



Olivier Diat, **Jean-François Dufrêche**, Agnès Grandjean,
Daniel Meyer, Serguei Nikitenko, Thomas Zemb

Cours de chimie séparative



2009-2010



Plan de cours (I)

Energétique de la chimie séparative entre phases liquides (*Thomas Zemb*)

Modélisation mésoscopique d'une interface liquide-liquide (*Jean-François Dufrêche*)

Pression osmotique de systèmes chargés ou à reconnaissance ionique (*Thomas Zemb*)

Interaction électrostatique en phase liquide et près d'une interface (*Jean-François Dufrêche*)

Une mise en évidence de l'interaction de van der Waals dans un système séparatif sans complexation (*Thomas Zemb*)

Interaction de van der Waals et forces de dispersion (*Jean-François Dufrêche*)

Pressions de vapeur dans des solvants : cas des extractants (*Thomas Zemb*)

Le mésoscopique des années 50 : DLVO et ses problèmes de cohérence (*Jean-François Dufrêche*)

Les forces d'hydratation : mythe ou réalité ? (*Thomas Zemb*)

Transition de phases dans les verres (*Agnès Grandjean*)

*Transparents/notes de cours transmis aux
inscrits*



Plan de cours (II)

Effet des ultra-sons sur l'interface liquide-solide (*Serguei Nikitenko*)

Les bases de l'électro-cinétique : mobilité électrophorétique (*Jean-François Dufrêche*)

La « bataille pour l'eau » la déplétion des solutés et l'instabilité (*Thomas Zemb*)

La pression osmotique (systèmes neutres et chargés) et les forces de déplétion (*Jean-François Dufrêche*)

Caractérisation de fluides complexes par diffusion micelles, microémulsions, gels de polymères, membranes (*Olivier Diat*)

Vision Smoluchowski du transport des espèces (*Jean-François Dufrêche*)

Progrès récents dans la chimie moléculaire des actinides (*Daniel Meyer*)

Structure électronique des éléments de transition 5f. (*Daniel Meyer*)

Actinide : des l'ion à la nanoparticule (*Daniel Meyer*)

Vision Smoluchovski de la cinétique chimie entre nanoparticules et colloïdes (*Jean-François Dufrêche*)

Energie de courbure dans les films flexibles : diagrammes de phases (*Thomas Zemb*)

Agrégation de nanoparticules : facteurs de forme, facteurs de structure théoriques et information contenue dans ces termes (*Olivier Diat*)

La séparation isotopique par voie chimique : les observations sont-elles confrontables aux théories ? (Stéphane Pellet-Rostaing)

Théorie de la séparation isotopique par complexation : au-delà de Bodenhansen ? (Orateur à définir)



Théorie DLVO : Van der Waals

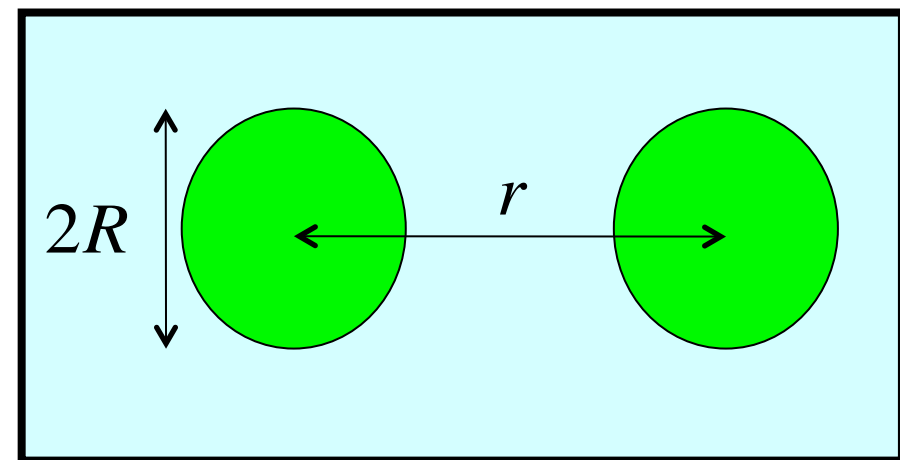
Forces entre deux (macro)-particules chargées identiques

☞ Forces de Van der Waals

$$\begin{aligned} V^{vdW}(r) &= -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} - \ln \frac{r^2}{r^2 - 4R^2} \right] \\ &= -\frac{16}{9} A \left(\frac{R}{r} \right)^6 \quad \text{si } r \gg r \end{aligned}$$

$A > 0$

Interaction attractive





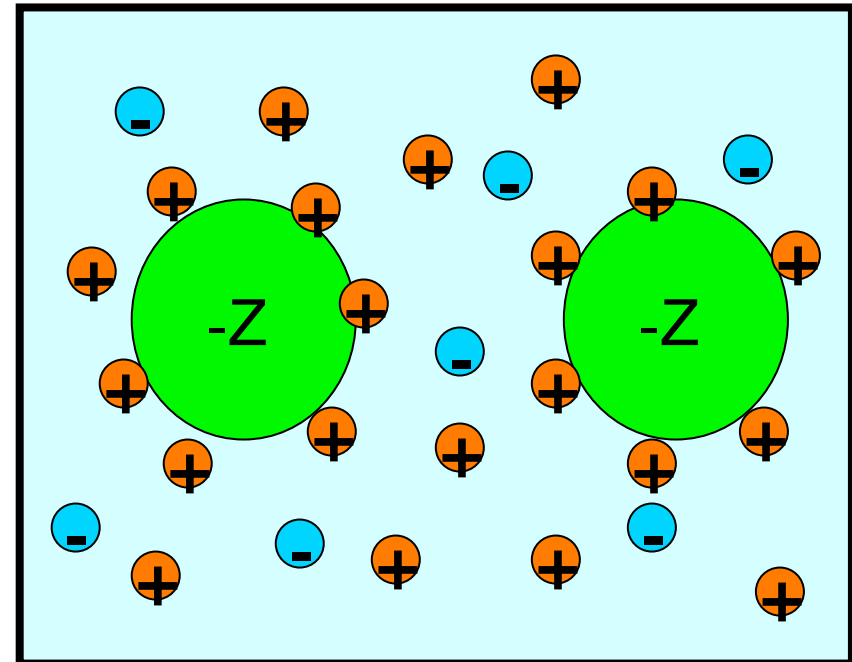
Théorie DLVO : Coulomb

Forces entre deux (macro)-particules chargées identiques

☞ Forces électrostatiques

- globalement répulsives
- dépend des petits ions en présence

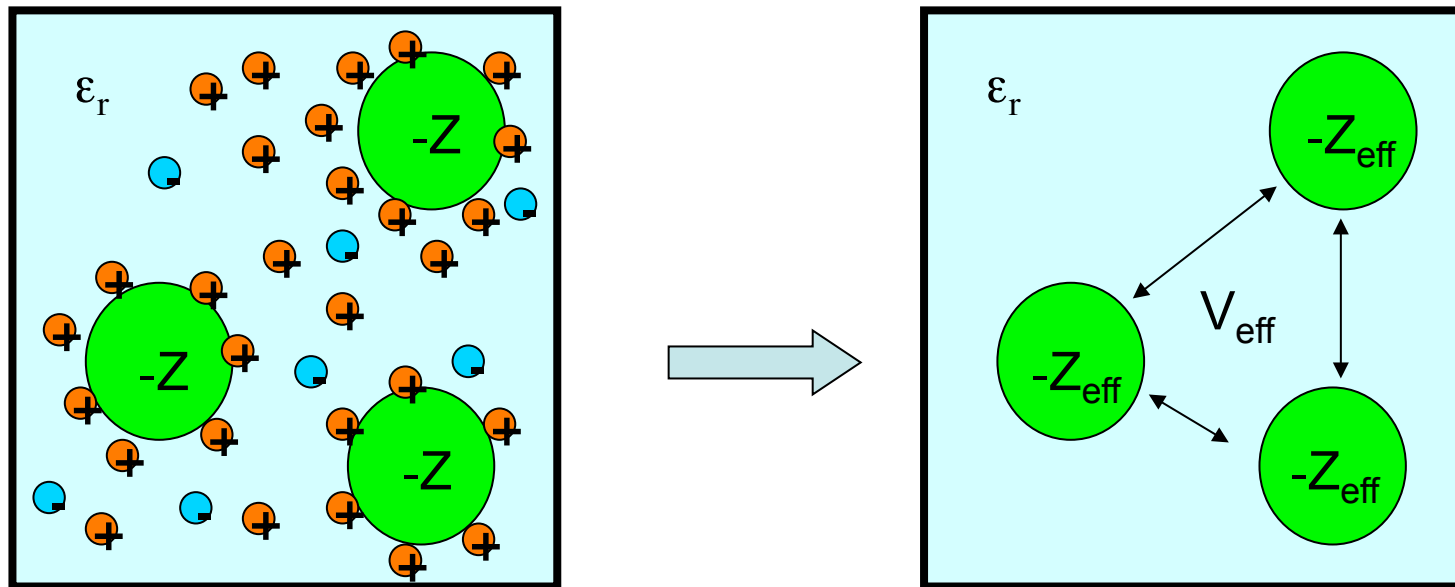
force moyennée sur
les configurations des
petits ions





