



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*)

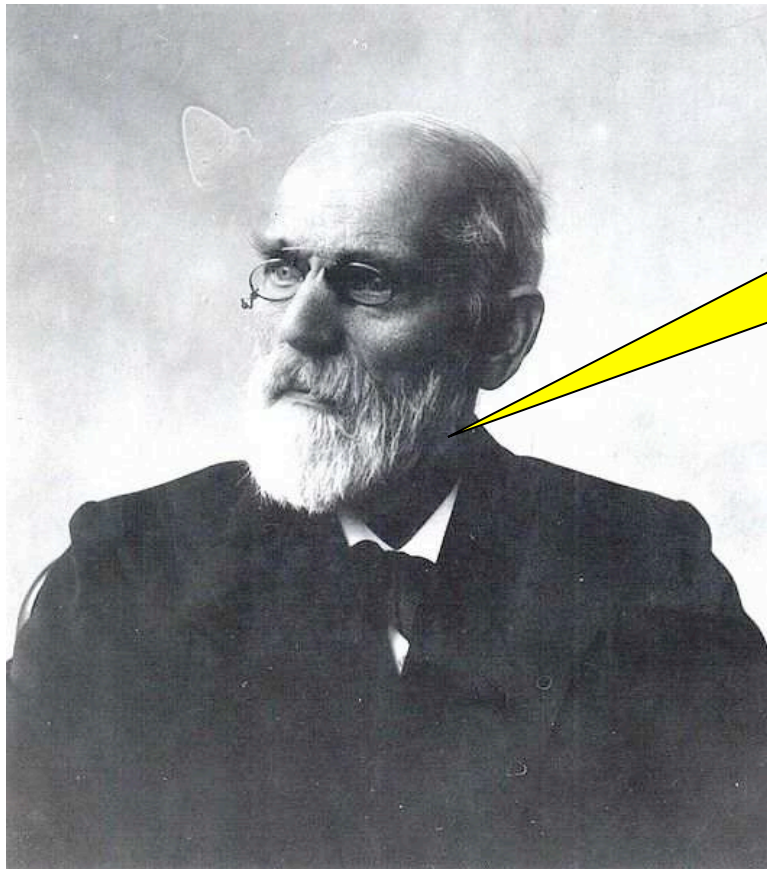
La séparation isotopique par voie chimique : les observations sont-elles confrontables aux théories ? (Stéphane Pellet-Rostaing)

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



Forces de van de Waals

Johannes Diderik van der Waals
(1837-1923)



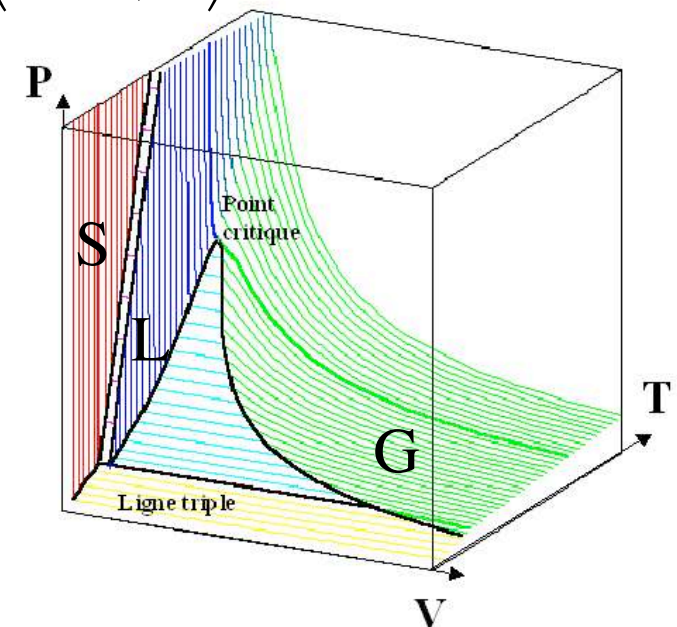
Séparation Liquide/Gaz

1873

Il existe toujours des forces attractives entre les atomes et les molécules !

