over porous materials [View project](#)

ÉQUIPE DE FORMATION

# Table des matières



<b>Objectifs</b>	<b>5</b>
<b>I - Pré-requis</b>	<b>7</b>
<b>II - 1. Définition de l'état colloïdal</b>	<b>9</b>
<b>III - 2. Classification des systèmes colloïdaux</b>	<b>11</b>
A. 2. 1 Dispersion.....	11
B. 2.2 Les dispersions de colloïdes lyophiliques.....	12
C. 2.3 Les colloïdes lyophobiques.....	12
<b>IV - 3. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales</b>	<b>15</b>
A. 3.1 Introduction et généralités.....	15
B. 3.2 Mouvement des particules dans un milieu liquide.....	16
1. 1. Equation de déplacement brownien.....	19
2. 2. Equation de diffusion.....	20
<b>V - 4. Propriétés optiques des solutions colloïdales</b>	<b>23</b>
A. A. Diffusion de la lumière.....	23
<b>VI - Carte conceptuelle</b>	<b>25</b>
<b>VII - Exercices d'apprentissages</b>	<b>27</b>
A. Chapitre I.....	27
1. Exercice 2.....	27
2. Exercice 3.....	27
3. Exercice 4.....	27
<b>VIII - Références Bibliographiques</b>	<b>29</b>
A. Chapitre I.....	29

# Objectifs

Ce cours s'appuie et utilise l'acquis d'autres enseignements dont il fournit des exemples d'application. Il permet d'introduire certains problèmes rencontrés dans les domaines des matériaux, de la chimie de spécialités, de la pharmacie, des cosmétiques, des peintures et revêtements, des liants hydrauliques.

# Pré-requis



Cristallographie des surfaces, tension activité, adsorption, généralités sur les interaction entre atomes (molécules) électrostatiques et liaison chimique

# 1. Définition de l'état colloïdal



Les systèmes colloïdaux peuvent être définis comme des systèmes contenant au minimum deux composants :

1. un milieu continu dispersant
2. une phase dispersée

Il y a des nombreuses années, la science des colloïdes s'intéressait essentiellement à la description du comportement de très petites particules. La définition classique d'un système colloïdal correspond à une phase dispersée dont le diamètre des particules est compris entre  $1\text{nm}$  ( $10^{-9}\text{m}$ ) et  $1\text{mm}$  ( $10^{-6}\text{m}$ ). Des particules plus petites que  $1\text{mm}$  n'existent pas comme phase discrète ou séparée, et dans les systèmes où elles existent ne peuvent être considérés comme hétérogènes. Cette définition dépend en fait du pouvoir de résolution du microscope optique et du diamètre des pores d'un papier filtre. Le terme colloïde est utilisé pour la matière très finement divisée et pour les très grosses molécules. Quand un solide est cassé en morceaux de plus en plus petits, la surface totale augmente lorsque le diamètre de la particule diminue. Les lois définissant le comportement de la matière dans son état moléculaire ou dans sa masse peuvent être appliquées à l'état colloïdal. Les deux phénomènes importants qui caractérisent le comportement de petites particules d'autres particules non colloïdales sont :

- 1) la dispersion du matériau
- 2) les réactions chimiques à la surface des colloïdes

La chimie colloïdale traite de ces deux phénomènes. Elle traite également des méthodes de préparation et de la stabilité des systèmes colloïdaux. Il faut néanmoins se rendre à l'évidence que les limites de la classification ne sont pas rigides. La limite supérieure définie précédemment est un peu ambiguë. La taille de  $1\text{mm}$  a été définie pour des particules sphériques. Si, par exemple, la particule n'est pas sphérique et si le rapport surface/volume est supérieur à celui d'une particule sphérique ou encore si l'activité chimique de la surface de la particule est très grande, alors des particules dont le diamètre est supérieur au micron peuvent se comporter comme des particules colloïdales. Ainsi, peut-on considérer les particules argileuses comme colloïdales avec un diamètre voisin de  $2\ \mu\text{m}$  ( $2000\text{nm}$ ). Les systèmes colloïdaux se caractérisent par des réactions rapides d'adsorption, d'échange d'ions et de dispersion. Ces réactions peuvent être facilement étudiées au laboratoire. Les mêmes réactions existent avec les grosses particules, mais l'étendue et la vitesse sont faibles, de telle sorte qu'on ne peut pas les suivre expérimentalement.

Les facteurs qui contribuent à la formation d'un système colloïdal sont principalement :

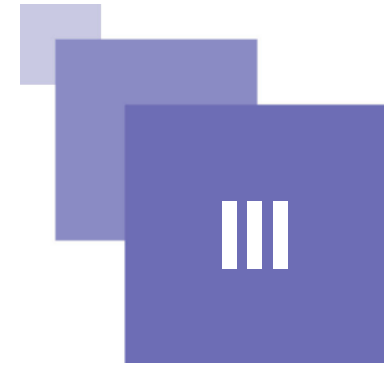
- la taille de la particule,
- la forme et la flexibilité de la particule,
- les propriétés de surface (électriques comprises),

## 1. Définition de l'état colloïdal

- les interactions particule-particule,
- les interactions particule-solvant.