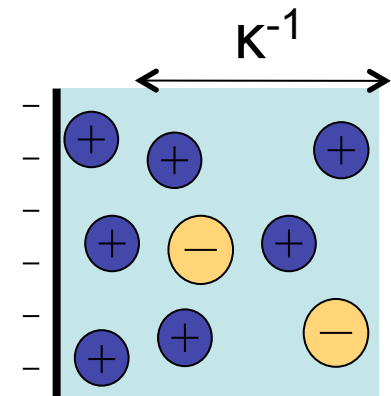
Théorie DLVO : Coulomb

Principe du calcul



Théorie de la **double couche diffuse** autour de chaque particule

Distance de Debye $L_D = \kappa^{-1}$ taille de la couche diffuse, dépend de la concentration en petits ions



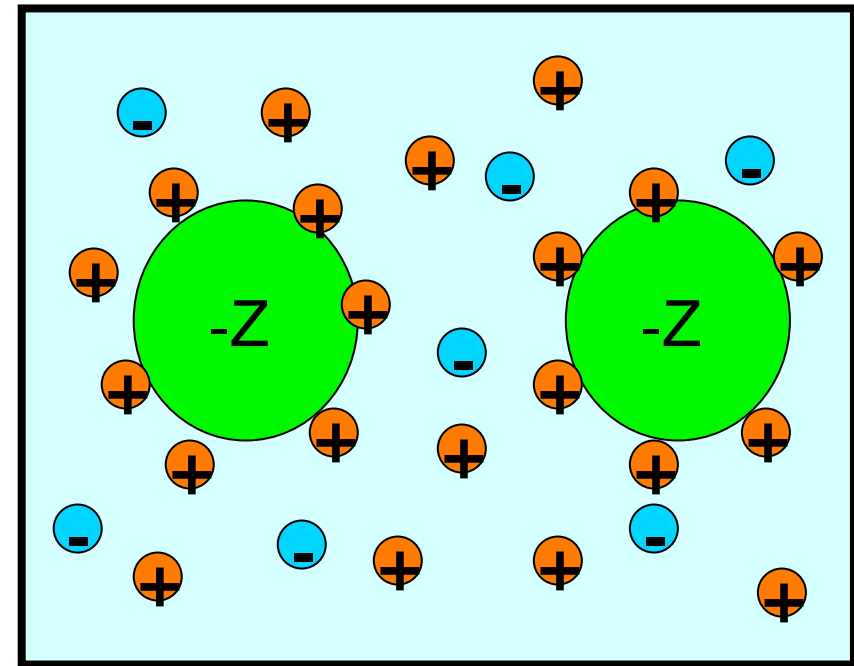


Théorie DLVO Coulomb

Force électrostatique : bilan

$$V_{\text{élec}}(r) = V_{\text{DLVO}}(r) = \frac{Z_{\text{DLVO}}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{avec} \quad Z_{\text{DLVO}} = Z_{\text{eff}} \frac{\exp(\kappa R)}{1 + \kappa R}$$

- ➡ $\exp(-\kappa r)/r$ au lieu de $1/r$
- ➡ **écranage** électrostatique
- ➡ Force répulsive
- ➡ Z_{eff} charge effective (différent de Z charge de structure)

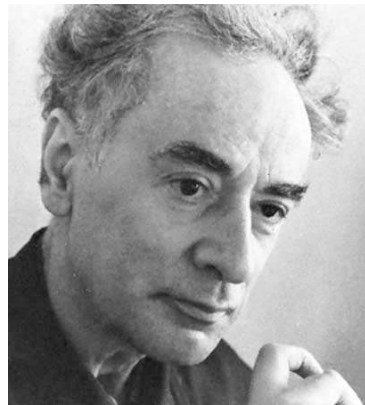


Approximation du calcul : addition directe des atmosphères ioniques $r \gg \kappa^{-1}$

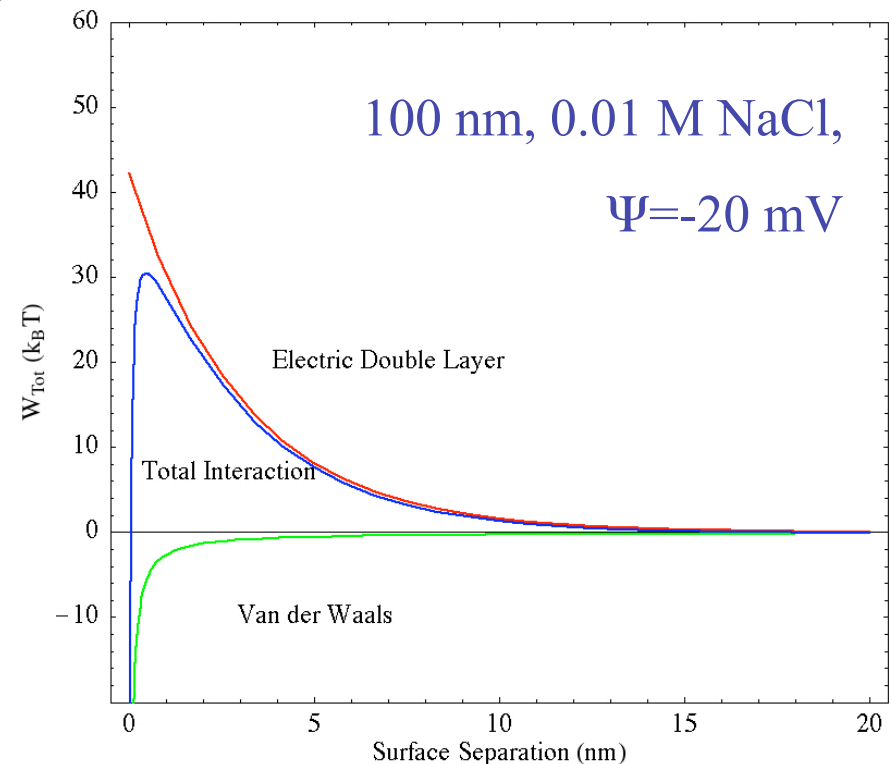


Théorie DLVO – le principe

Derjaguin, Landau, Verwey and
Overbeek (1939-1945)