Preuve :

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - b) = kT$$

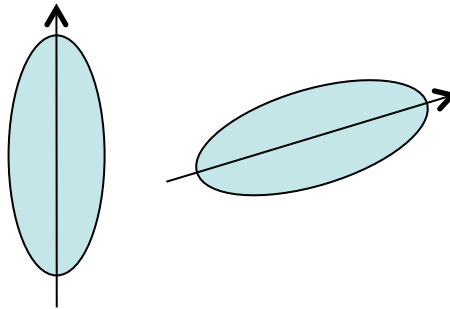




Forces de van de Waals dans les liquides complexes

Keesom

Dipole mobile /
Dipole mobile

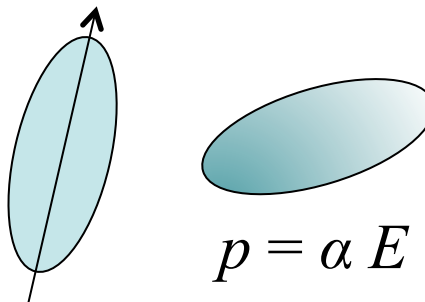


$$V(r) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6}$$

< kT (faible) sauf eau

Debye

Dipole mobile /
Dipole induit

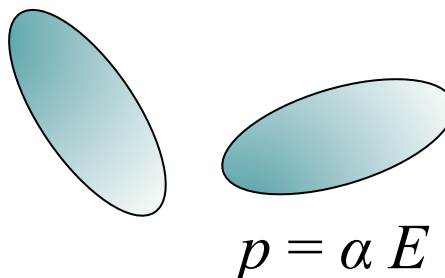


$$V(r) = -\frac{p_1^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

< kT (faible) sauf eau

London

Dipole induit /
Dipole induit



$$V(r) = -\frac{3h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

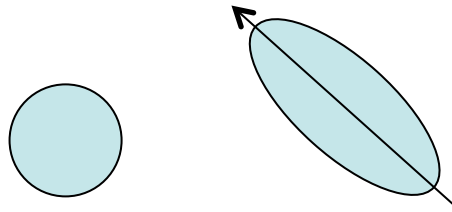
$$I = h\nu$$

≈ kT (moyen)



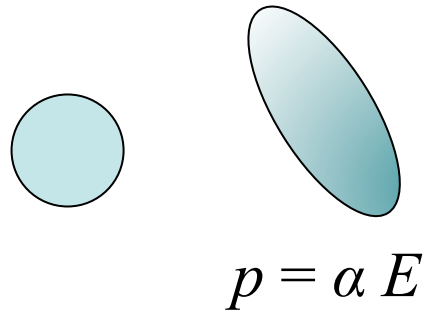
Avec un ion...

Ion /
Dipole mobile



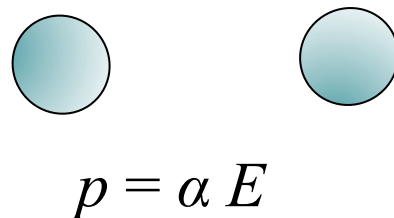
$$V(r) = -\frac{Q_1^2 p_2^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^4}$$
$$\approx kT \text{ (moyen)}$$

Ion /
Dipole induit



$$V(r) = -\frac{Q_1^2 \alpha_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^4}$$
$$\approx kT \text{ (moyen)}$$

Ion/
Ion



$$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Q_1^2 \alpha_2 + Q_2^2 \alpha_1}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^4}$$
$$\approx kT \text{ (moyen)}$$



