

Forces de van der Waals et forces électrostatiques dans les systèmes colloïdaux et macromoléculaires (*)

par le Prof. J. Th. G. OVERBEEK
van 't Hoff-Laboratorium, Utrecht

RESUMÉ

Deux types de forces agissant à grande distance : forces de van der Waals et forces électrostatiques. Définition du rayon d'action. Mesures directes des forces de van der Waals entre des objets macroscopiques. Double couche électrique. Influence des sels sur les interactions électriques. Quelques exemples. Polyélectrolytes. Importance possible en biologie.

Introduction.

Bien que les forces de van der Waals et les forces électrostatiques soient de nature toute différente, elles se ressemblent dans le domaine qui nous préoccupe en ce qu'elles agissent toutes les deux à des distances qui dépassent beaucoup ce que l'on appelle généralement les distances atomiques ou moléculaires.

Pour les forces électrostatiques, cette grande sphère d'action est bien connue, étant donné qu'elle se déduit immédiatement de la loi de Coulomb,

$$f = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2}$$

qui exprime une variation assez lente avec la distance r .

On pourrait même déduire de cette formule, qu'il y a encore une action à distance infinie, mais alors cela deviendrait un jeu de mots sans conséquence pratique. Il y a, en général, un critère assez facile pour juger si une certaine force est encore efficace ou non, c'est de comparer l'énergie potentielle liée à cette force à l'énergie du mouvement brownien qui, lui-même, est égal à kT , c'est-à-dire 4×10^{-14} ergs à la température ambiante.

En faisant le calcul pour deux ions monovalents dans l'eau, on trouve que l'énergie d'interaction est égale à kT pour une distance de 7 Å. Pour des charges qui sont des multiples de la charge élémentaire, comme sur les particules colloïdales ou sur

(*) Conférence donnée le 8 mai 1952 au colloquium sur les hauts polymères à Liège.

SAMENVATTING

Twee soorten krachten met grote werkingssfeer: van der Waals krachten en electrostatische krachten. Definitie van de werkingssfeer. Rechtstreekse metingen van van der Waals kracht tussen macroscopische objecten. Electriche dubbellaag. Invloed van zouten op de electriche wisselwerking. Enige voorbeelden. Polyelectrolyten. Mogelijke invloed in biologische systemen.

des gouttelettes d'émulsions, cette sphère d'action s'étend facilement à des distances de milliers d'Angströms.

Forces de van der Waals.

Si l'on admet que cette répulsion électrostatique est responsable de la stabilité des dispersions colloïdales ou des émulsions, on ne doit pas oublier que, dans certaines circonstances, les colloïdes flocculent, que les émulsions coagulent et cela peut arriver sans que les charges répulsives soient complètement détruites.

Ce fait a donné lieu à l'idée qu'il doit y avoir, dans les systèmes colloïdaux, des forces attractives de nature non-électrostatique et, en 1932, *Kallmann* et *Willstaetter* (1) ont suggéré que cette force attractive à grande sphère d'action était la force dite de *van der Waals*.

A première vue, cela semble improbable parce que les forces de van der Waals sont connues comme agissant seulement à petite distance (sphère d'action moléculaire). Cela est vrai pour les molécules mais ce n'est plus vrai pour des particules plus grandes.

Rappelons qu'on a suggéré comme loi d'action des forces de van der Waals une loi de la forme

$$\text{force} = \frac{\text{const.}}{r^7} \quad \text{ou} \quad \text{Energie} = \frac{\text{const.}}{r^6}$$

et que cette forme a été confirmée par les calculs de *Debye* (2), *Keesom* (3) et spécialement *London* (4).

Sphère d'action de dimensions moléculaires signifie que quand deux molécules sont séparées par une distance égale à leur diamètre, E égale kT .

Quand on considère maintenant deux sphères comprenant de nombreuses molécules, l'énergie d'interaction est multipliée par :

$$\left[\frac{r_{\text{molécule}}}{r_{\text{sphère}}} \right]^6$$

mais en même temps multipliée par

$$\left[\frac{\text{nombre de molécules}}{\text{sphère}} \right]^2$$

Parce que le nombre de molécules dans une sphère est approximativement égal à

$$\left[\frac{r_{\text{sphère}}}{r_{\text{molécule}}} \right]^3$$

les deux facteurs se neutralisent et l'énergie potentielle entre deux grains de sable à une distance d'un millimètre ou de deux billes de billard à cinq centimètres est toujours environ égale à kT et c'est seulement grâce à la friction du tapis que les billes ne caramboient pas spontanément.

