

SÉRIE A, N° 3676
N° D'ORDRE :
4528

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES



PAR

Jean CHAUSSIDON

1^{re} THÈSE

ÉTUDE DE L'ENVIRONNEMENT IONIQUE ET DES
PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DE SURFACE,
DE PARTICULES D'ARGILE EN SUSPENSION.

2^{me} THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Avril 1961 devant la Commission d'examen.

M. SOUCHAY *Président.*
Mlle QUINTIN }
M. ALLARD } *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Analyse appliquée à la géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie des Fonctions.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
ÉPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique enseignement.
SOLELLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTER	T	Mécan. expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHEORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmét. et Théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et Diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie des solides.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUNIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BENARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mlle TONNELAT	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).

PROFESSEURS

SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie minérale.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).
BRUN	T	Mécan. expérimentale des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (M.P.C.).
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
André MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Physique.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.).
CAMUS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).
POSSOMFES	T	Biologie animale (P.C.B.).
PULLMANN	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMAN	T	Physique (S.P.C.N.).
GUINOCHET	T	Biologie Veg. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAFELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondament. des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Chimie organique structurale.
LENDER	T	Biologie anim. (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements.
Mlle QUENTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Biochimie cellulaire.
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAUSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMIE	T	Physiologie B.M.P.V. (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (Orsay).
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique (Orsay).
MATTLER	T	Physique (Orsay).
LOUIS MICHEL	T	Physique théorique (Orsay).
RUMPF	T	Chimie (P.C.B.).
BERGERARD	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
BERTIN	T	Electronique (Orsay).
BOUSSIÈRES	T	Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE	T	Thermodynam. et mécan. phys.
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée.
FRANC	T	Biologie animale (P.C.B.).
SCHNELL	T	Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI	T	Biologie animale (P.C.B.).
ACHER	T	Chimie biologique (Orsay).
BAUDOIN	T	Biologie.
BEAUMONT	T	Biologie animale.
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU	T	Biologie végét. (S.P.C.N.) (Orsay).
CH. CURIE	T	Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (P.C.B.).
DAUDEL	T	Mécan. ondul. appliq. à la chim. théor. et à la phys. nucléaire.
Mlle FOURCROY	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
BARRAUD	T	Physiologie cellulaire.
NOIROT	T	Evolution des êtres organisés.
Mme FOURRES	T	
BRUHAT	T	Mécan. analyt. et mécan. céleste.
Mlle VEIL	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNK	T	Mécanique phys. et expérim.
LACOMBE	T	Métallurgie (Orsay).
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire général: R. POUILLAIN.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été accompli à l'Institut National de la Recherche Agronomique. Que Monsieur l'Inspecteur Général BUSTARRET, et Monsieur BOISCHOT, Directeur de la Station Centrale d'Agronomie de VERSAILLES, trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mes recherches et pour les moyens matériels qu'ils m'ont offerts.

Monsieur BARBIER, Directeur de Recherches, a orienté initialement le travail. Il n'a cessé depuis 1956 de le suivre, et de formuler critiques et suggestions qui se sont montrées particulièrement fructueuses. Je l'en remercie bien vivement.

Messieurs les Professeurs FRIPIAT et LAUDELOUT de l'Université de LOUVAIN, m'ont autorisé à effectuer dans leurs laboratoires des stages fréquents. Ils ont grandement contribué à ma formation théorique et pratique, n'ont jamais hésité à m'accorder toute facilité de travail, et m'ont toujours fait part de conseils très enrichissants. Je leur exprime toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur SOUCHAY m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de thèse. Ses remarques et ses encouragements m'ont été très précieux, et je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Mademoiselle QUINTIN et Monsieur ALLARD ont bien voulu analyser d'une façon très détaillée le compte rendu des expériences, et en contrôler les calculs. Je leur dois des conseils très judicieux, et leur exprime toute ma reconnaissance.