Forces de van der Waals

Modélisations simples (dynamique moléculaire classique) 1

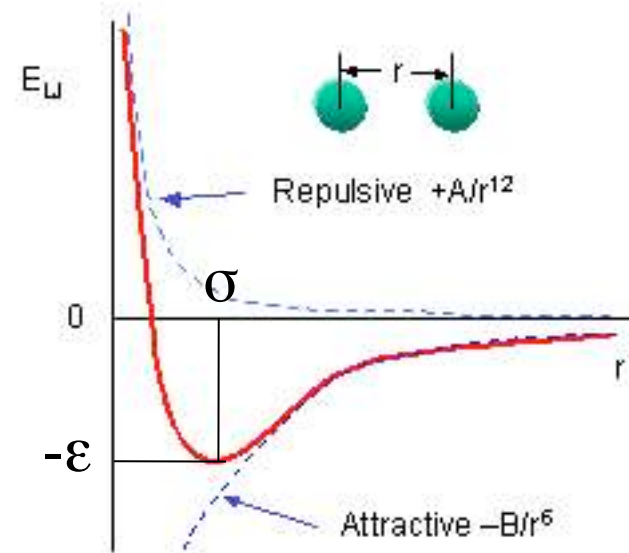
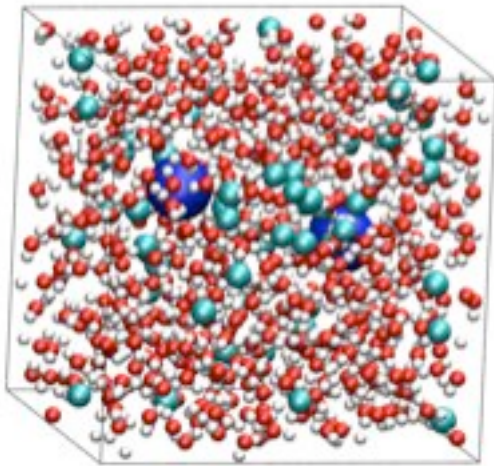
Terme de London (entre dipole induits) et répulsion stérique

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

avec les règles de Lorentz-Berthelot

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2 \\ \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \end{cases}$$

Interaction atome/atome (cad site/site)





Forces de van der Waals

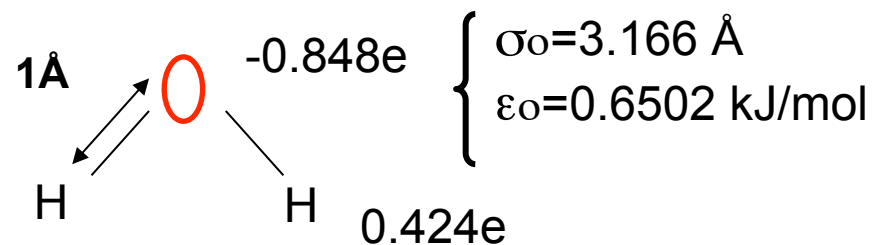
Modélisations simples (dynamique moléculaire classique) 2

