

1. Quelles sont les différentes forces (attractives et répulsives) qui pourraient agir entre les particules d'une poudre en suspension? Quelle est la constante d'Hamaker et son rôle?

Solution

Forces attractives : -Forces de dispersion (ou de Van der Waals) (peuvent devenir répulsives parfois entre particules de nature différente). Elles résultent des fluctuations des dipôles dans les particules.

-Forces interparticulaires magnétiques entre des éléments comme Fe, Ni, Co et Cr.

-Forces provenant de particules chargées de manière opposée.

-Force hydrophobe (se développent entre les particules hydrophobes immergées dans l'eau mais difficile à prouver).

Forces répulsives : -forces électrostatiques provenant de charges de même signe.

-Forces dues aux polymères adsorbés (stabilisation stérique).

Avec des forces de Van der Waals, l'intensité de l'énergie d'interaction vaut $V_A(h) = -A \cdot H$ où h est la distance de séparation entre particules, H un facteur géométrique et A est la constante de Hamaker. Cette constante dépend des propriétés diélectriques des particules et du milieu les séparant et détermine la magnitude de force attractive VdW.

2. Comment varie l'énergie d'interaction en fonction de la taille d'une particule et la concentration d'ions en solution selon la théorie DLVO?

Solution

L'énergie d'interaction est plus élevée lorsque la taille des particules est grande, c'est-à-dire plus attractive.

L'énergie d'interaction répulsive est de plus en plus faible lorsque la concentration d'ions augmente.

3. Quelles sont les forces motrices pour la stabilisation colloïdale par adsorption de polymères à longues chaînes moléculaires? Quelle est l'importance de l'interaction solvant-polymère?

Solution

Les polymères adsorbés limitent la distance d'approche entre particules. Cela empêche les particules de se trouver aux faibles distances où les forces attractives de Van der Waals prédominent. Il s'agit de la stabilisation stérique.

La force de répulsion comporte deux types d'effets :

-il y a un changement d'enthalpie lorsque les chaînes de particules de deux particules s'interpénètrent (diminution de la surface de contact avec le solvant) et enthalpie de mélange.

-il y a aussi un changement d'entropie dû au fait que les polymères peuvent adopter moins de configurations que lorsque la particule est isolée. L'énergie libre est donc plus grande l'entropie diminue, ce qui est défavorable.

Cela provoque une pression osmotique due au solvant qui se dirige vers les zones à forte concentration en polymères.

4. Quel type de polymère est le acide polyacrylique (PAA) ? Comment il peut être utilisé pour stabiliser une suspension d'une poudre céramique (e.g. alumine Al_2O_3) à quelle pH est-il le plus efficace ?

Solution

Le PAA est un polyélectrolyte avec des groupes carboxylate dissociable (la majorité sont dissociés à pH >6). Pour stabiliser une suspension d'alumine il faut que le PAA est dissocié si non l'eau n'est pas un bon solvant donc il faut que le pH est ≥ 6 . Il y a l'effet stérique de l'épaisseur de la couche adsorbée et effet électrostatique des groupes carboxylate – donc ensemble l'effet connu comme electro-sterique.

5. Calculer le nombre d'aggrégation de micelles formées par des surfactants à chaîne hydrocarbonée simple comportant 10 carbones, en supposant que le noyau hydrocarboné forme une sphère de rayon égal à la longueur étendue de la chaîne hydrocarbonée. Faire le même calcul pour des chaînes hydrocarbonées comportant 12 et 16 carbones. Note : le nombre d'aggrégation est $n_a = \text{volume d'une micelle} / \text{volume d'une molécule de surfactant}$.

Solution

Calcul de la longueur l de la chaîne hydrocarbonée : utiliser l'Eq. (1.3.3) :

$$l = 0.15 + 0.127n_c \text{ [nm]}$$

Dans le cas présent, $n_c = 10$, et donc $l = 0.15 + 1.27 = 1.42 \text{ [nm]}$.

Le volume de la sphère correspondante est $V_s = 4\pi l^3/3 = 1.99 \text{ [nm}^3\text{]}$

Volume d'encombrement v d'une chaîne hydrocarbonée : utiliser l'Eq. (1.3.2) :