Bien que la grande sphère d'action des forces de van der Waals se déduise directement de la théorie de London, qui peut être considérée comme assez bien établie, un contrôle expérimental semblait tout de même important, ne serait-ce que pour convaincre les incrédules.

M. Sparnaay (5) a entrepris cette recherche et a réussi après avoir vaincu beaucoup de difficultés. Il a employé deux lames de verre (ou de quartz) très bien polies et planes à quelques centaines d'Å près sur une surface de l'ordre d'un centimètre carré.

Les lames de verre sont fixées dans des positions tout à fait parallèles à une distance de l'ordre d'un micron. Le parallélisme et la distance peuvent être contrôlés en mesurant les couleurs d'interférence de Newton. La distance entre les deux lames peut être réglée d'une façon très précise en changeant la pression d'air dans trois petites boîtes dont les couvercles servent de soutien pour l'une des deux lames. La lame supérieure est fixée à un ressort assez raide et la courbure de celui-ci fournit une mesure de la force exercée par une des deux lames sur l'autre.

L'abaissement du ressort a été mesuré avec une précision de 10 Å en utilisant le changement de capacité d'un condensateur dont une des plaques était fixée au ressort et l'autre dans l'espace.

Dessin de l'appareil.

D'après la théorie, la force entre deux lames doit varier comme $1/r^3$, où r est la distance entre les lames.

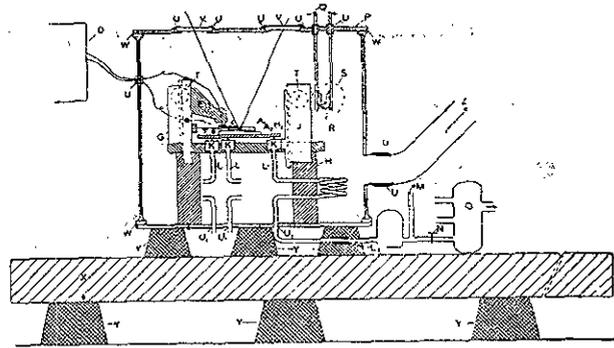


Fig. 1

Dessin de l'appareil

A_1 et A_2 sont les deux lames de verre, F le ressort, C le condensateur et K les petites boîtes sur lesquelles la lame inférieure repose.

$$f = \frac{A}{6 \pi r^3} \text{ avec } A \propto 10^{-11} \text{ à } 10^{-13} \text{ dynes. cm.}$$

Les résultats de M. Sparnaay correspondent à une loi de la forme

$$f = \frac{2,5 \times 10^{-12}}{6 \pi r^{2,64}}$$

ou, si l'on veut garder l'exposant 3 dans le dénominateur, à

$$f = \frac{3 \times 10^{-11}}{6 \pi r^3}$$

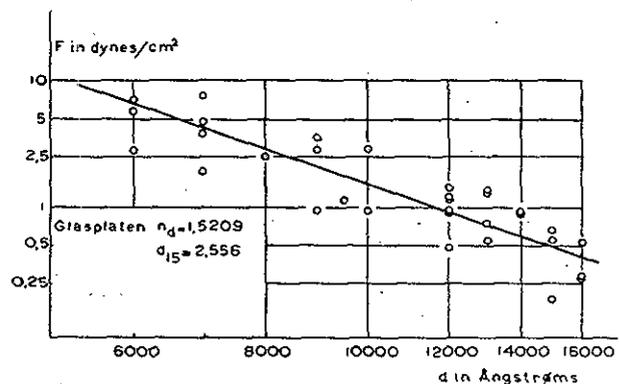


Fig. 2

Résultats des mesures

Même pour des distances beaucoup plus petites que celles mentionnées dans la fig. 2 ($\propto 6000$ -

15 000 Å), M. Sparnaay a trouvé que la même loi s'applique avec une valeur de A d'environ 10^{-11} pour $r = 200$ Å.

Ces résultats ne sont pas seulement intéressants au point de vue théorique, mais aussi parce que les forces de van der Waals peuvent avoir des applications pratiques.

Dans certains appareils optiques, les pièces de verre ne sont pas collées, mais simplement pressées les unes sur les autres, ce qui donne un contact très solide et de bonne qualité optique. Les pièces se tiennent uniquement par les forces de van der Waals.

Beaucoup d'autres méthodes de collage dépendent de ces forces et il est probable que dans les tissus et plus spécialement dans les fils, les forces de van der Waals jouent un rôle important.

Enfin, il semble certain que ces forces soient responsables de la coagulation des émulsions et des suspensions (6).