Interactions de Keesom (entre dipôles permanents) électrostatique

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_o r_{ij}}$$

tend lentement vers 0 quand r_{ij} croît méthode d'Ewald

Exemple modèle d'eau classique typique : SPC/E

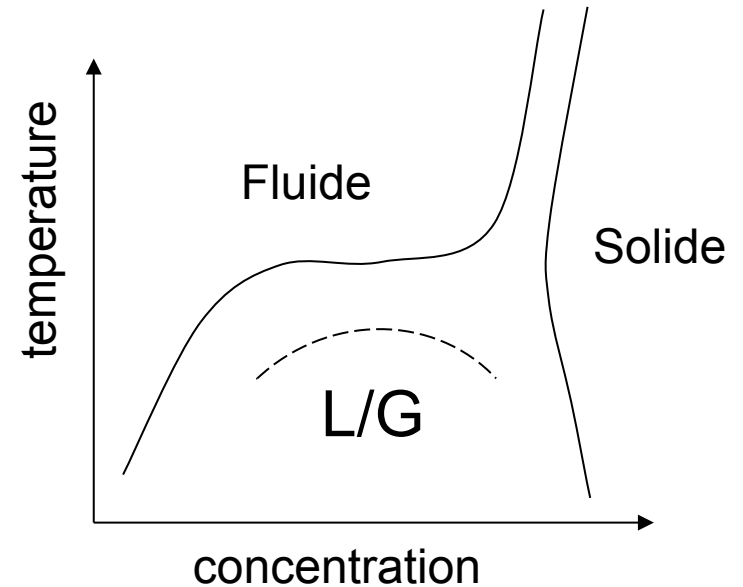
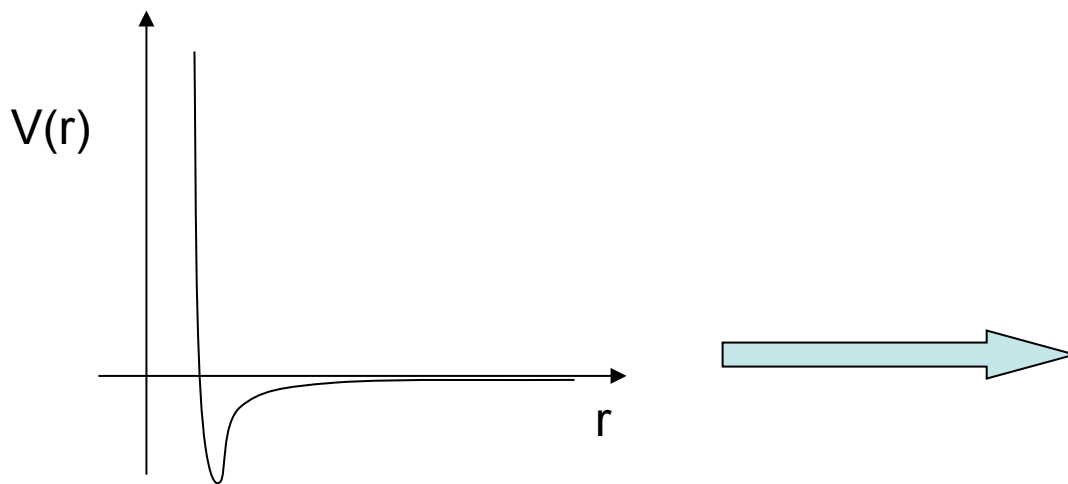
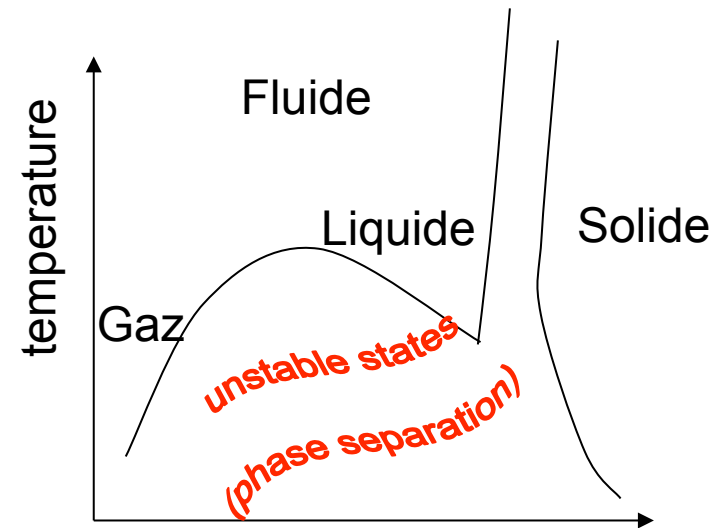
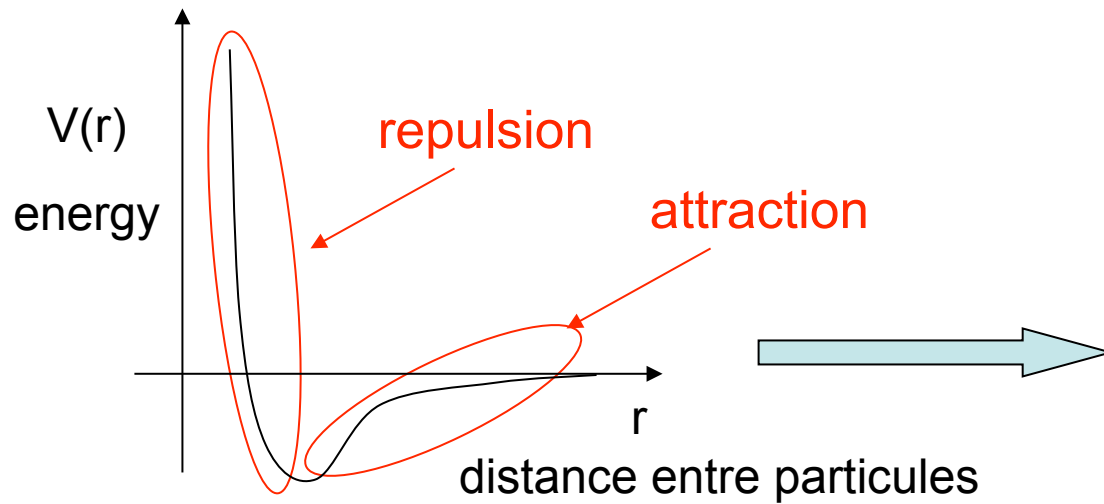


