



Fiche :

Système colloïdaux et thermodynamique

Remarque — Ce cours correspond au cours réalisé par Vincent Krakoviack en M2 FEADeP de l'ENS de Lyon.

Définition — **système colloïdal (IUPAC)** : se réfère à un état de division de la matière dans lequel les molécules où les entités polymoléculaires dispersées dans un milieu ont au moins dans une direction une dimension comprise entre 1 nm et 1 μm ou dans lequel on trouve des discontinuités pour des distances de cet ordre.

1 Amphiphiles et micelles

1.1 Solvation hydrophobe

Qu'est-ce que l'hydrophobie ?

Définition — **hydrophobie** : propriété de groupes chimiques, de molécules ou d'ensembles de molécules pour lesquels le contact avec l'eau est défavorable.

Il faut alors comprendre que les interactions avec l'eau sont très faibles. On va avoir étudié deux cas : les petites molécules et les grosses molécules.

petites molécules :

Observations : solubilité basse mais plus élevée que prévue. En effet, on s'attend à "casser" le réseau de liaisons H (2 à 4 liaisons par molécule) ce qui a un coût énergétique de 20-40 $k_B T$ ce qui serait prohibitif. On remarque également que la solubilité augmente quand la température diminue ce qui est assez peu intuitif.

Explications : dans le liquide, il y a formation spontanée de trous/cavités dans le réseau de liaison H. Le soluté peut alors se mettre à l'intérieur sans casser de liaisons. Le coût énergétique est nul. Attention, la solubilité reste faible parce que le coût entropique à payer est important. En effet, en s'insérant dans les trous, le soluté bloque des positions translationnelles de l'eau ce qui diminue l'entropie.

Grosses molécules :

Observations : on observe des variations anormales de la solubilité avec T.

Explications : On coupe forcément le réseau de liaisons H avec une grande cavité. C'est énergétiquement défavorable. Néanmoins ça libère des degrés de déplacement de l'eau donc c'est entropiquement favorable. Tout cela fait que c'est globalement neutre. Le coût d'une telle cavité est environ égal au coût d'une interface eau-huile. Quand la température augmente le réseau de liaisons H se dégrade, les effets sont donc différents.

Conséquences macroscopiques :

- séparation des phases
- repliement des molécules
- adsorption sur un solide
- association si la séparation de phase est impossible.

1.2 Molécules amphiphiles

Définition – Amphiphile : possèdent des affinités pour deux milieux incompatibles

On les retrouve à l'interface entre 2 liquides ou à la surface libre d'un liquide. Cela entraîne un abaissement des énergies interfaciales : tensio-actifs. Ça surfacte.

Exemple –

- SDS : dodécylsulfate de sodium
- CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium
- poly étheroxyde

1.3 Miscellisation

On observe des solubilités très élevées d'amphiphiles dans l'eau malgré un coût de solvation de la partie hydrophobe très faiblement compensé par les gains de solvation de la partie hydrophobe. Il y a réduction du contact entre eau et partie hydrophobe. La force et la taille des micelles contrôlées par 2 facteurs :

- tension interfaciale eau-chaîne hydro-carbonée
- répulsion des groupes polaires pour des raisons électrostatiques et de solvation.

Ce type de structure aura tendance à s'associer sous des géométries particulières pour limiter les interactions :

- sphère
- cylindres
- lamelles
- double couche : liposomes

Selon le type de solvant, on peut avoir des micelles inverses.

1.4 Concentration micellaire critique

Définition – CMC : est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément, dans un modèle d'association fermé. C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution

En dessous de la CMC, le tensio-actif forme une couche à la surface du liquide et le reste est dispersé. On peut observer une seconde CMC, lorsque les micelles commencent à fusionner et du coup elles ne sont plus sphériques. En continuant à ajouter du tensioactif on forme un film.

Plusieurs facteurs peuvent influencer cette valeur

- Longueur de chaîne
- Influence de la tête polaire
- Effet de sel
- Température de Krafft : c'est le point où le CMC correspond à la solubilité. Tous les tensioactifs n'ont pas ce comportement. Si la température de l'expérience est plus faible que cette température, le tensioactif ne formera plus de micelle même si la concentration est supérieure à la CMC. En dessous de la température de Krafft, le tensioactif précipite.

On peut déterminer la CMC par conductimétrie. Les micelles retiennent efficacement les contre-ions, plus que les monomères. C'est la diffusion d'espèce qui sera en jeu.

2 Systèmes dispersés

Définition – Systèmes dispersés (IUPAC) : système dans lequel des particules de taille colloïdale de matière quelconque sont dispersés dans une phase de composition ou d'état différents.

Ces états sont instables thermodynamiquement à cause des quantités très importantes d'interfaces. Pour les différents noms, voir Table 1

milieu continu	phase dispersée			
		gaz	liq.	sol.
	gaz	/	aérosol liq.	aérosol sol.
	liq	mousse	émulsion	suspension sol.
	sol	mousse sol.	émulsion sol.	suspension sol.

TABLE 1 – Différents systèmes dispersés en fonction des milieux.

2.1 Suspension colloïdale

L'instabilité de ces systèmes est principalement dû à l'énergie libre des interfaces qui sont de deux natures :

- interactions de contact
- interactions à distance, avec l'attraction de Van Der Waals, due à la différence de polarisabilité des phases dispersé et dispersante que l'on caractérise avec la constante de Hamaker.

$$\frac{u_{AB}}{S} = -\frac{H_{AB}}{12\pi} \frac{1}{r^2} \quad (1)$$

Il est possible de stabiliser ces systèmes en jouant sur les états de surface : en passivant ou à l'inverse en ionisant celle-ci en greffant par exemple des composés favorisant les interactions.

2.2 Emulsion

Pour déstabiliser une émulsion, on rajoute du sel. A l'inverse, pour la stabiliser on peut ajouter des amphiphiles, des particules adsorbées ou autres. Plus d'informations ou d'exemples peuvent être trouvées dans les livres suivant : [2],[1].

Références

- [1] Bernard Cabane and Sylvie Henon. *Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels : Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Humensis, July 2015.
- [2] Pierre-Gilles de Gennes and Françoise Brochard-Wyart. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Humensis, July 2015.