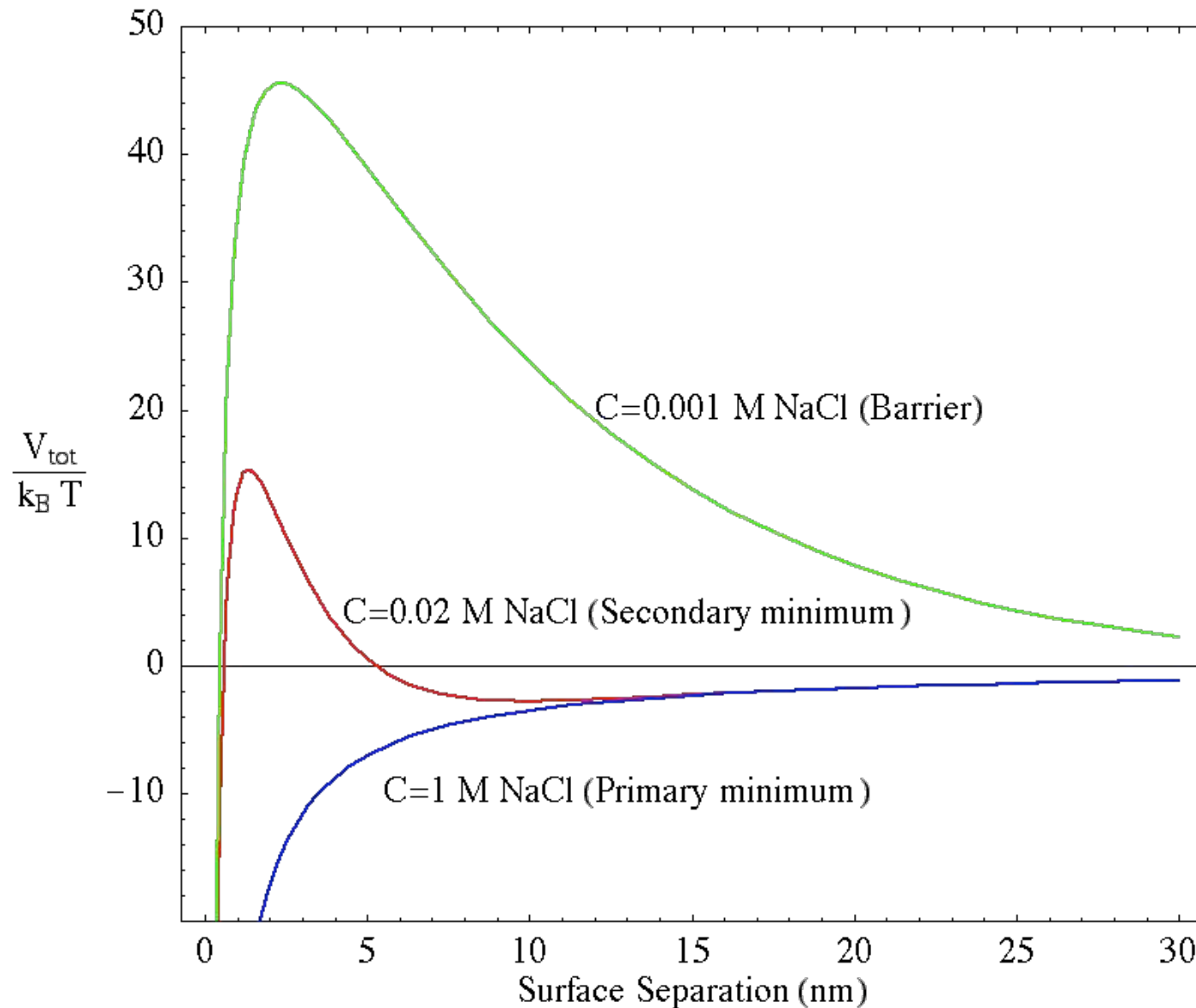


On peut additionner la force de
Van der Waals et la force
électrostatique





Théorie DLVO – effet du sel ajouté



L'ajout de sel
augmente
l'écrantage.

La force
électrostatique
diminue

Application :
stabilité des
suspensions
colloïdales

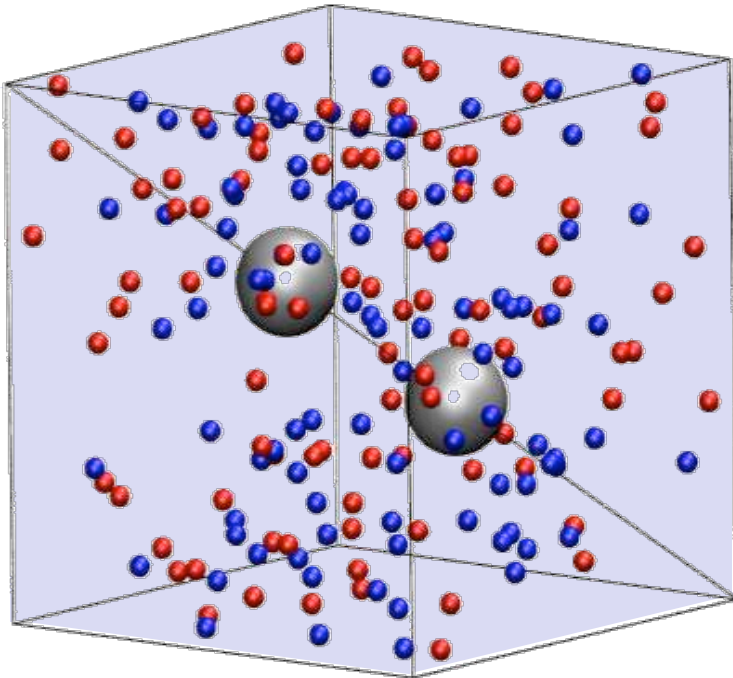
Schultz – Hardy
 $C_{\text{floculation}} \propto 1/v^6$
v valence du sel



Vision plus moderne

Calcul du potentiel effectif de paire

- Boîte de simulation = 2 nanoparticules + petits ions

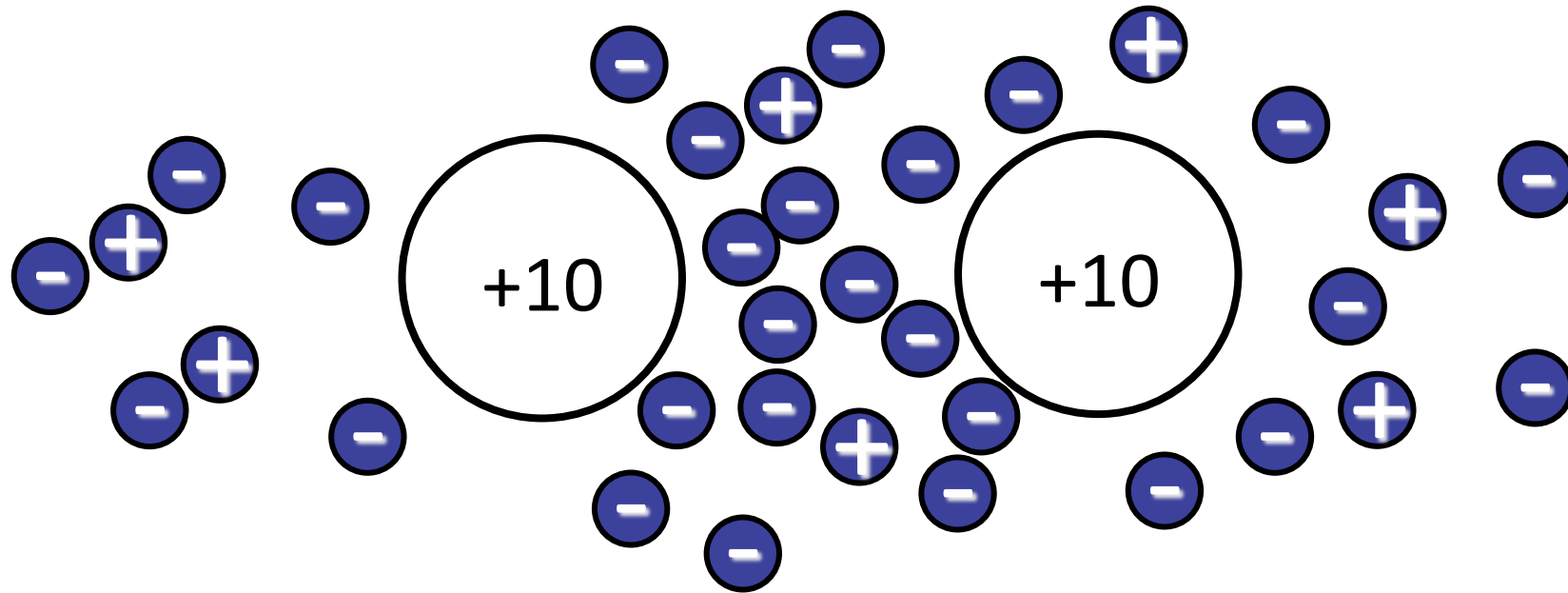


- Positions des nanoparticules fixées
- Simulations de type Monte-Carlo
 $P(r) \propto \exp(-\beta(V(r)))$
- Force moyennée sur les configurations des petits ions

(Wu et al. PNAS 1998)



Vision plus moderne



2 interactions
à l'échelle « petits grains »
(Coulomb + répulsion à courte
portée)



2 interactions
effectives
à l'échelle
« gros grains »