# 2. Classification des systèmes colloïdaux



2. 1 Dispersion	11
2.2 Les dispersions de colloïdes lyophiliques	12
2.3 Les colloïdes lyophobiques	12

Les systèmes colloïdaux peuvent être classés en trois groupes :

- 1) Les dispersions colloïdales : elles sont thermodynamiquement instables à cause de leur énergie libre de surface élevée ; ce sont des systèmes irréversibles dans le sens qu'on ne peut que très difficilement les reconstituer après séparation des phases.
- 2) Les solutions vraies de matériaux macromoléculaires (naturels ou synthétiques) : elles sont thermodynamiquement stables et réversibles dans le sens qu'on peut facilement les refaire après séparation du soluté du solvant.
- 3) Les associations colloïdales (appelées quelquefois électrolytes colloïdaux) qui sont thermodynamiquement stables.

## A. 2. 1 Dispersion

Les particules dans la dispersion colloïdale sont suffisamment grandes pour qu'il existe une surface de séparation nette entre les particules et le milieu dans lequel elles sont dispersées. On se trouve donc en présence de systèmes à deux phases. On distingue entre la phase dispersée (particules) et le milieu dispersant. La nature physique de la dispersion dépend dans ce cas des rôles respectifs des phases ; par exemple, une émulsion d'huile dans l'eau (O/W) et une émulsion d'eau dans l'huile (W/O) peuvent avoir à peu près même composition, mais leurs propriétés physiques sont notablement différentes. Les solutions colloïdales et les émulsions sont de loin les types les plus importants de dispersions colloïdales.

## 2. Classification des systèmes colloïdaux

Phase dispersée	Milieu dispersant	Nom	Exemples
Liquide	Gaz	Aérosol liquide	Brouillard
Solide	Gaz	Aérosol solide	Fumée, Poussière
Gaz	Liquide	Mousse	Mousse de savon
Liquide	Liquide	Emulsion	Lait, mayonnaise
Solide	Liquide	Suspension colloïde, Pâte (concentration forte en solide)	Sol d'or, Agt. pâte dentifrice
Gaz	Solide	Mousse solide	Polystyrène expansé
Liquide	Solide	Emulsion solide	Perle
Solide	Solide	Suspension solide	Plastique avec pigments colorés

Tableau 1. Dispersions colloïdales

On emploie quelquefois le terme sol pour distinguer une suspension colloïdale d'une suspension macroscopique ; il n'y a en effet pas de ligne de démarcation nette. Quand le milieu dispersant est aqueux, le terme hydrosol est généralement utilisé. Les mousses se différencient des systèmes précédents par le fait que c'est le milieu dispersant qui présente les dimensions colloïdales.

Importance de l'interface Le caractère essentiel et commun de toutes les dispersions colloïdales est leur grand rapport surface/volume des particules dispersées. A l'interface entre la phase dispersée et le milieu dispersant apparaissent des propriétés telles que l'adsorption ou des effets de la double couche électrique qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques du système dans son ensemble. C'est pour cette raison que la chimie de surface est intimement liée à la chimie colloïdale. Ceci nous amène à examiner plus en détail la classification et à considérer les propriétés chimiques des composants.

La comparaison de la stabilité et de la structure particulière des suspensions colloïdales montrent que ces substances peuvent être séparées en deux groupes, les systèmes ou colloïdes lyophiliques (stables) et les colloïdes lyophobiques (métastables).

### B. 2.2 Les dispersions de colloïdes lyophiliques

Elles se forment quand des macromolécules se dissolvent dans des solvants convenables ou quand de petites molécules dissoutes s'associent spontanément pour former des micelles. L'énergie libre décroît au cours de la dissolution et le système formé est thermodynamiquement stable.

### C. 2.3 Les colloïdes lyophobiques

Ils présentent la propriété caractéristique d'une interface « vraie » avec une tension de surface  $\sigma$  bien définie qui s'établit entre les particules, gouttelettes ou bulles et le milieu dispersant. Chaque particule est constituée par beaucoup de molécules ou groupes d'atomes et existe comme une phase discrète. L'énergie libre du système dépendra de la surface spécifique de la substance constituant la particule. Les colloïdes lyophobes sont caractérisés comme ayant un excès d'énergie libre. Le rapport de la surface totale à la masse diminue spontanément avec la diminution de l'énergie libre, à moins qu'une barrière énergétique ne se crée entre les particules, de manière à éviter leur approche. De cette sorte les solutions lyophobes sont métastables. Quand le milieu dispersant est l'eau, les colloïdes sont appelés hydrophile ou hydrophobe. Quand le milieu dispersant est un solvant organique, on parle de colloïdes organophile ou organophobe. Les mêmes termes sont utilisés pour donner l'affinité de mouillage pour les surfaces. Les surfaces hydrophobes sont les surfaces qui ne sont pas mouillées par l'eau. Celles mouillées, sont appelées hydrophiles. La plupart des minéraux, bien qu'appartenant au groupe des colloïdes hydrophobes, présentent des surfaces hydrophiles et adsorbent l'eau. Il y a un aspect qui crée la confusion (argiles). Considérons les variations d'énergie qui ont lieu au cours de la dispersion d'un matériau A dans un solvant B. Dans un système





dispersé, les surfaces d'une particule A vont interagir soit avec les surfaces d'autres particules A pour donner des agrégats A-A, soit vont être solvates (hydratées) pour former des interfaces AB. Le solvant B-B doit se dissocier en molécules simples B avant qu'il ne puisse réagir avec les surfaces de la particule A.