Pour avoir plus de renseignements sur la constante A et la puissance exacte de r , nous continuons la recherche.

Forces électrostatiques.

Occupons-nous maintenant des forces électrostatiques. Dans l'introduction, j'ai suggéré que ces forces ont une sphère d'action de quelques milliers d'Angström. Ici, j'ai un peu exagéré parce qu'en général il y a autour de chaque centre de charge une atmosphère de charges de signe contraire qui diminue l'effet de la charge centrale.

Il n'est pas trop difficile de montrer de quelles quantités physiques l'épaisseur de cette atmosphère et aussi le rayon d'action dépendent.

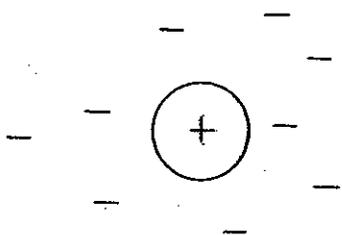


Fig. 3

Particule avec nuage d'ions

Figurons-nous une particule centrale de charge positive. Par raisons d'électroneutralité, une charge de signe contraire doit être présente dans l'entourage. Cette charge est portée par des ions et par cela même il se manifeste deux tendances. Les

ions sont attirés par la charge de la particule centrale, mais ont tendance à se disperser par diffusion. Un certain équilibre se forme.

Augmentons maintenant la concentration c d'électrolyte dans le système. Le gradient de concentration ne change pas, donc la diffusion reste la même. Mais il y a un plus grand nombre d'ions qui sont attirés (ou repoussés) par la charge centrale. Le « mouvement électrique » est donc plus fort que la diffusion et un nouvel équilibre à distance plus petite se forme. Actuellement, on déduit que la

$$\text{distance varie comme } \frac{1}{\sqrt{c}}$$

Retournons au premier état et remplaçons les ions monovalents par une quantité équivalente d'ions divalents.

Dans ce cas, le gradient de concentration n'est que la moitié de ce qu'il était avant le changement. La diffusion est donc plus lente. Le mouvement électrique ne change pas et l'emporte donc sur la diffusion. De nouveau, la distance d'équilibre devient plus petite et comme le montre la théorie inversement proportionnelle à la valence.

Numériquement, l'épaisseur de la double couche électrique est de l'ordre de :

10 Å	pour une concentration de 0,1 n	d'ions monovalents
100 Å	pour une concentration de 0,001 n	d'ions monovalents
1000 Å	pour une concentration de 0,00001 n	d'ions monovalents

Il y a donc deux méthodes pour changer les forces électrostatiques expérimentalement :

- 1) en changeant les charges des particules,
- 2) par adjonction d'électrolytes (ou par dialyse).

Une preuve très convaincante de l'existence et de la nature de ces forces répulsives a été donnée par Bergmann, Löw-Beer et Zocher (7). Ils ont fait sédimenter des petites particules lamelliformes d'acide tungstique dans des solutions aqueuses d'électrolytes. Grâce aux forces répulsives, les lamelles se rangent parallèlement les unes aux autres à des distances de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière et donnent lieu à des effets de couleurs remarquables (« Schillerschichten », couleurs ailes de papillon) qui servent en même temps à mesurer la distance entre les lamelles.

La fig. 4 montre un accord satisfaisant entre les distances mesurées et calculées.

Des résultats analogues ont été obtenus par Bernal et Fankuchen (8) avec des solutions et des gels du virus de la mosaïque du tabac.

Comme on l'a déjà remarqué, ces forces répulsives jouent un rôle prépondérant dans la stabilité des suspensions et des émulsions. Ces systèmes ne

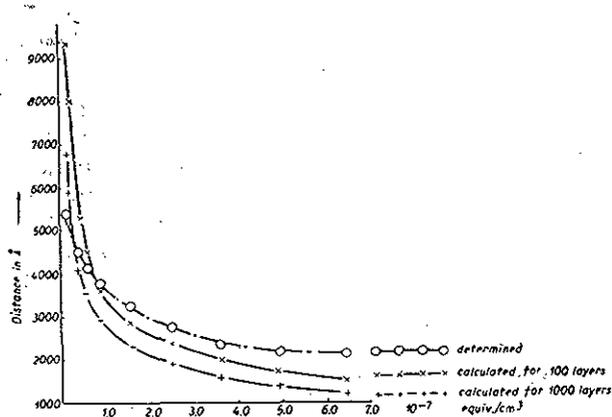


Fig. 4

Distance entre des lamelles d'acide tungstique en fonction de la teneur en électrolyte.
Courbes calculées et mesurées

sont stables que si les particules sont chargées et si la concentration d'électrolyte est assez faible. Mais nous n'insistons pas ici sur ce côté de notre sujet (9).