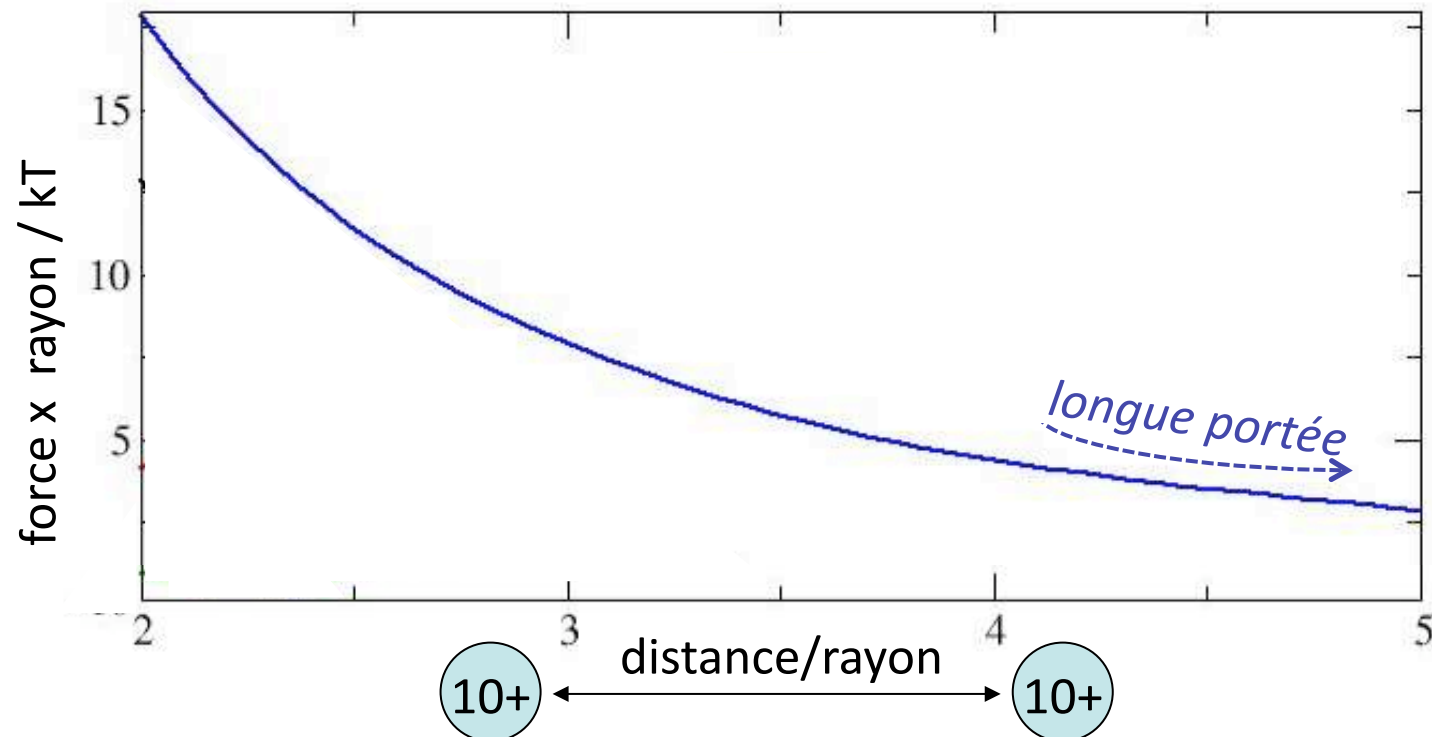
contribution de
volume exclu

contribution
coulombienne



Vision plus moderne

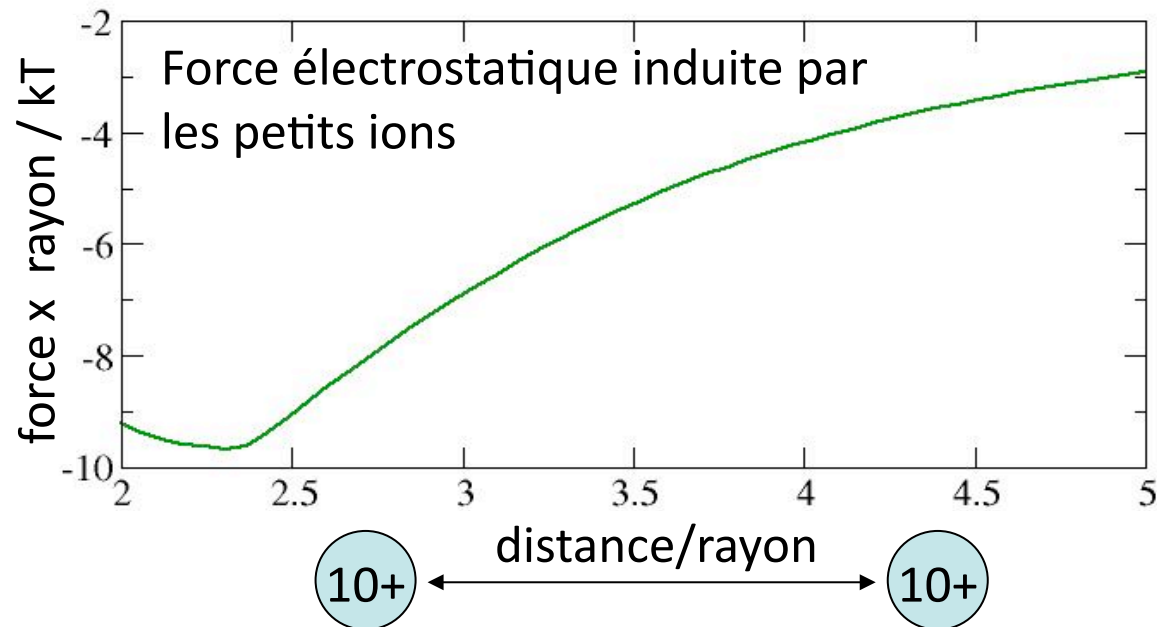
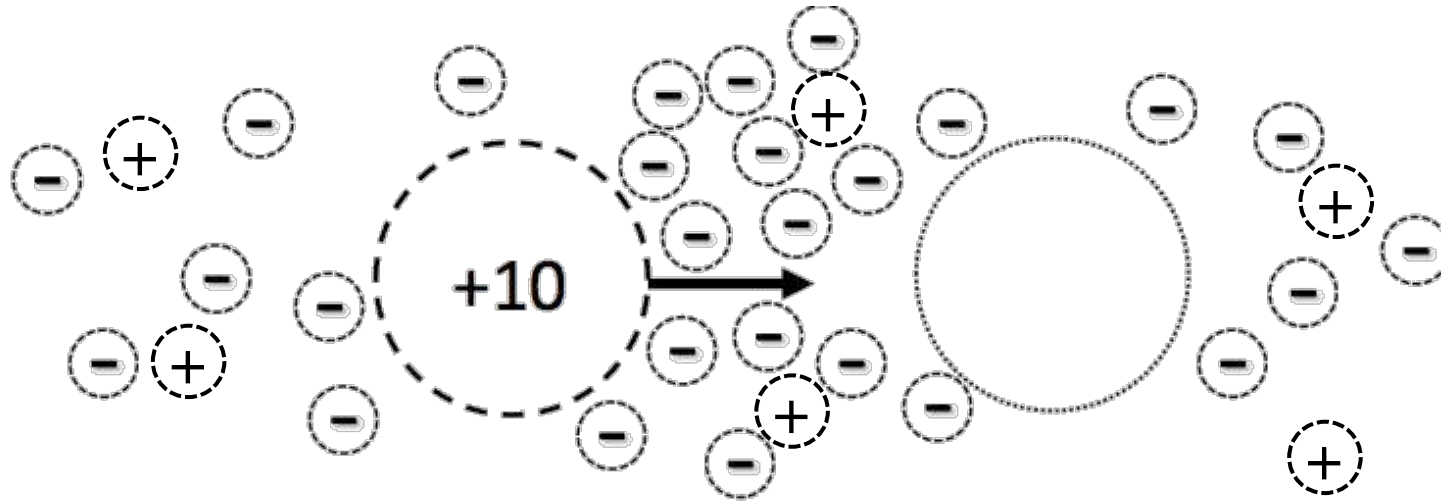
Force coulombienne directe