Je tiens enfin à remercier tous les collègues du Centre National de Recherches Agronomiques qui m'ont apporté directement ou indirectement leur collaboration, en mettant leur matériel à mon entière disposition et en me consacrant de longues heures de discussion.

PLAN D'ENSEMBLE

=====

INTRODUCTION GENERALE.

PREMIERE PARTIE - ETUDE INTRINSEQUE DU MINERAL
ARGILEUX.

I. - GENERALITES.

II. - CRITERES D'IDENTIFICATION.

A. - Diffraction des rayons X

B. - Analyse thermique pondérale.

C. - Analyse thermique différentielle.

D. - Microscope électronique.

III. - ANALYSE CHIMIQUE TOTALE.

IV. - CALCUL DE LA REPARTITION DES CHARGES.

V. - ETUDE DES SURFACES.

A. - Définitions.

B. - Mesures.

1°/- Surface externe

a)- Rappel théorique.

b)- Dispositif expérimental.

c)- Résultats.

2°/- Surface interne

a)- Principe.

b)- Dispositif expérimental.

c)- Résultats.

VI. - CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE.

SECONDE PARTIE - ETUDE DES SUSPENSIONS AQUEUSES.

I. - HISTORIQUE.

II. - L'EQUATION DE MAXWELL-BOLTZMANN.

III. - THEORIE DE LA COUCHE DIFFUSE - TRAITEMENT CLASSIQUE DU CAS DES ELECTROLYTES MONO-MONOVALENTS.

A. - Rappel des définitions de base.

B. - Couches diffuses sans interaction.

C. - Couches diffuses avec interaction.

D. - Distributions ioniques.

E. - Adsorption négative.

IV. - CALCULS SPECIAUX REQUIS POUR L'ETUDE DES ELECTRO- LYTES MONO-DIVALENTS.

A. - Couches diffuses sans interaction.

1°/- Potentiel électrique - Courbe $\Psi = f(d)$

2°/- Adsorption négative.

B. - Couches diffuses avec interaction.

1°/- Potentiel électrique - Courbe $\Psi = f(d)$

2°/- Adsorption négative.

V. - PARTIE EXPERIMENTALE.

A. - Méthode - Mesure de l'adsorption négative.

B. - Mode de calcul.

C. - Résultats expérimentaux.

VI. - DISCUSSION ET INTERPRETATION.

A. - Données théoriques de référence.

B. - Calcul de Ψ_0 et de σ

C. - Interprétation des résultats concernant Ψ_0 et σ

- 1°/- Variation de Ψ_0 avec le cation - Mesures d'électrophorèse.
- 2°/- Variation de σ avec la concentration saline de la solution.
- 3°/- Variation de σ avec le cation.

- a)- Premières hypothèses.
- b)- Expériences d'échange isotopique.
- c)- Hypothèse de l'existence d'ions complexes.

- Considérations préliminaires.
- Rappel de travaux antérieurs.
- Bilans d'échanges ioniques.
- Interprétation.

D. - Interprétation énergétique.

- 1°/- Energie libre des couches diffuses sans interaction.

- a)- Calculs classiques; cas des électrolytes mono-monovalents.
- b)- Calculs particuliers; cas des électrolytes mono-divalents.
- c)- Résultats.

- 2°/- Energie libre des couches diffuses avec interaction.

E. - Calcul des surfaces d'après la densité de charge superficielle.

CONCLUSION GENERALE.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION GENERALE.

Le développement important donné par l'école hollandaise (KRUYT, OVERBEEK, etc.) aux aspects théoriques de la couche diffuse ionique lors des quinze dernières années, a suscité un renouveau des recherches dans ce domaine.

Il s'est avéré qu'un certain nombre de minéraux argileux pouvaient faire l'objet de l'application directe de ces théories. En effet, des particularités de répartition de charge électrique et de morphologie cristalline en particulier, rendent souvent le système réel très comparable au système idéal postulé par les schémas de principe.