Pas de terme de Debye... : couplage permanent/induit négligé



La portée des forces de van der Waals est-elle si faible ?

L'état liquide : un état de la matière marginal ?

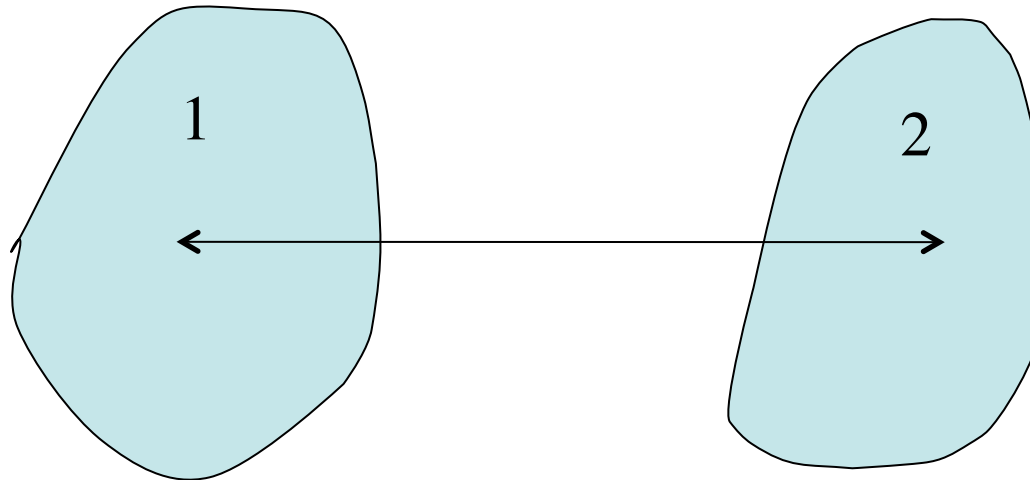




Approche d'Hamaker (1937)

Méthode macroscopique – approximation de paire

$$V_{12} = \iiint_1 d\mathbf{r}_1 \iiint_2 d\mathbf{r}_2 C \rho_1 \rho_2 \frac{1}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|}$$



Constante d'Hamaker

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$$



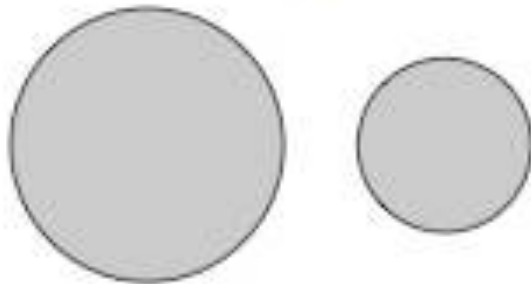
Approche d'Hamaker (1937)

Demi-espaces (exact)
Par unité de surface



$$W = -A/12\pi D^2$$

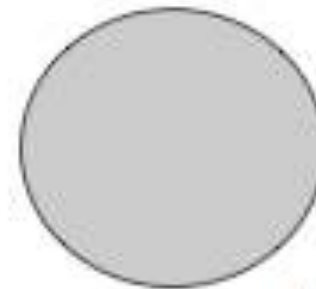
2 sphères



$$W = -\frac{A}{6D} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

$$V(D) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{D^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{D^2} - \ln \frac{D^2}{D^2 - 4a^2} \right]$$