Vision plus moderne

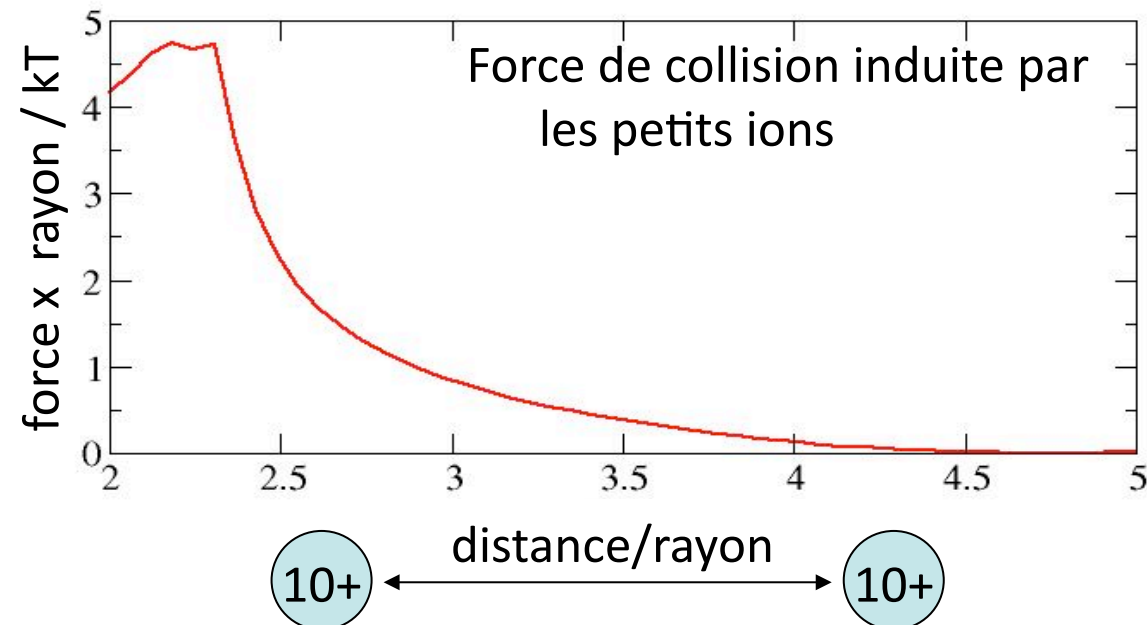
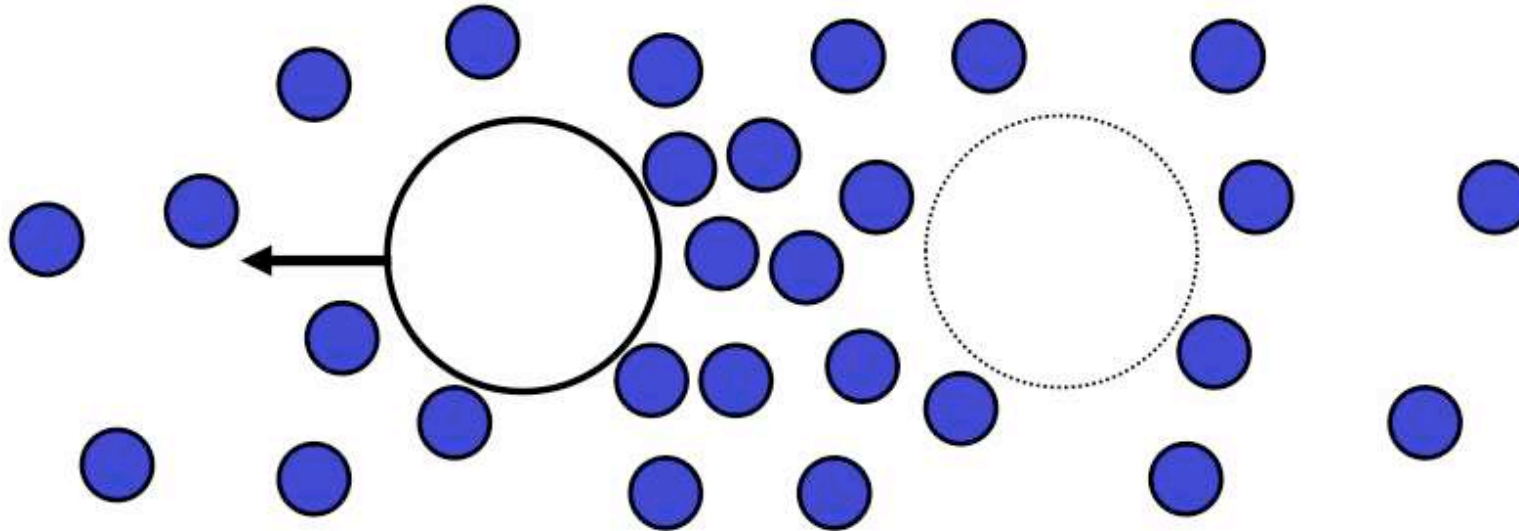
Ecrantage électrostatique





Vision plus moderne

Force de « collision »