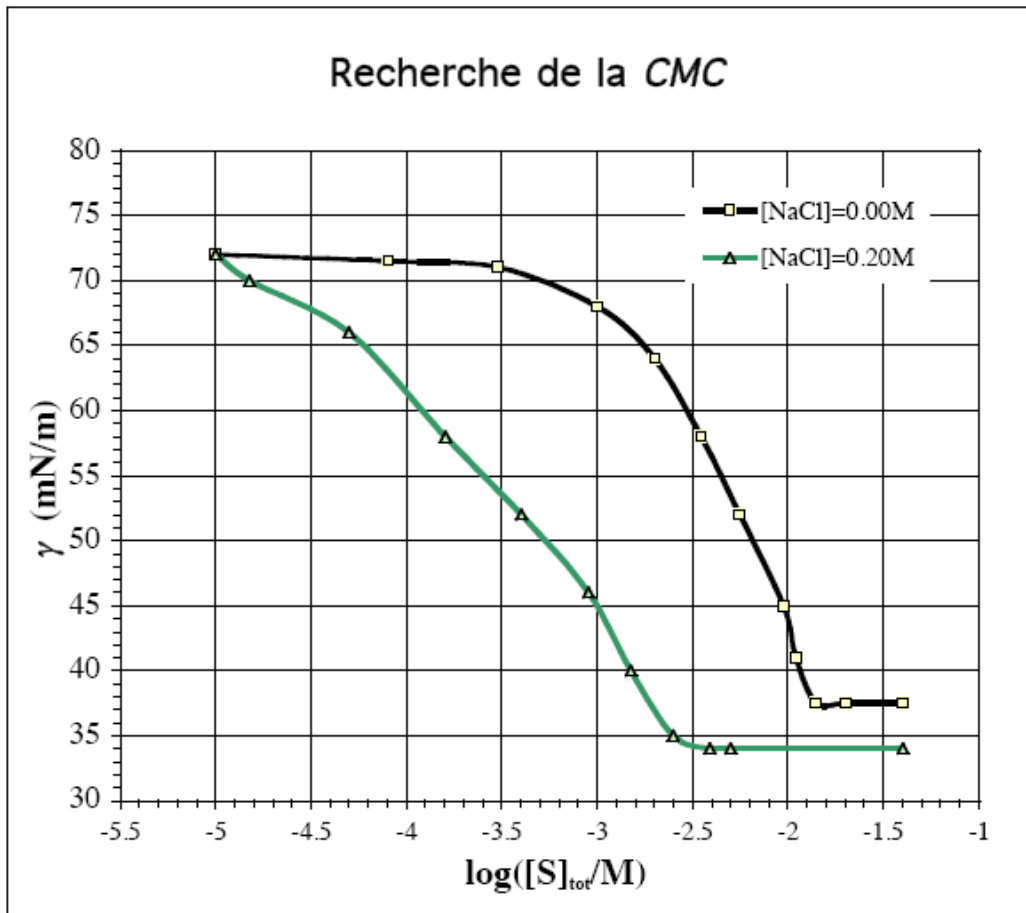
$$v = 0.027(n_c + n_{Me}) \text{ [nm}^3\text{]}$$

Dans le cas présent, $n_{Me} = 1$, et donc $v = 0.027 \times 11 = 0.297 \text{ [nm}^3\text{]}$.

Le nombre d'aggrégation n_a est égal au rapport V_s/v : dans le cas présent,

$n_a = 1.99/0.297 = 40$. Pour $n_c = 12$, on trouve $n_a = 56$. Pour $n_c = 16$, on trouve $n_a = 95$.

6. Le graphe I ci-après montre l'évolution de la tension superficielle de solutions aqueuses en fonction de la concentration en chlorure de dodécylammonium (eau pure, ou solution aqueuse 0.20 [M] en NaCl).
- Expliquer en termes moléculaires l'influence de la concentration en surfactant $[S]_{\text{tot}}$ sur la tension superficielle.
 - Déterminer la CMC correspondant à chacune des courbes.
 - Expliquer l'influence de NaCl sur la CMC .



Graphe I Variation de la tension superficielle d'une solution en fonction de la concentration totale en tensioactif.

Solution

a) Lorsque la concentration en surfactant $[S]_i$ augmente, une quantité croissante de molécules de surfactant s'accumule à l'interface liquide-vapeur ; les molécules de surfactant se positionnent à l'interface liquide-vapeur en exposant à la solution leur tête polaire, tandis que leur chaîne alkyle est expulsée de la solution.

b) Chercher graphiquement sur chaque courbe le point de cassure (voir figure), et lire la valeur de $\log([S]_i/M) = y$; $CMC = 10^y [M]$.

Pour $[NaCl] = 0.0 [M]$, on trouve :

$$\log[S_i] = -1.9 \Rightarrow [S_i] = 10^{-1.9} = 1.26 \times 10^{-2} [M]$$

Pour $[NaCl] = 0.10 [M]$, on trouve :

$$\log[S_i] = -2.6 \Rightarrow [S_i] = 10^{-2.6} = 1.53 \times 10^{-3} [M]$$

c) Une augmentation de la concentration en électrolyte a pour effet d'élever la force ionique de la solution, et donc de diminuer la portée des forces électrostatiques répulsives entre les têtes ionisées des molécules de surfactant ; par suite, l'aggrégation des molécules de surfactant en micelles est plus facile et la concentration critique de formation des micelles est abaissée.

7. En utilisant le logiciel Hamaker –quelle est la distance de la minimum secondaire pour une alumine AA04 de Sumitomo en présence des ions Mg^{2+} et Y^{3+} (concentration ci-dessous). Quelle est la barrière

électrostatique nécessaire pour une stabilité d'un jour pour une suspension (30% poids) de AAO4 dopé avec Y^{3+} . Pour une stabilisation stérique quelle est l'épaisseur de couche adsorbée nécessaire ?

Données : Al_2O_3 - Hamaker constant: $3.67 \cdot 10^{-20} J$, AA04 – Sumitomo - $D_{v10}=200$ nm $D_{v50}=500$ nm $D_{v90}=1655$ nm, pH=4, potentiel zêta 60 mV - HNO_3 (0.005M) Dopants Mg^{2+} , Y^{3+} (sels des nitrates-0.005M)

Solution

Avec le logiciel Hamaker et le plan de zêta à l'épaisseur de double couche

Pour Mg^{2+} et HNO_3 – minimum secondaire de -4.21 kT à 22.80 nm ($k^{-1} = 2.5$ nm)

Pour Y^{3+} et HNO_3 – minimum secondaire de -5.99 kT à 17.70 nm ($k^{-1} = 1.84$ nm)

Pour Mg^{2+} & Y^{3+} & HNO_3 - minimum secondaire de -8.48 kT à 13.40 nm ($k^{-1} = 1.58$ nm)

La barrière électrostatique pour une stabilité d'un jour avec Y^{3+} est 23.49 mV

Pour Y^{3+} - il faut une couche de 20 nm - mais qui donne toujours un minimum secondaire de -2.19 kT à 40 nm.....

8. Donne un exemple d'utilisation de la chimie colloïdale dans la vie courante.

Dispersion des ciments, alimentation.(du lait – emulsion), détergents, peintures, cosmétiques.....