

Théorie DLVO

1 Distribution d'ions près d'une interface chargée dans l'eau salée

On considère ici une seule plaque de charge de surface σ en contact avec un milieu semi-infini composé d'un électrolyte, aussi appelé sel, contenant des ions de charge $\pm q$ et concentration C_0 loin de la plaque. On néglige les ions fournis par la plaque.

1. Écrivez l'équation de Poisson-Boltzmann dans cette configuration et obtenez une forme adimensionnée. Identifiez la longueur de Debye κ^{-1} et un champ caractéristique Ψ_c , et évaluez-les dans des conditions typiques.
2. Résolvez cette equation. La solution de $v''(x) = \text{sh}(v(x))$ est donnée par $\text{th}(v(x)/4) = A \exp(-x)$, avec A une constante.
3. Obtenez une équation qui relie la charge de surface σ au potentiel de surface Ψ_s et identifiez les régimes de faible et de grande charge de surface.
4. En multipliant l'équation de Poisson-Boltzmann par la dérivée du potentiel adimensionné ϕ , obtenez une constante du « mouvement ». Identifiez un terme de pression de gaz parfait dans cette constante et déduisez-en la pression Π dans le système.

On considère maintenant deux plaques séparées d'une distance D beaucoup plus grande que la longueur de Debye. On suppose donc qu'on peut sommer le potentiel créé par chaque plaque que nous avons trouvé. Pour plus de détails, voir la référence [1].

5. Évaluez la pression à égale distance des plaques, en supposant que le potentiel électrostatique y est faible. Intégrez l'expression obtenue pour obtenir l'énergie d'interaction par unité d'aire $w(D)$.

2 Théorie DLVO et concentration critique de coagulation

La stabilité colloïdale est classiquement décrite par la théorie DLVO. L'énergie d'interaction par unité d'aire entre deux surfaces chargées évolue en fonction de la distance D qui les sépare :

$$w(D) = \frac{64k_B T C_0}{\kappa} \gamma^2 \exp(-\kappa D) - \frac{A_H}{12\pi D^2}. \quad (1)$$

6. À quelle interaction correspond chacun des termes $w(D)$?
7. Représentez schématiquement l'énergie d'interaction en fonction de la distance pour différentes concentration en sel.

Pour la plupart des systèmes colloïdaux, il a été trouvé expérimentalement que la concentration critique de coagulation est inversement proportionnelle à la valence $z = q/e$ des ions à la puissance 6 : $C_0^* \propto 1/z^6$. Cette observation empirique est connue sous le nom de règle de Schultz-Hardy.

8. Donnez la définition de la concentration critique de coagulation. La règle de Schultz-Hardy est-elle compatible avec la théorie DLVO ?

3 Double couche électrostatique sur des macromolécules

Cet exercice est issu de la référence [2]. Dans cet article, les auteurs ont analysé les interactions des macromolécules d'aggrécans par microscopie à force atomique (AFM) dans des conditions proches des conditions physiologiques. Les aggrécans sont des polyélectrolytes très abondants au niveau des cartilages qui s'assemblent en « brosse ». Le but de cet article est notamment d'analyser les effets électrostatiques sur la structure de cette brosse. Pour cela, les auteurs ont fonctionnalisé des surfaces d'or à l'aide de mono-couches autoassemblées. Par impression de micro-contacts, ils ont ensuite greffé de façon covalente les aggrécans en réseau hexagonal (Fig. 1). La hauteur des brosses d'aggrécans, ainsi que les réponses force-distance ont ensuite été analysées en fonction de la concentration en sel.