Soient  $\Delta G_{AA}$  l'enthalpie libre d'association des particules A,  $\Delta G_{BB}$  l'enthalpie libre d'association des molécules B (travail de cohésion),  $\Delta G_{AB}$  l'enthalpie libre d'adsorption des molécules B sur les surfaces de A avec formation d'une interface A-B (travail d'adhésion).

N.B. Tous les  $\Delta G$  sont exprimés pour une mole de B. Dans un système stable, A sera un colloïde lyophile et on a :

$2\Delta G_{AB} \leq \Delta G_{AA} + \Delta G_{BB}$  Par contre, dans un système métastable (dispersion), A sera un colloïde lyophobic et on a :

$2\Delta G_{AB} > \Delta G_{AA} + \Delta G_{BB}$  Par conséquent, le système obtenu est essentiellement fonction des propriétés chimiques des deux composants du système. Si A est polaire, les interactions électrostatiques entre les particules seront prédominantes et  $-\Delta G_{AA}$  sera très élevé.  $\Delta G_{AA}$  sera, par contre, faible si A est apolaire ; les interactions de Van der Waals entre les particules seront alors prédominantes. Les interactions de Van der Waals entre particules augmentent, rappelons-le, lorsque le contact (la surface) augmente. La même analyse peut être faite pour B et  $-\Delta G_{BB}$ . Maintenant, si les deux composants sont polaires, il y aura solvation à cause de l'attraction électrostatique et  $-\Delta G_{AB}$  sera élevé. Dans ce cas, A sera un colloïde lyophile. On rencontre ce cas avec le système protéine-eau. Les protéines sont des substances amphotériques provenant de la polymérisation d'acides aminés.

$R-CH_2-NH_2 \rightleftharpoons R-COOH$

L'interaction électrostatique de l'eau avec les groupements polaires de la macromolécule conduit à un  $(-\Delta G_{AB})$  très élevé. Par contre,  $(-\Delta G_{AA})$  est faible ou plus faible que prévu à cause de l'isomérisation des chaînes protéiniques. Les oxydes fortement polarisés (hydroxydes) de cations hautement chargés, comme le silicium, le fer et l'aluminium constituent des colloïdes lyophobic dans les solvants polaires (eau) à cause de leur très fort  $(-\Delta G_{AA})$  (par exemple, les argiles). Maintenant, si les deux composants A et B sont non polaires (apolaires) alors,  $(-\Delta G_{AB})$  ne sera pas très élevé, puisque les liaisons A-B seront du type de Van der Waals.

Cependant, puisque  $(-\Delta G_{AA})$  et  $(-\Delta G_{BB})$  sont également faibles, il est possible que le composant dispersé devienne un colloïde lyophile. C'est le cas notamment de solution de macromolécules organiques non polaires dans des solvants organiques. Si l'un des composants A ou B est apolaire, les liaisons entre A et B seront faibles et  $(-\Delta G_{AB})$  est faible. La probabilité pour que A devienne un colloïde lyophile est alors aussi faible. Les systèmes que l'on rencontre le plus couramment sont les systèmes colloïdaux du type :

- solide-liquide
- liquide-liquide

Nous serons donc surtout confrontés avec des problèmes en relation avec les interfaces solide-liquide et liquide-liquide.

Pour interpréter valablement les phénomènes, il est indispensable et notamment avec les systèmes solide-liquide, de connaître parfaitement les phénomènes se produisant aux interfaces. Un cas particulièrement courant est le cas de la phase dispersée (solide) dans un solvant polaire (eau) acquérant une charge de surface. C'est pourquoi, nous allons considérer d'abord ce cas avant de parler de la stabilité colloïdale proprement dite. Ceci nous amène à exposer la théorie de la double couche électrique.

# 3. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales



IV

3.1 Introduction et généralités	15
3.2 Mouvement des particules dans un milieu liquide	16

## A. 3.1 Introduction et généralités

Avant d'aborder ce paragraphe, il faut préciser certaines caractéristiques, à savoir :

- la forme de la particule
- sa flexibilité
- sa solvation

La forme de la particule. La symétrie ou l'asymétrie de la particule est un facteur important lors de la détermination des propriétés des systèmes colloïdaux. On peut grossièrement classer les particules colloïdales en 3 groupes selon la forme : les particules corpusculaires, les particules lamellaires ou linéaires.

La forme exacte est en général plus compliquée. La plupart du temps on raisonne avec des particules sphériques ou pratiquement sphériques (latex, émulsions, etc....). Les corpusculaires sont traités comme des ellipsoïdes de révolution (protéines).