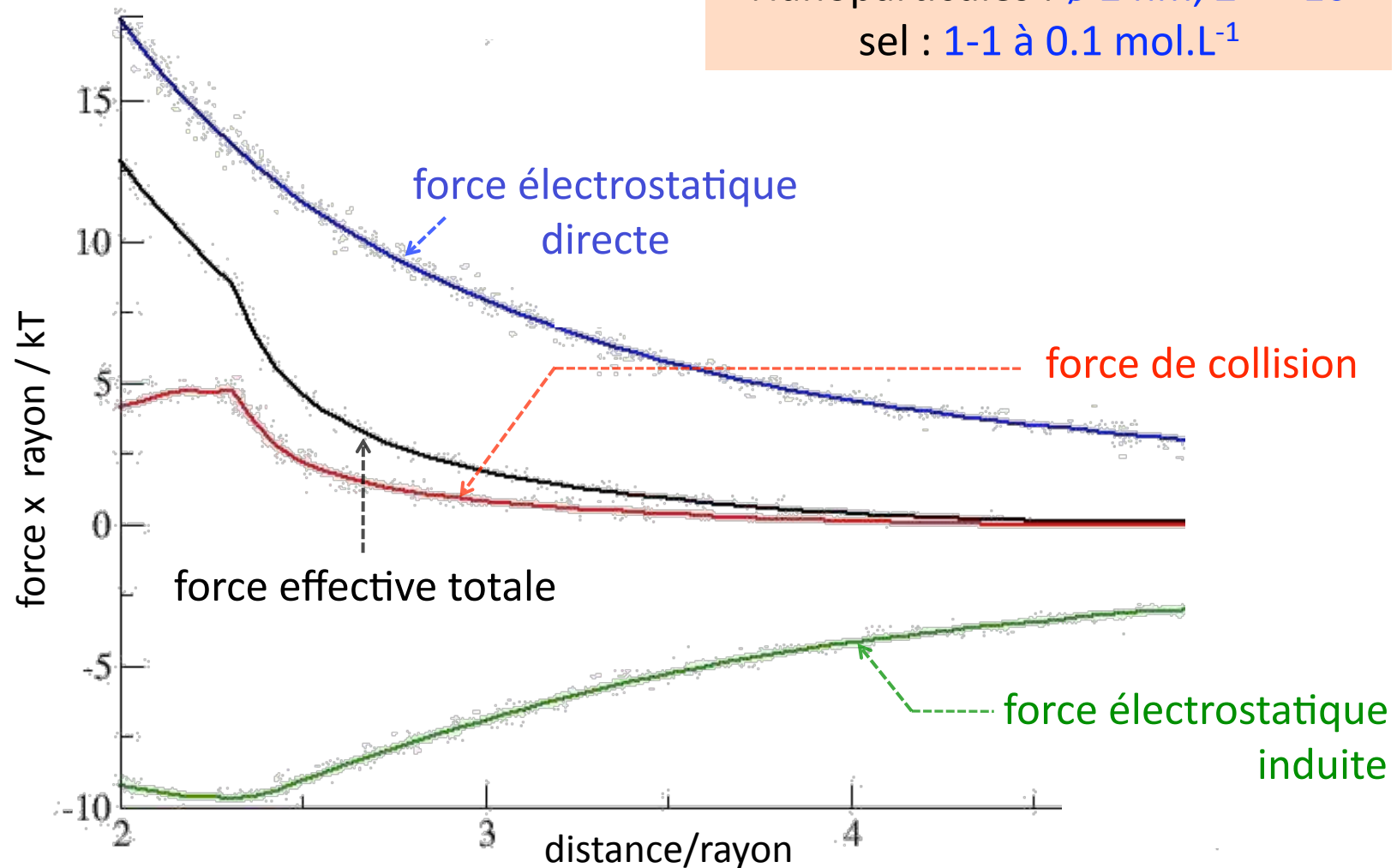




Vision plus moderne

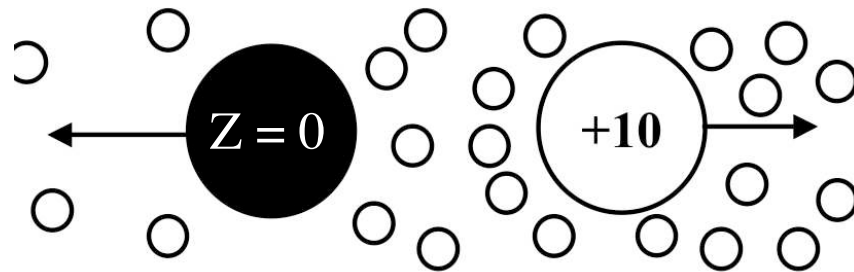
Force effective totale

Nanoparticules : $\varnothing$ 2 nm, $Z = +10$
sel : 1-1 à 0.1 mol.L⁻¹

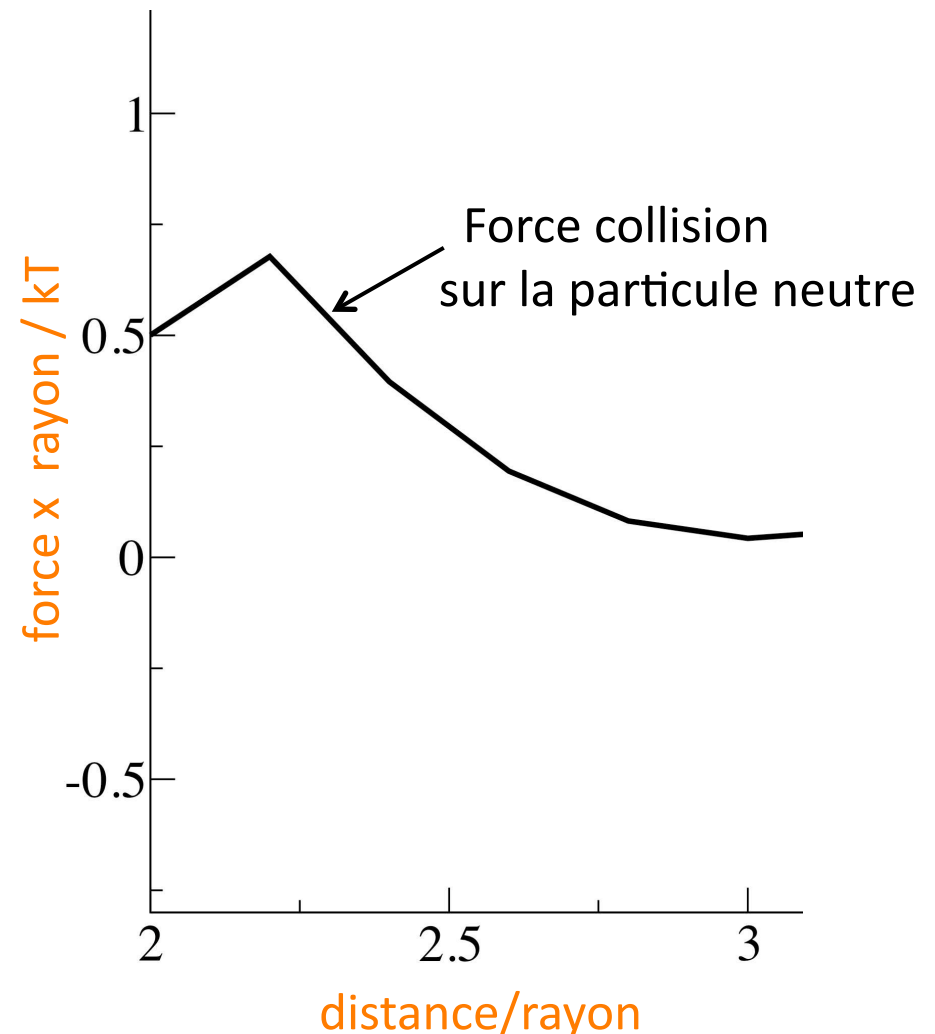




Exemple: interactions entre particules neutres et chargées

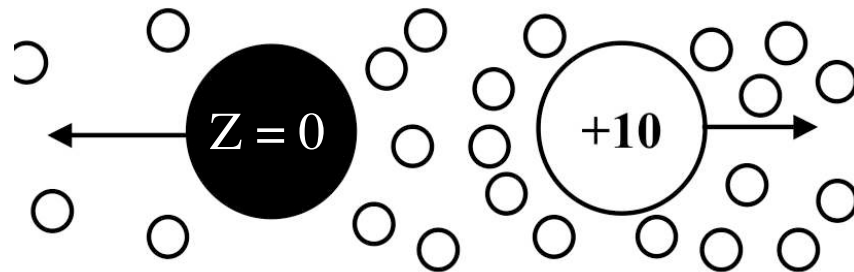


- $V_{\text{direct}} = 0$
mais répulsion de courte portée
- Compensation forces collision/
électrostatique en lien avec la
loi d'action/réaction

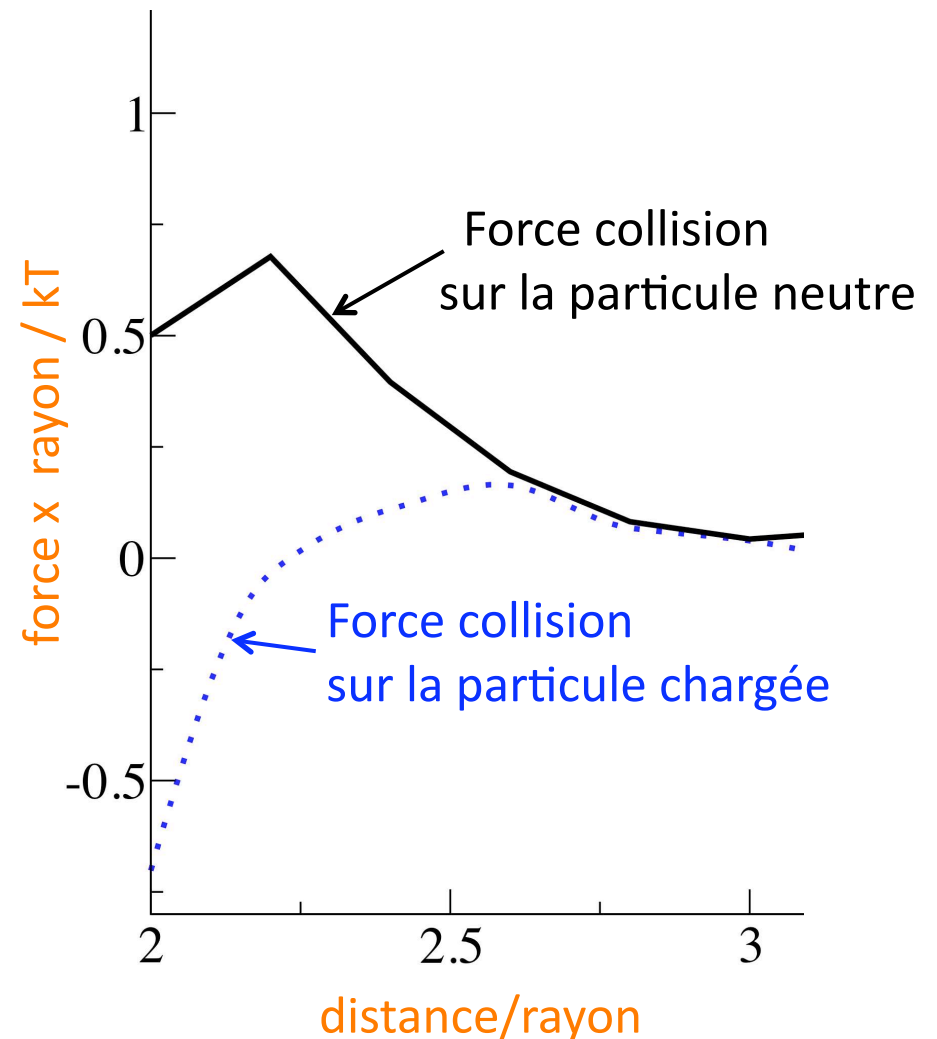




Exemple: interactions entre particules neutres et chargées

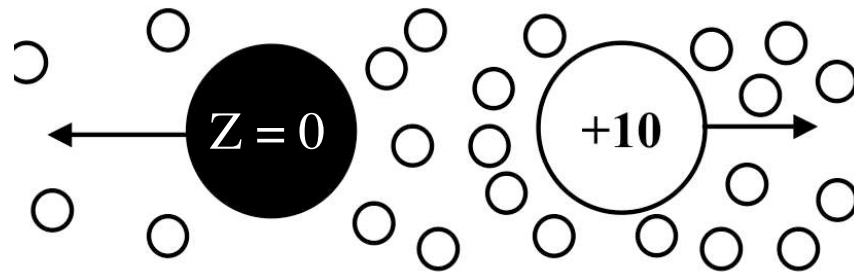


- $V_{\text{direct}} = 0$
mais répulsion de courte portée
- Compensation forces collision/
électrostatique en lien avec la
loi d'action/réaction