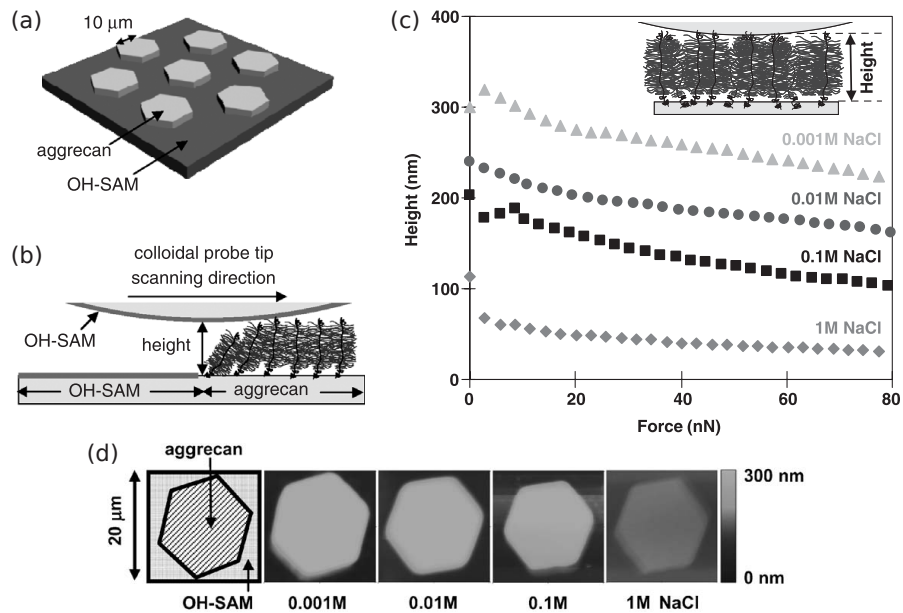


FIGURE 1 – D’après la référence [2]. (a) Schéma du greffage des aggrecanes. (b) Aggrecanes et sonde colloïdale. (c) Hauteur de la sonde en fonction de la force de compression appliquée pour différentes concentrations en sel. (d) Cartes de hauteur.

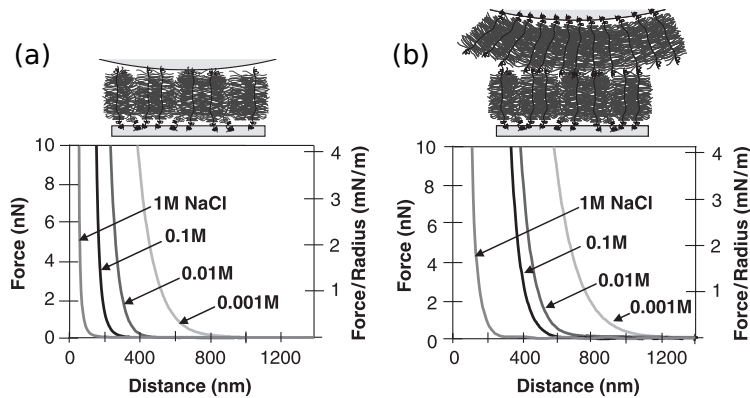


FIGURE 2 – D’après la référence [2]. Courbes force-distance pour différentes concentration pour (a) une sonde « nue » et (b) une sonde fonctionnalisée avec des aggrecanes.

9. Pour chaque concentration en sel utilisée, calculez la longueur de Debye correspondante et reportez-la dans un tableau. Comparez cette longueur à l’espace entre les aggrecanes (≈ 2 nm à 4 nm dans l’article).

10. La figure 1 ci-dessous représente des images prises par AFM afin de mesurer la hauteur des aggrecanes. Expliquez qualitativement les variations de hauteur.

11. À partir des figures 2(a) et 2(b), pour chaque concentration en sel, reportez dans un tableau la distance à laquelle commence la répulsion. Comparez les valeurs obtenues entre les deux sondes et expliquez les différences.

Références

- [1] Tomer Markovich, David Andelman, and Rudi Podgornik. *Charged Membranes : Poisson-Boltzmann Theory, DLVO Paradigm and Beyond*. July 2021.
- [2] Delphine Dean, Lin Han, Alan J. Grodzinsky, and Christine Ortiz. Compressive nanomechanics of opposing aggrecan macromolecules. *Journal of Biomechanics*, 39(14) :2555–2565, January 2006.