Les suspensions argileuses contiennent des particules lamellaires. Les molécules de polymères sont souvent sous la forme de longs fils (les chaînes polypeptidiques, par exemple). La flexibilité Les molécules de polymère ayant la forme d'un fil présentent une flexibilité considérable due à la rotation des liaisons carbone-carbone et autres. En solution, la forme de ces molécules change constamment avec l'agitation thermique et on ne peut donner une forme rigide à ces molécules. On doit parler de pelote statistique, mais même ce modèle n'est pas correct. En effet, les chaînes hydrocarbonées peuvent s'étendre loin dans la solution et il faudra donc tenir compte des forces d'interactions polymère-polymère et polymère-solvant (polyacrylamides). Si ces chaînes s'agglomèrent, on peut aller jusqu'à la précipitation.

Dans le cas, où les chaînes se repoussent les unes les autres à cause d'effets de solvation ou de répulsion électrique, on a des enchevêtrements déliés (défaits ou

dressés).

La solvatation

Les particules colloïdales sont souvent solvatées, généralement avec une couche de molécules d'eau. Ce solvant fortement fixé doit être traité comme une partie intégrante de la particule. Quelquefois, des quantités importantes d'eau peuvent être piégées entre des agrégats de particules. Ceci se produit quand des hydroxydes volumineux ou floconneux précipitent. Dans certains cas, avec les molécules de polymère lorsqu'il y a interaction physique ou chimique on peut aboutir à une structure continue tridimensionnelle (effet thixotropique-argiles). Si tout le solvant est mécaniquement piégé ou immobilisé dans cette structure, l'ensemble prend l'apparence d'un solide et l'on parle de gel.

Polydispersité

Les termes de masse moléculaire relative et de taille de particule n'ont de sens que si le système est monodisperse, c'est-à-dire, si les molécules ou les particules sont toutes pareilles. Les systèmes colloïdaux sont généralement polydisperses c'est-à-dire les particules de même forme ont des dimensions différentes. Très souvent, il est impossible de faire une détermination précise des masses moléculaires relatives ou la distribution de la taille des particules ; on parle à ce moment de « moyennes ». Le mot « moyennes » s'applique ou dépend des contributions relatives des différentes molécules ou particules à la propriété globale du système.

La pression osmotique qui est une propriété d'association dépend simplement du nombre de molécules présentes et se rapporte ainsi à une masse moléculaire relative définie par un nombre moyen :

$$M_n(\text{en nombre moyen}) = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

où  $n_i$  est le nombre de molécules de masse moléculaire  $M_i$ . Dans de nombreux cas, les particules larges apportent une contribution plus grande à la propriété mesurée. Si la contribution est proportionnelle à la masse, on définit une masse moyenne relative du poids moléculaire ou masse de la particule.

$$M_w(\text{en masse moyen}) = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

Pour tout système polydispersé,  $M_w > M_n$ . Le rapport  $M_w/M_n$  est une mesure du degré de Polydispersité du système. Après cette introduction sur les caractéristiques, nous allons examiner les propriétés cinétiques.

## B. 3.2 Mouvement des particules dans un milieu liquide

Nous étudierons plus spécialement le déplacement des particules dispersées dans un milieu aqueux sous l'influence de l'agitation thermique et le champ de gravitation de la terre (ou d'une

centrifugeuse). L'agitation thermique est visible à l'échelle macroscopique par les différentes formes de diffusion ou d'osmose. Le champ de forces de la terre (gravité) conduit ou introduit la force de sédimentation. Parmi les techniques les



### 3. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales

plus simples de détermination de (poids) la taille des particules (ou leur forme) on trouve celles faisant appel aux propriétés précédentes. Le mouvement des particules colloïdales dans un champ électrique sera traité à part.

Vitesse de sédimentation

Considérons la sédimentation d'une particule non chargée de masse  $m$ , de volume spécifique  $V$  dans un liquide de masse volumique. La force de sédimentation de la particule qui est indépendante de la forme ou du degré de solvatation de la particule est égale à :

$$f = m(1 - V\rho)g$$

où  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

Le facteur  $(1 - V\rho)$  traduit la flottabilité dans le liquide. Le liquide résiste au mouvement de la particule et cette résistance augmente avec la vitesse. En admettant que la vitesse de chute n'est pas trop grande (ce qui est le cas pour les particules colloïdales) la résistance du liquide est, en première approximation, proportionnelle à la vitesse de sédimentation.

Dans un temps très court, une vitesse instantanée  $dx/dt$  est atteinte, quand la force de sédimentation et la résistance du liquide sont égales.

$$m(1 - V\rho)g = f \frac{dx}{dt}$$

avec  $f$ , le coefficient de friction de la particule dans le milieu pour des particules sphériques, ce coefficient est donné par la loi de Stokes :

$$f = 6\pi\eta a$$

où  $\eta$  est la viscosité du milieu et  $a$  le rayon de la particule. Par conséquent, si  $\rho_2$  est la densité de la particule sphérique (dans l'état dispersé ou solvaté), alors  $\rho_2 = 1/V$  et :

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\rho_2 - \rho)g = 6\pi\eta a \frac{dx}{dt}$$

Soit :

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{2a^2(\rho_2 - \rho)g}{9\eta}$$

La dérivée de la loi de Stokes montre que :

1. Le déplacement de la particule sphérique est très lent.
2. Le milieu liquide s'étend à une distance infinie de la particule, c'est-à-dire la solution ou la suspension est extrêmement diluée.
3. Le milieu liquide est continu comparé à la dimension de la particule. Cette affirmation est vraie pour le mouvement de particules colloïdales, mais non dans le cas de petites molécules ou d'ions dont le diamètre est comparable à celui des molécules du milieu liquide.