Forces électrostatiques dans les systèmes macromoléculaires.

Depuis quelques années, les interactions de nature électrique ont attiré aussi l'attention dans le domaine des macromolécules. Les premières communications de ce type ont été faites à la conférence de Liège en 1948 par *Kuhn et Katchalsky* (10), *J. J. Hermans* (11) et en même temps *Fuoss* en Amérique a publié ses travaux sur les polyvinylpyridine.

Il s'agit des recherches sur les polyélectrolytes dont maintenant un nombre de types différents est connu.

Je ne cite que les acides polyacryliques et polyméthacryliques, les copolymères de l'acide malonique, les polyvinylpyridines quaternisées et les polyélectrolytes naturels comme la gomme arabe, l'agar agar, les pectines, les protéines et les acides nucléiques.

L'idée de tous les chercheurs travaillant dans ce domaine a été essentiellement la même, à savoir :

- 1) La forme de la pelote statistique de la macromolécule serait modifiée, gonflée, par les charges électriques présentes, après dissociation des groupements COOH , SO_3H , P-OH , etc...
- 2) Même sans changement de forme, l'interaction des charges électriques forme une partie importante de l'énergie libre de la molécule, qui se

traduit dans les propriétés thermodynamiques comme pression osmotique, courbe de titration, diffusion de la lumière, etc...

- 3) La présence d'électrolytes diminue l'interaction entre les charges de la macromolécule par formation de nuages d'ions et diminue donc les effets mentionnés sous le 1° et 2°.

Les calculs quantitatifs basés sur ces idées se heurtent à deux difficultés assez fondamentales. D'abord, d'après la théorie de Debye et Hückel sur les électrolytes forts, le problème des atmosphères ioniques ne peut être bien traité que lorsque les potentiels électriques sont peu élevés. Par l'accumulation des charges dans les polyélectrolytes, les potentiels sont au contraire souvent très larges, de sorte qu'on attend seulement un bon accord entre la théorie et l'expérience lorsque le nombre de charges est relativement petit et la concentration d'électrolytes assez grande.

Ensuite, les difficultés se multiplient quand il faut tenir compte des interactions mutuelles entre les macromolécules et la forme étendue des pelotes de polyélectrolytes qui augmente cette interaction même à des concentrations très petites.

Les calculs se font de la manière suivante. D'abord on détermine l'énergie libre F_E associée à la charge de la pelote et aux nuages d'ions. Ensuite, en utilisant la théorie de Flory Huggins (ou une modification de cette théorie), on calcule l'énergie libre F_P de la pelote associée à sa forme.

La condition d'équilibre exige que $F_E + F_P$ soit minimum. C'est surtout dans le calcul de l'énergie libre électrique F_E que différents auteurs ont suivi des méthodes différentes.

Hermans et Overbeek considèrent que les charges des pelotes sphériques relativement peu gonflées sont distribuées de façon continue et ils peuvent alors résoudre les équations de Poisson et Boltzmann. Leur méthode revient à prendre d'abord la moyenne des différentes formes de la pelote et à calculer la distribution des charges pour cette forme moyenne. Il est assez facile de tenir compte de la présence d'électrolytes.

Künzle (12) et, plus tard, avec plus de détails, *Katchalsky*, calculent l'énergie libre électrique pour une forme arbitraire de la pelote et font la moyenne après. Ils supposent que la distribution des charges de la pelote est plus ou moins égale à la distribution de la masse. Dans leur méthode, il est plus difficile de tenir compte de la présence des électrolytes, mais quand la macromolécule est près de son étendue maximum, cette méthode est plus satisfaisante que celle de Hermans et Overbeek.

Pour expliquer les expériences avec plus de détails, il faut encore tenir compte d'autres effets. Par exemple, la formation de liaisons hydrogènes

entre les groupes carboxyliques non dissociés des acides polycarboxyliques [Katchalsky (13)] ou la rigidité de la chaîne (empêchement de rotation libre) dans le cas des acides polynucléiques.

Revenons encore sur le changement susmentionné des dimensions de la pelote (14).

En premier lieu, la viscosité en est influencée, étant à première vue proportionnelle au carré du diamètre de la pelote. On déduit des mesures de viscosité que, dans beaucoup de cas, la molécule peut s'étendre complètement quand la charge est grande et la concentration de sel relativement faible. La diminution de la viscosité par adjonction de sels est déjà connue depuis longtemps et s'explique maintenant aisément. L'excès de viscosité causé par la charge de la macromolécule a été appelé « effet électrovisqueux ».