sphère-plan



$$W = -\frac{AR}{6D}$$



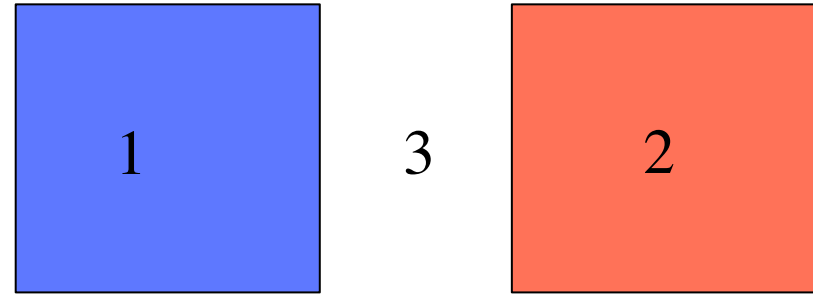
portée finalement assez grande $> 1/D^6$
pour les surface



Interaction dans un solvant

Relations de combinaison

1 et 2 interagissent à travers 3



- 3 est le vide

$$A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}} \quad \text{Lorenz-Berthelot, exact avec les forces de London car } A \approx \alpha_1\alpha_2$$

- 3 est un milieu matériel

⇒ formule précédente non valable. On a plutôt

$$A_{12} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right)$$

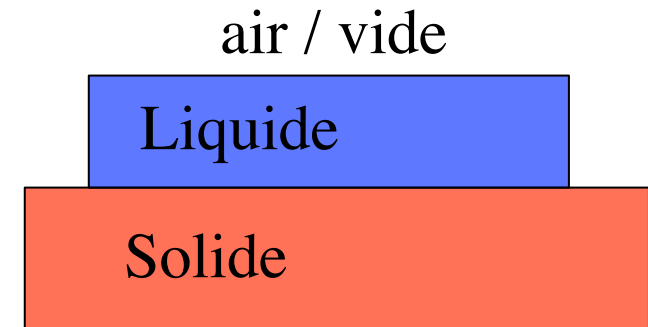
⇒ peut être répulsif !

Applications : mouillage d'une surface

Le liquide mouille totalement le solide

si $\alpha_L < \alpha_S$

He (peu polarisable) mouille quasiment tout





Théories de Lifshitz (1956)

Généralités

- Prend en compte la non additivité des forces de polarisation
- Généralise la théorie de l'effet Casimir
- Rendue applicable simplement récemment par Langbein, Ninham, Parsegian, van Kampen, etc
- Peut être obtenue à partir de considérations plus simples que Lifshitz
- Unifie les termes Debye-Keesom-London

Résultats

Les forces entre volumes ont en gros la même expressions qu'un calcul Hamaker direct MAIS

- La **constante d'Hamaker** est reliée aux polarisations de milieux dû aux « dipôles images »
- Aux **grande distances**, l'interaction est plus faible (coupure des forces de dispersion – pour London seulement) $A = A_0 \text{Re}(l)$ dû à la valeur finie de c quand le temps de propagation de la force électrostatique devient proche du temps de fluctuation des dipôles

$$A = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h}{4\pi} \int d\nu \left(\frac{\varepsilon_1(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_1(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)} \right) \left(\frac{\varepsilon_2(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_2(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)} \right)$$



Modélisation simple (solvant continu)