Pour des particules colloïdales sphériques soumises à la sédimentation, la diffusion ou l'électrophorèse, les déviations à la loi de Stokes sont inférieures à 1%.

Rapport de friction

### 3. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales

Si la molécule ou la particule est asymétrique, c'est-à-dire, non sphérique, on définit un coefficient de friction. Lorsque la vitesse des particules est faible, la résistance du liquide est exprimée par un coefficient moyen, exprimant toutes les orientations possibles des particules (orientations au hasard). On définit également un rapport de coefficients de friction de solvatation d'une particule :

$$r = \frac{f}{f_0}$$

où  $f$  et  $f_0$  sont les coefficients respectifs de la particule solvatée et de la particule non hydratée.

Mouvement brownien

Une conséquence fondamentale de la théorie cinétique est que, en absence de toute force extérieure, toutes les particules en suspension, quelle que soit leur taille, possèdent la même énergie moyenne cinétique de translation. La moyenne de l'énergie cinétique est égale à :

$$\varepsilon_c = \frac{3}{2} KT$$

et selon les trois axes des, on a respectivement :

$$\varepsilon_{cx} = \frac{1}{2} KT, \varepsilon_{cy} = \frac{1}{2} KT \text{ et } \varepsilon_{cz} = \frac{1}{2} KT$$

C'est-à-dire on peut écrire :

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} KT, \text{ ect}$$

En d'autres termes, la vitesse moyenne de la particule augmente lorsque sa masse diminue. Le déplacement des particules individuelles change constamment de direction à la suite des collisions au hasard avec les autres particules, les molécules du milieu dispersant et les parois du récipient. Chaque particule suit un chemin compliqué en zigzag. Lorsque les particules sont suffisamment grosses, le déplacement est visible et l'on parle à ce moment de mouvement brownien. Si l'on traite le mouvement brownien comme un « cheminement tridimensionnel » au hasard, le déplacement moyen  $x$  de la particule à partir de sa position initiale le long d'un axe donné au bout d'un temps  $t$  est donné par l'équation d'Einstein :

$$\bar{x} = \sqrt{2 Dt}$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion que nous verrons dans la suite. Le coefficient de diffusion du matériel dispersé est relié au coefficient de friction  $f$  des particules par la loi de diffusion d'Einstein :

$$Df = KT$$

Ainsi, pour les particules sphériques, on a :

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta a} = \frac{RT}{6\pi\eta a N}$$



où N est le nombre d'Avogadro. On a :

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RTt}{3\pi\eta a N}}$$

N.B. La mesure du déplacement moyen brownien a servi à la détermination du nombre d'Avogadro (Perrin).

Phénomène de diffusion

La diffusion est la tendance des molécules de migrer d'une région à forte concentration vers une région à faible concentration ; c'est une conséquence directe du mouvement

brownien. La première loi de diffusion de Fick montre que la masse dm de substance qui diffuse dans la direction x dans un temps dt à travers une section A est proportionnelle à dC/dx :

$$dm = -DA \frac{dC}{dx} dt$$

où C est la concentration des particules au point considéré.

N.B. Le signe moins indique que la diffusion s'effectue dans une direction correspondant à une diminution de concentration (gradient de concentration). La vitesse de variation de la concentration à n'importe quel point est donnée par une expression équivalente (la deuxième loi de Fick) :

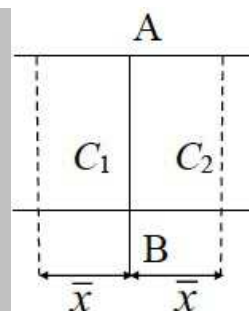
$$\frac{dC}{dx} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$$

Le facteur de proportionnalité D est appelé coefficient de diffusion. Ce n'est pas réellement une constante, car il dépend légèrement de la concentration. On peut utiliser les lois de Fick pour retrouver les deux équations d'Einstein :

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt}, Df = kt$$

## 1. 1. Equation de déplacement brownien

Considérons un plan AB séparant deux régions de concentration C1 et C2 (C1 > C2) dans une dispersion. Le déplacement moyen d'une particule perpendiculaire à AB sera x au temps t.