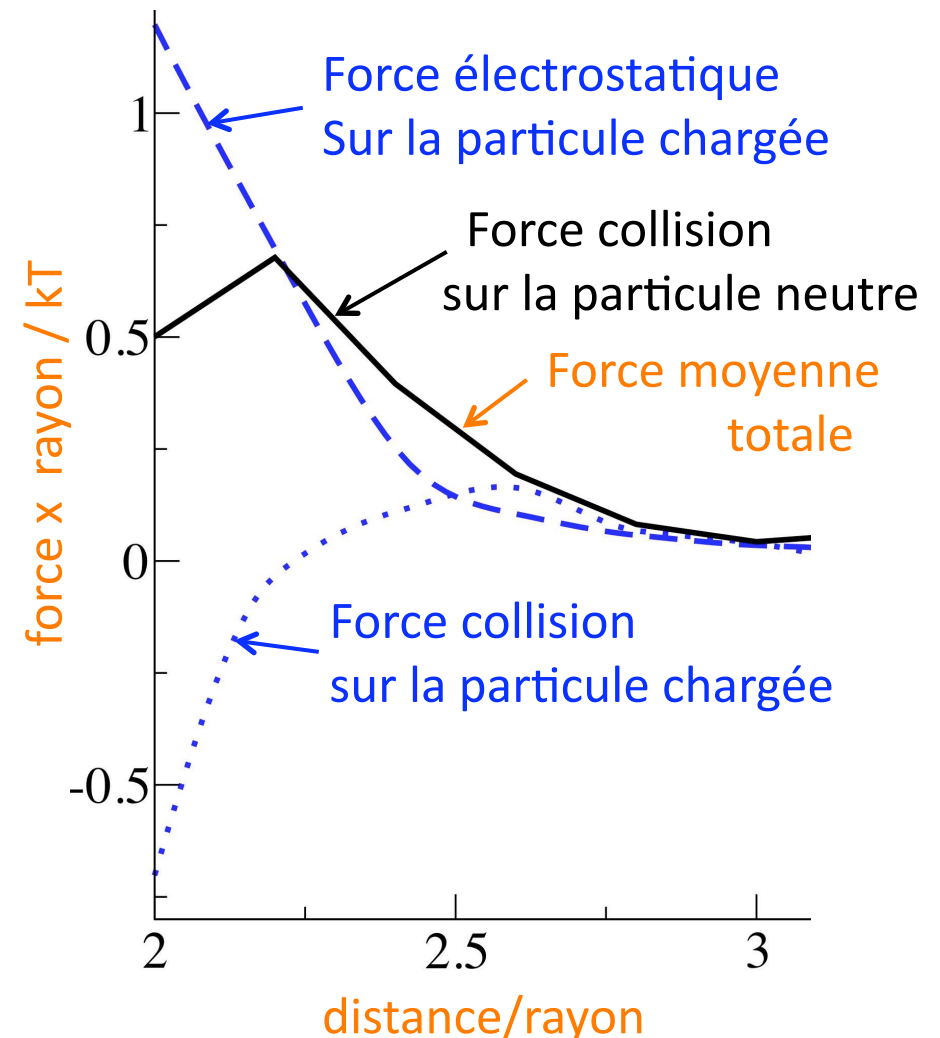




Exemple: interactions entre particules neutres et chargées



- $V_{\text{direct}} = 0$
mais répulsion de courte portée
- Compensation forces collision/
électrostatique en lien avec la
loi d'action/réaction



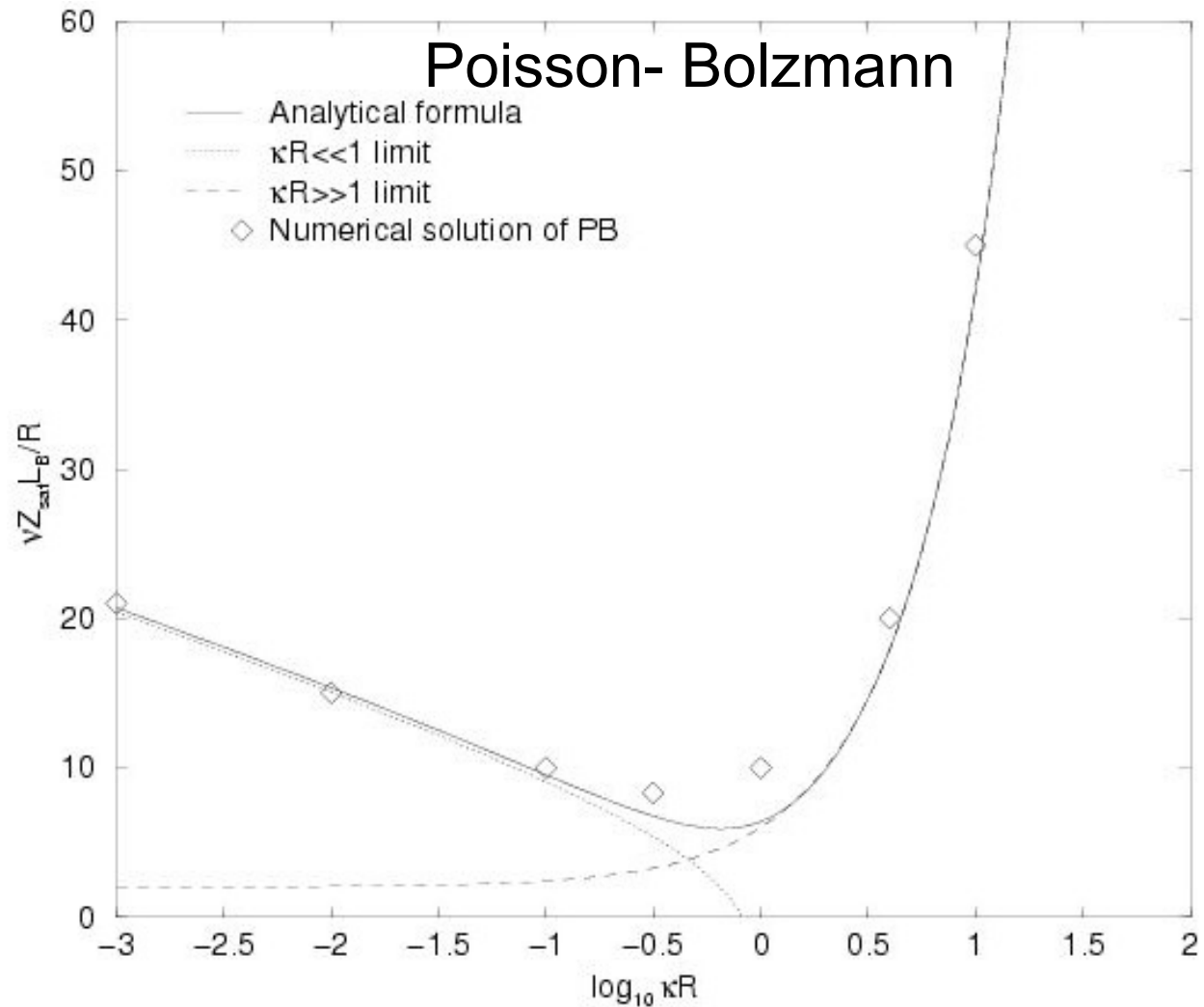


Calcul de la charge effective

Calcul de Z_{eff}

Nombreuses méthodes numériques ou analytiques possibles :
Poisson-Boltzmann, DFT, Monte-Carlo, etc...

Dépend de la spécificité des ions (Hofmeister)





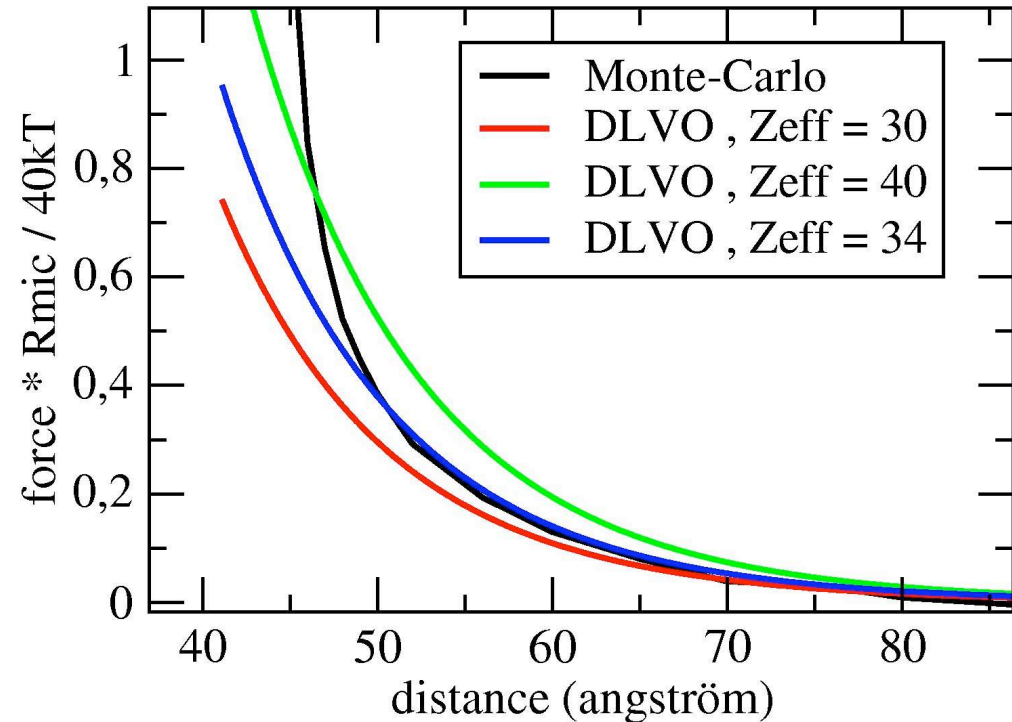
Calcul de la charge effective

Calcul de Z_{eff}

Simulations de Monte-Carlo

Calcul de la charge effective
par ajustement de la force entre
particules

$$R_{\text{coll}} = 20,5 \text{ \AA} \quad Z_{\text{struc}} = 60 \quad R_{\text{ion}} = 2 \text{ \AA}$$