Une autre grandeur très sensible à la forme de la molécule est la biréfringence d'écoulement. Elle a été utilisée par Fuoss et Signer (15) pour démontrer que la molécule de l'acide nucléique est beaucoup moins flexible (à peu près rigide) que la molécule de l'acide polyacrylique.

Enfin, Kuhn et Katchalsky (16) ont indiqué une méthode tout à fait directe pour montrer ces changements de forme des polyélectrolytes. En préparant des acides polyacryliques avec des « cross-links », ils obtiennent des gels dont le degré de gonflement dépend fortement de la composition du milieu électrolytique. L'alcali, en augmentant la dissociation de l'acide carboxylique, est la cause d'un très fort gonflement tandis que l'acide ainsi que les sels neutres, en diminuant les interactions, font rétrécir les gels.

Il ne semble pas du tout exclu que ces changements de forme des polyélectrolytes soient à la base de certains mouvements rencontrés dans la nature vivante bien que ce soient plutôt des réactions chimiques (par exemple, addition de groupes

phosphates) que des changements de pH qui donnent lieu aux changements de charge des macromolécules.

Cette possibilité d'application en biologie donne un attrait spécial à l'étude des forces à grand rayon d'action.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. KALLMANN et M. WILLSTAETTER, *Naturwissenschaften*, 20 (1932), 952.
- (2) P. DEBYE, *Physik Z.*, 21 (1920), 178; 22 (1921) 302.
- (3) W. H. KEESOM, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 18 (1915), 636; 23 (1920), 939.
- (4) F. LONDON, *Z. Physik*, 63 (1930), 245.
- (5) M. J. SPARNAAY, *Thèse*, Utrecht, 1952.
M. J. SPARNAAY et J. Th. G. OVERBEEK, *Proc. Koninkl. Nederland Akad. Wetenschap B* 54 (1951), 387.
M. J. SPARNAAY et J. Th. G. OVERBEEK, *J. Colloid Science*, 7 (1952), 343.
- (6) E. J. W. VERWEY et J. Th. G. OVERBEEK, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Amsterdam, 1948.
- (7) P. BERGMANN, P. LOW-BEER, et H. ZOCHER : *Z. Physik Chem. A* 181 (1938), 301.
- (8) J. D. BERNAL et I. FANKUCHEN : *Nature*, 139 (1937), 923. *J. Gen. Physiol.*, 25 (1941) III.
- (9) Voir p. ex. H. R. KRUYT, *Colloid Science*, vol. 1, Amsterdam, 1952.
- (10) W. KUHN, O. KUNZLE, A. KATCHALSKY, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 57 (1948), 421.
- (11) J. J. HERMANS, J. Th. G. OVERBEEK, *ibid.*, 57, 154 (1948).
R. H. FUOSS et U. P. STRAUSS, *J. Polymer Sci.*, 3 (1948) 246, 602.
J. Th. G. OVERBEEK, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 57, 252, (1948).
- (12) *Rec. Trav. Chim. Symp. Macromol.* 22, 23 nov. 1951.
- (13) A. KATCHALSKY, H. EISENBERG et S. LIFSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951), 5889.
- (14) Voir aussi l'article de M. OTH présenté au même colloquium.
- (15) R. M. FUOSS et R. SIGNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951), 5872.
- (16) W. KUHN, B. HARGITAY, A. KATCHALSKY et H. EISENBERG, *Nature*, 165 (1950), 514.

SUMMARY

Two types of forces acting at a great distance : van der Waals forces and electrostatic forces. Their radius of action defined. Direct measurements of van der Waal's forces between macroscopic objects. The double electric layer. Influence of salts on electrical interactions. Some examples. Polyelectrolytes. Possible importance in biology.

ÜBERSICHT

Zwei Arten von auf grosse Distanzen wirksamen Kräften : van der Waals'sche und elektrostatische Kräfte. Definition des Aktionsrayons. Direkte Messungen der van der Waals'schen Kräfte zwischen makroskopischen Objekten. Elektrische Doppelschicht. Einfluss der Salze auf die gegenseitigen elektrischen Wirkungen. Einige Beispiele. Polyelektrolyte. Mögliche Bedeutung für die Biologie.

Extrait de
«INDUSTRIE CHIMIQUE BELGE»
T. XVIII, N° 2-1953, p. 239-243