### 3. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales

La probabilité pour que la particule soit à gauche ou à droite est la même. La masse nette de particules déplacées à gauche vers la droite à travers l'unité de surface de AB au temps t sera égale à :

$$m = \frac{(C_1 - C_2) \bar{x}}{2}$$

soit encore :

$$m = \frac{(C_1 - C_2) \bar{x}^2}{2 \bar{x}}$$

Si on suppose que x est faible, alors on peut écrire :

$$\frac{(C_1 - C_2)}{\bar{x}} = \frac{-dC}{dx}$$

et par conséquent :

$$m = \frac{-1}{2} \frac{dC}{dx} \bar{x}^2$$

comme  $m = -D (dC/dx) t$ , alors on tire :

$$Dt = \frac{\bar{x}^2}{2} \text{ ou encore } \bar{x} = \sqrt{2Dt}$$

## 2. 2. Equation de diffusion

On peut également démontrer l'équation de diffusion de la manière suivante : le travail nécessaire pour déplacer une particule d'une distance dx contre une force de résistance de friction au mouvement f dt/dx peut être égalisé à la variation du potentiel chimique  $\mu$  donné  $d\mu = kT d \ln C$

$$Df = KT$$

Ultracentrifugation

Il existe un certain nombre de techniques expérimentales qui permettent de déterminer une courbe de distribution de taille des particules basées sur la sédimentation sous l'influence de la gravité. Cependant, cette sédimentation est limitée lorsqu'on atteint un diamètre d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Les particules colloïdales de taille inférieure sédimentent tellement lentement que les effets de mélange, de diffusion et de convection les maintiennent dispersées. On fait appel à la centrifugation. Dans ce cas, la force F qui agit sur la particule ou la molécule sera égale à :

Equilibre de sédimentation

Considérons à nouveau le flux de molécules ou de particules à travers la surface A d'une solution colloïdale où la concentration est C et le gradient de concentration  $dC/dx$ .

Effets de charges



### 3. Propriétés cinétiques des solutions colloïdales

La théorie de la sédimentation et de la diffusion est un peu plus compliquée lorsque les particules sont chargées. Les conterions plus petits sédimentent moins vite que les particules et restent en arrière ; ceci se traduit par l'établissement d'un potentiel qui tend à restituer la situation primitive, c'est-à-dire l'électroneutralité du système. Par conséquent, les conterions vont se mettre à sédimerter plus vite et les particules colloïdales moins vite que prévu. La situation est inverse pour la diffusion : les conterions petits diffusent plus vite que les particules colloïdales et entraînent ces dernières avec eux et augmentent ainsi leur vitesse de diffusion. On remédie à ces inconvénients en travaillant dans un milieu à forte concentration en sel (électrolyte). Dès qu'un potentiel se développe, il est aussitôt neutralisé par un nombre important de conterions.

#### Pression osmotique

La mesure des propriétés associatives (ou d'association) (abaissement de la pression de vapeur, abaissement du point de congélation, élévation du point d'ébullition ou de la pression osmotique) constitue un procédé standard pour la détermination de la masse moléculaire de substances dissoutes. Parmi ces méthodes, seule la mesure de la pression osmotique apporte des résultats valables dans l'étude des macromolécules. Considérons par exemple, une solution de 1 g de matériau macromoléculaire de masse 50 000 dissout dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. Si l'on admet un comportement idéal, l'abaissement du point de congélation : La pression osmotique à 20°C est donnée par :

$$P_{oc} = C R T$$

#### L'équilibre membranaire de Donnan (effet de Donnan)

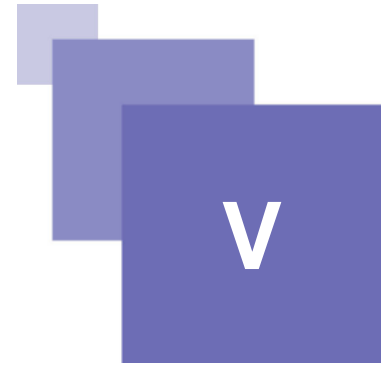
Des complications apparaissent lorsque des solutions contenant chacune des espèces ioniques qui ne diffusent pas et des espèces ioniques qui diffusent sont en présence. Donnan a montré que lorsque les ions qui ne diffusent pas sont concentrés sur un côté de la membrane semi-perméable, la distribution des ions qui diffusent est inégale à l'équilibre. Elle est plus grande du côté de la membrane où se trouvent les ions qui ne diffusent pas. La distribution peut être calculée avec la thermodynamique bien qu'une simple analyse cinétique soit suffisante. Supposons que nous ayons des volumes égaux d'une solution de sel de sodium d'une protéine et d'une solution de chlorure de sodium dont les concentrations respectives a et b sont égales et séparées par une membrane semi-perméable.

#### Mouvement brownien de rotation

Les molécules et les particules en plus de leur déplacement de translation présentent également des mouvements de rotation autour de leurs axes si elles ne sont pas symétriques. En absence de toute force extérieure, il existe une orientation au hasard. On définit des coefficients de rotation (ellipsoïdes de révolution par exemple). Sous l'influence de forces extérieures d'orientation, un alignement des molécules se fait et le système devient anisotrope. On peut tirer des conclusions concernant les dimensions des particules et leur forme. Les méthodes utilisées sont la biréfringence d'écoulement ou la mesure de la dispersion diélectrique (molécules dipolaires, par exemple).