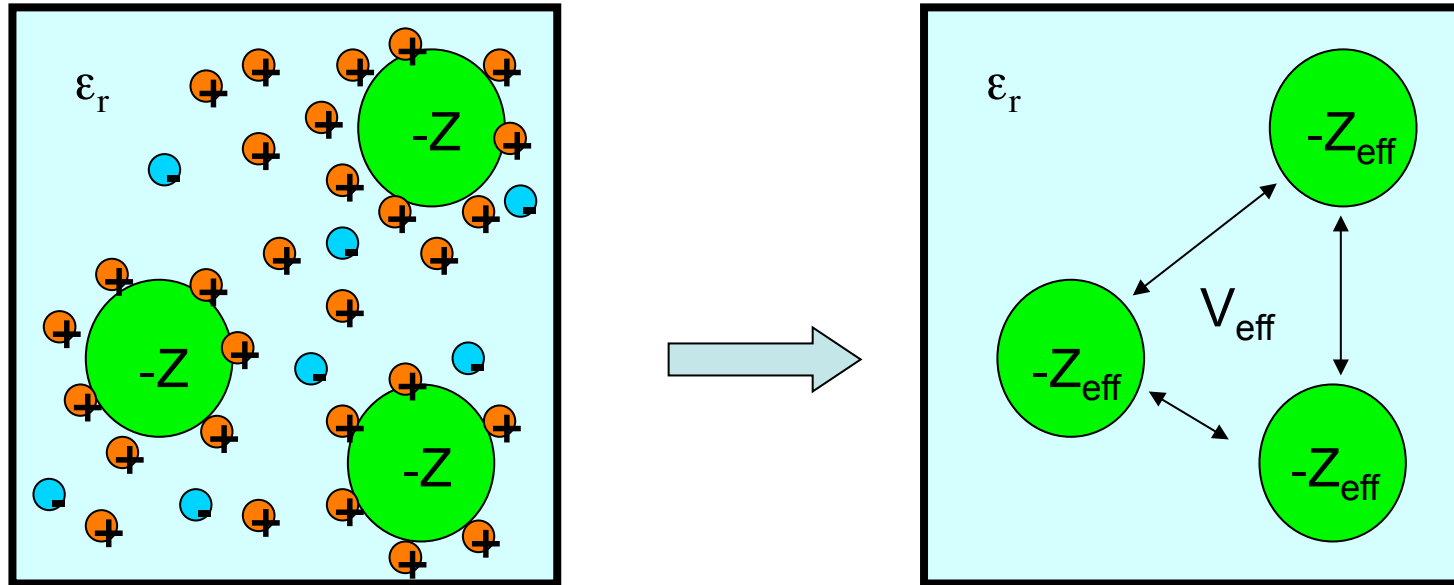


$$V(r) = V_{\text{DLVO}}(r) = \frac{Z_{\text{DLVO}}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad \text{avec} \quad Z_{\text{DLVO}} = Z_{\text{eff}} \exp(\kappa R) / (1 + \kappa R)$$



Terme de volume

Procédure à gros grain (coarse-graining procedure)



Terme de volume (Beresford-Smith Chan Mitchell (1985) Grimson Silbert (1991) Van Roij Hansen (1997))

Le vrai potentiel effectif ne se réduit pas à V_{DLVO} $V(r) = V_0 + V_{DLVO}(r)$

terme de volume (dépend de l'électrolyte C_{sel})



Terme de volume

$$V(r) = V_0 + V_{DLVO}(r)$$

$$V_0 = F_{id}(V, T, n_+, n_-) - \frac{e^2}{2\epsilon_0\epsilon_r\kappa^2} (Zn_p)^2 V - \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \frac{N_P \kappa R}{1 + \kappa R} + k_B T \frac{2\eta n_+ n_-}{(n_+ + n_-)(1 - \eta)} V$$

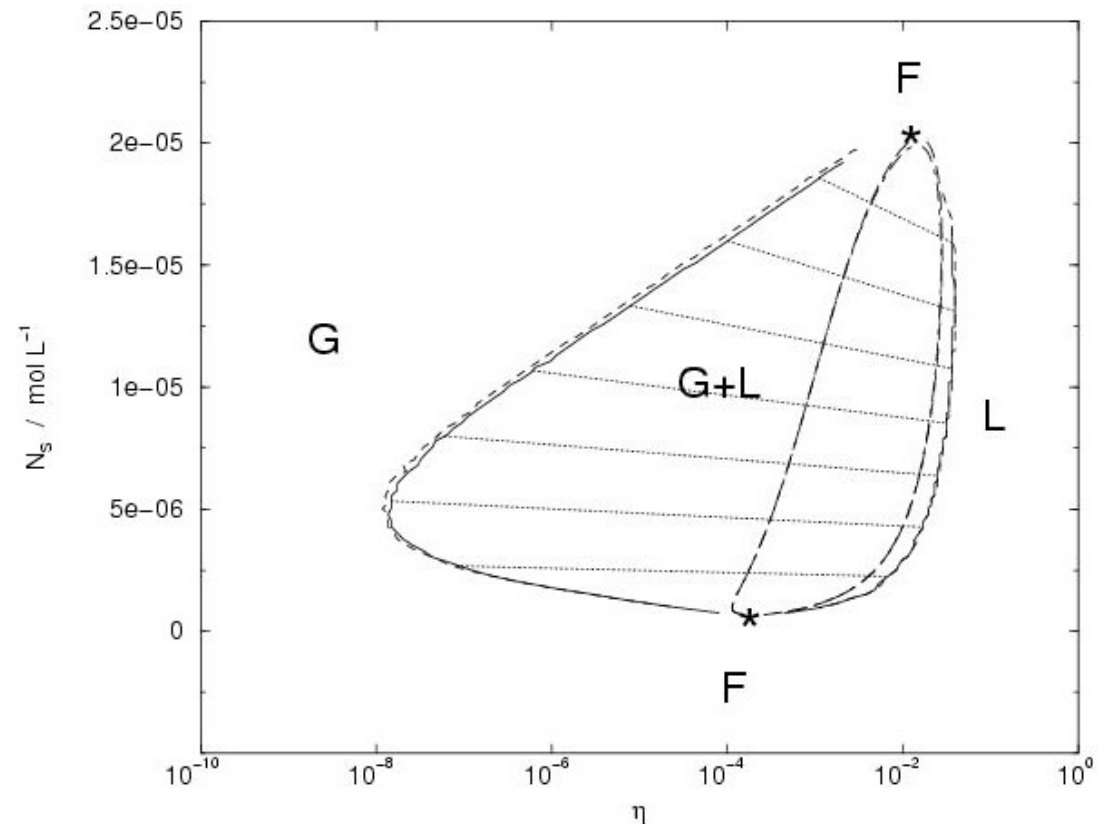
$$V_0 = N_P k_B T \ln \lim_{n_p \rightarrow 0} \frac{z_p}{n_p} + F_{microions}$$

$$R = 1330 \text{ \AA}$$

$$Z_{\text{eff}} = 1217$$

$$25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\epsilon_r = 78.3$$





Théorème général

Pour r grand, la forme du potentiel DLVO est TOUJOURS valable :

$$V(r) = V_{DLVO}(r) = \frac{Z_{DLVO}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad r > R$$

MAIS

- κ n'est pas forcément le κ de Debye-Hückel
- La charge n'est pas forcément la charge DLVO (Z^2 peut même être négative...)