Potentiers de dispersion

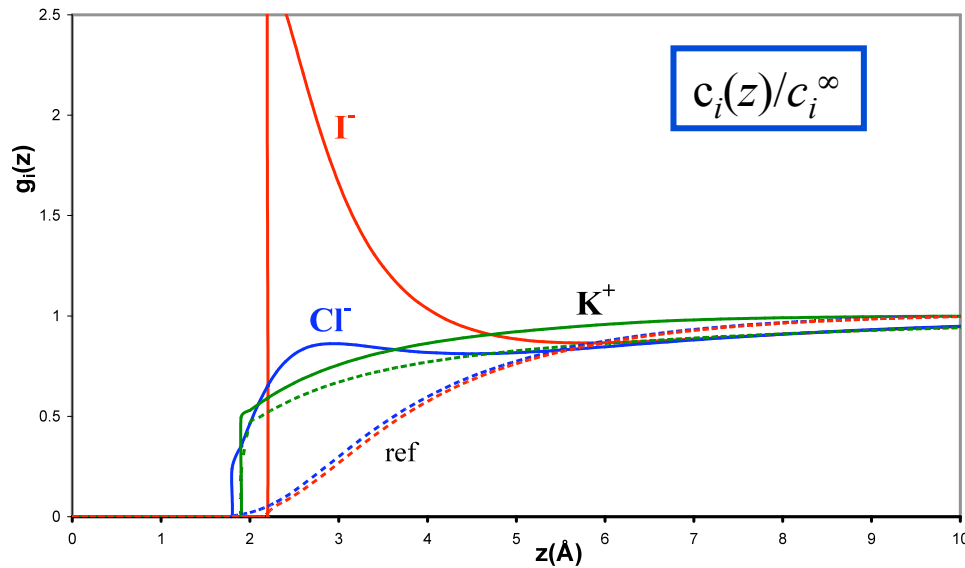
(de force moyenne)

Ion-ion $v_{ij}(r) = -\frac{A_{ij}}{r^6}$

Surface-ion $v_{air-i}(x) = \frac{B_i}{x^3}$

$$A_{ij} = \frac{3h}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha_i^*(i\xi)\alpha_j^*(i\xi)}{\varepsilon_w(i\xi)} d\xi \quad (\alpha_i^* \equiv \alpha_i - \alpha_w \frac{v_i}{v_w})$$

$$B_i = \frac{h}{8\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha_i^*(i\xi)}{\varepsilon_w(i\xi)} \frac{\varepsilon_w(i\xi) - 1}{\varepsilon_w(i\xi) + 1} d\xi$$



Concentration d'excess à l'interface

K+ Cl- I-

Exp : $\Gamma_i = -3.1, -4.05, -2.0 \text{ \AA}$

Theo : $\Gamma_i = -2.85, -3.72, -1.99 \text{ \AA}$



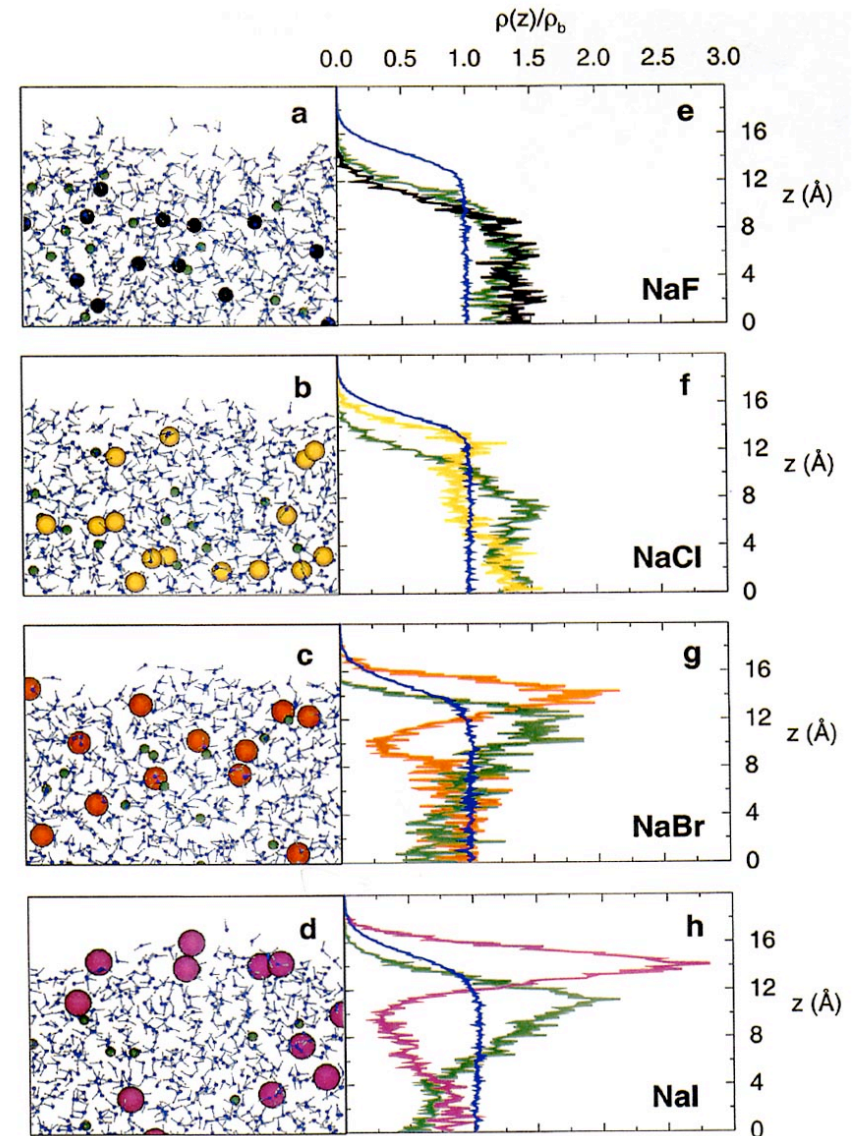
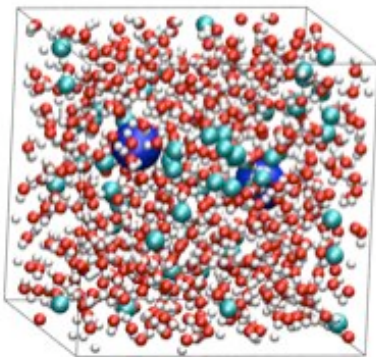
Champs de force polarisable