# 4. Propriétés optiques des solutions colloïdales



## A. A. Diffusion de la lumière

Quand un faisceau de lumière tombe sur une solution colloïdale ou une dispersion, une partie de la lumière est absorbée (coloration si certaines longueurs d'ondes sont sélectivement absorbées) une autre est diffusée et une troisième est transmise sans changement à travers l'échantillon.

Effet Tyndall-turbidité

Toutes les substances sont capables de diffuser la lumière (effet de Tyndall). Toutefois, la turbidité importante des dispersions colloïdales conduit à une diffusion beaucoup plus importante de la lumière. Les rayons du soleil sont quelquefois visibles en regardant la poussière de l'air. Les solutions de certaines substances macromoléculaires apparaissent transparentes, mais en réalité il existe une faible turbidité. Uniquement un système parfaitement homogène ne diffuse pas la lumière, par conséquent, même les liquides purs ou les gaz sans poussière sont légèrement turbides.

Mesure de la lumière diffusée

Comme nous allons le voir, l'intensité, la polarisation et la distribution angulaire de la lumière diffusée à partir d'une dispersion colloïdale dépendent de la taille et de la forme des particules, des interactions entre particules et le milieu dispersant. Ces mesures sont par conséquent, très importantes pour la détermination du système et elles ont trouvé un impact certain dans l'étude des matériaux macromoléculaires dissous. L'intensité de la lumière diffusée par une solution colloïdale ou d'une suspension de faible turbidité est mesurée directement. Une cellule de détection est montée sur un bras rotatif qui permet de mesurer l'intensité diffusée selon différents angles et elle est munie d'un polaroïde pour étudier la polarisation de la lumière diffusée. Bien que simple dans son principe, les mesures de la lumière diffusée présentent de nombreuses difficultés

Diffusion par les particules de petites tailles

Raleigh a posé les fondements de la théorie de la diffusion de la lumière en appliquant la théorie électromagnétique de la lumière à la diffusion de la lumière

#### 4. Propriétés optiques des solutions colloïdales

sur de petites particules sphériques n'adsorbant pas la lumière dans un milieu gazeux. Quand une onde électromagnétique d'intensité  $I_0$  et de longueur d'onde  $\lambda$  tombe sur une particule de petite taille inférieure à  $\lambda/20$  et de polarisabilité  $\alpha$ , il apparaît des dipôles induits oscillants dans la particule. La particule constitue alors une deuxième source d'émission d'une radiation diffuse de même longueur d'onde que celle de la lumière incidente.

##### Interférences interparticules

Si les sources de diffusion sont très proches les unes des autres et réparties d'une manière régulière (espacement), comme dans une substance cristallisée, on aura une diffusion cohérente et par conséquent une destruction presque totale des ondes diffusées par interférence, de sorte que l'intensité de la lumière diffusée résultante sera pratiquement nulle. Quand les sources sont réparties au hasard, ce qui est virtuellement le cas des gaz, des liquides et des solutions ou suspensions diluées, il n'existe pas de relations définies entre phases (on a une diffusion incohérente) et la neutralisation des ondes diffusées sera incomplète.

##### Détermination des masses moléculaires à l'aide des mesures de diffusion de la lumière

Si les dimensions de la particule diffusante sont toutes inférieures à environ  $\lambda/20$ , alors les ondes de lumière diffusée provenant des différentes parties de la particule ne peuvent pas être hors phase de plus d'environ  $\lambda/10$ , et ainsi leurs amplitudes sont pratiquement additives. L'amplitude totale de la lumière diffusée à partir d'une telle particule sera, par conséquent, proportionnelle au nombre de parties diffusantes de la particule c'est-à-dire à son volume et par conséquent sa masse. L'intensité totale de la lumière diffusée sera de ce fait proportionnelle au carré de la masse de la particule.

##### Diffusion par les particules de grande taille

La théorie de la diffusion de la lumière est plus compliquée quand une ou plusieurs dimensions de la particule dépassent  $\lambda/20$ . Ces particules ne peuvent alors plus être considérées comme des sources ponctuelles de lumière diffusée et des interférences de lumière diffusée par différents points de la même particule doivent être prises en considération.

##### Microscope électronique

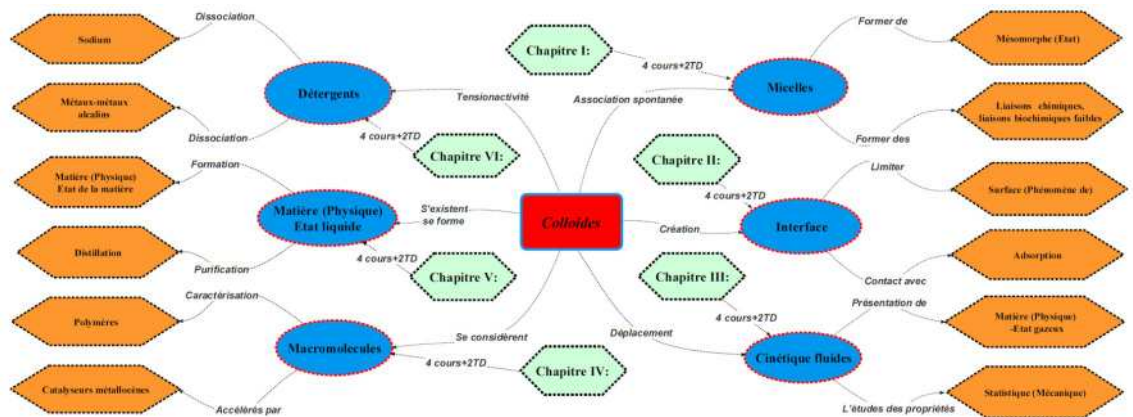
Les particules colloïdales sont souvent trop petites pour être observées, avec le microscope optique dont le pouvoir de résolution est limité par la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière utilisée.



# Carte conceptuelle

VI

Nouvelle carte conceptuelle



Carte conceptuelle améliorée

# Exercices d'apprentissages

VII

## A. Chapitre I

### *Exercice 1*

Quelle est la surpression à l'intérieur d'une goutte de pluie (sphérique) de diamètre  $d$  d'environ 3 mm. Quelle est l'énergie minimum nécessaire à la formation de cette goutte d'eau ?

On donne:  $\sigma_{\text{eau}} = 73 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ .

### 1. Exercice 2

Pour le chloroforme, l'énergie interfaciale liquide-air est de  $26.9 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ . L'énergie interfaciale liquide-eau est de  $32.3 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ . La tension superficielle de l'eau est, à la même température,  $72.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ .

1. Quelle est l'énergie d'adhésion chloroforme-eau ?
2. Une goutte de chloroforme s'étale-t-elle à la surface de l'eau ?

### 2. Exercice 3

Quelle sera la hauteur  $h$  atteinte dans un tube capillaire de diamètre intérieur  $d$  égal à 0.2 mm s'il est plongé dans du mercure propre est non mouillant ?

Refaire le calcul dans le cas de l'eau pure et parfaitement mouillant.

Donnés :  $\sigma_{\text{eau}} = 73 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ,  $\sigma_{\text{Hg}} = 420 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ ,  $\rho_{\text{Hg}} = 13.6 \text{ g/cm}^3$  et  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ .

### 3. Exercice 4

En fin d'expiration, le rayon moyen d'un alvéole pulmonaire est égal à  $r = 0.12 \text{ mm}$ . Lors de l'inspiration, ce rayon devient égal à  $r = r' \times \sqrt[3]{3/2}$ .

Calculer l'énergie nécessaire à l'augmentation de la surfaces des alvéoles lors de l'inspiration si l'hypophase était constitué d'eau pure dont la tension superficielle est de  $\sigma = 75 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ .

# Références Bibliographiques

VIII

## A. Chapitre I

- 1- D.H. EVERETT,  
« Basic Principles of Colloid Science », Edited by Royal Society of Chemistry,  
London,  
1992.
- 2- « Colloïdes et interfaces », Ecole d'été, 6-17 septembre 1983, Aussois – France,  
responsables  
scientifiques : Cazabat et Veyssie.
- 3- D. J. SHAW,  
« Introduction to Colloid and Surface Chemistry», Ed. Butterworth-Heinemann,  
London,  
1992.
- 4- W. B. RUSSEL, D. A. SAVILLE and W. R. SHOWALTER,  
« Colloidal dispersions », Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- 5- D. F. EVANS and H. WENNERSTRÖM,  
« The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet»,  
Ed. VCH Publishers, New York, 1994.
- 6- C. J. VAN OSS,  
« Forces interfaciales en milieux aqueux », Ed. Masson, Paris 1996.
- 7- S. P. STOYLOV,  
« Colloid Electro-Optics : Theory, Techniques, Applications», Ed. Academic Press,  
London, 1991.
- 8- J. PORE,  
« Emulsions, micro-émulsions, émulsions multiples », Ed. Editions Techniques des  
Industries des Corps Gras., Neuilly, 1992.  
Tayssir Hamieh, Physico-chimie des colloïdes  
5
- 9- Y. MOROI,  
« Micelles : Theoretical and Applied Aspects», Ed. Plenum Press, New York, 1992.
- 10- Th. F. TADROS,

« Polymers in Colloid Systems: Adsorption, Stability and Flow», Ed. Elsevier, Amsterdam, 1988.

11- B. SIFFERT and T. HAMIEH ,

« Effect of mineral impurities on the charge and surface potential of coal: application to

obtaining concentrated suspensions of coal in water »,

Colloids and Surfaces, 35, 1989, 27-40.

12- T. HAMIEH and B. SIFFERT,

« Interactions between particles in suspension: application to coal-water suspensions »,

J. Chim. Phys. », 88, 1991, 537-542.

13- T. HAMIEH and B. SIFFERT,

« Theoretical and practical study of a stability test: application to highly concentrated coal

suspensions »,

Advanced Powder Technol., 5(2), 1994, 143-160.

14- T. HAMIEH et B. SIFFERT,

« Calcul du potentiel et de la densité de charge de surface d'une sphère chargée en présence

d'électrolytes dissymétriques »,

J. Chim. Phys., 89, 1992, 1799-1834.