Diverses méthodes
(Sprik, Klein, Chandler, etc)

Méthode des charges fluctuantes

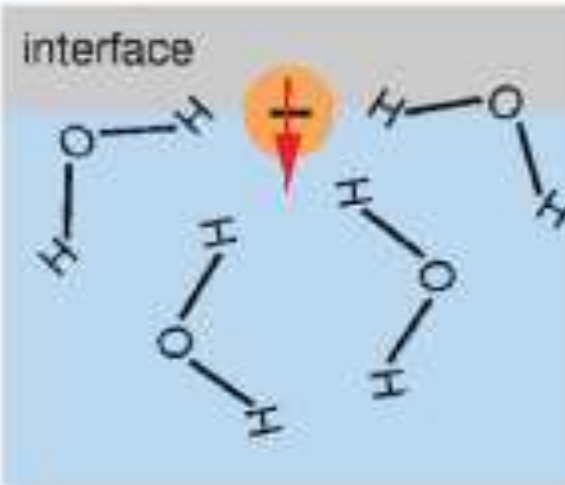
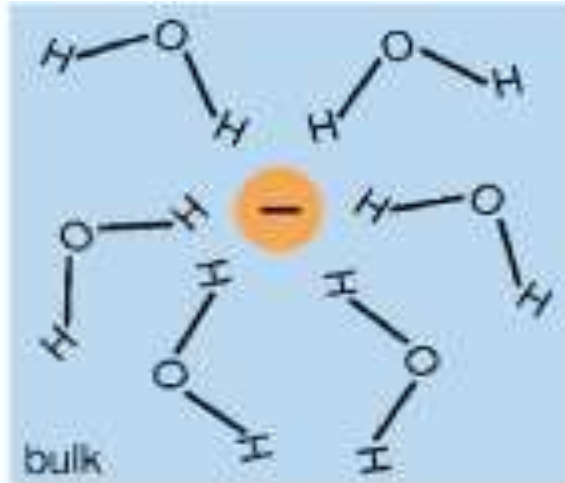
- Interaction de sites à sites
- $q_i(t)$ dépend du champ électrostatique local et de la polarisabilité des particules

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i(t)q_j(t)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$





Conclusion



Rôle de la polarisabilité

Bulk (solution libre)

- rôle négligeable
- géométrie sphérique
- change les tailles

Aux interfaces

- Rôle important
- géométrie non sphérique
- stabilise les ions polarisables

Attention au caractère moléculaire du solvant...