Les travaux récents sur le comportement colloïdal des argiles ont souvent porté sur les deux mêmes types de minéraux, soit la kaolinite, soit la montmorillonite. Toutes deux existent dans certains gisements à un état de très grande pureté; la première peut se présenter sous une forme particulièrement bien cristallisée, tandis que la seconde a l'intérêt de posséder une charge électrique élevée. La kaolinite n'est malheureusement dotée que d'une charge très faible, localisée sur les faces latérales des cristaux. Il est donc en fait difficile de lui appliquer certains calculs relatifs aux distributions ioniques. La montmorillonite qui constitue un meilleur matériel d'étude, présente néanmoins le désavantage de former des édifices cristallins d'une structure très variable avec les conditions d'hydratation et de salinité du milieu.

Nous avons recherché un matériel argileux où les difficultés signalées plus haut seraient autant que possible évitées. Notre choix s'est porté sur une vermiculite, argile dotée d'une grande capacité d'échange répartie à la surface des cristaux, et dont les feuillets constituent des empilements à écartement assez constant.

Le but du travail entrepris est de déterminer les propriétés électriques superficielles du minéral en suspension aqueuse, afin de mieux connaître l'environnement ionique des particules et la stabilité énergétique des systèmes ainsi formés. Les résultats sont interprétés sur la base de la théorie de la couche diffuse de GOUY-CHAPMAN. Ils sont en outre vérifiés et comparés, dans la mesure du possible, à des résultats concernant le matériel sec pulvérulent. Ces dernières données ayant essentiellement pour objet la mesure des surfaces et la répartition des charges fixes du réseau cristallin, servent de référence.

L'exposé comporte deux parties.

La première partie est consacrée à l'examen de l'argile sèche, identification, pureté et propriétés intrinsèques. La seconde partie porte sur l'étude des suspensions aqueuses, rappels théoriques, résultats expérimentaux et interprétations.

PREMIERE PARTIE.

Après avoir rappelé quelques généralités fondamentales et défini certains termes qui seront couramment utilisés dans le compte-rendu de ce travail, on donnera les résultats d'un certain nombre d'essais qui fournissent des indications sur la nature minéralogique de l'argile étudiée. On passera ensuite à l'étude de la structure chimique des particules colloïdales, en introduisant, après la notion de charge électrique superficielle, la notion de surface.

I. - GENERALITES.

Le matériel utilisé est une argile silico-magnésienne du type vermiculite, en provenance du Transvaal. A l'état brut, il se présente sous forme de paillettes de 1 mm² environ. On le soumet à un broyage modéré en vue d'augmenter la teneur en fractions fines.

La poudre ainsi obtenue est dispersée en milieu aqueux. On procède ensuite à une séparation des particules fines par siphonage, sur une épaisseur de 20 cm après un temps de sédimentation de 16 heures à 25°C. Ces normes, qui sont celles que l'on adopte dans l'analyse granulométrique des sols en vue de doser "l'argile", permettent de séparer la fraction colloïdale dans laquelle la dimension moyenne maxima des particules est inférieure à 2 μ .

Dans tout ce qui suit, le terme "argile" s'appliquera toujours uniquement à cette fraction séparée par sédimentation.

L'argile est porteuse d'un certain nombre de charges électriques fixes, sur la nature desquelles on reviendra ultérieurement. Les cations qui neutralisent ces charges ont la propriété d'être échangeables. On définit de la sorte une capacité d'échange du minéral. On parle d'argile sodique ou calcique, par exemple, lorsque la totalité de la capacité d'échange est saturée par du sodium ou du calcium.

La préparation et l'obtention d'une argile déterminée au point de vue de la saturation ionique, présentent un certain nombre de caractères spéciaux. A l'encontre d'autres échangeurs, comme les résines synthétiques par exemple, auxquels on peut faire subir des cycles d'activation par des traitements acides ou alcalins selon les cas, il est impossible avec la vermiculite de travailler en milieu acide. La forme vermiculite acide ne semble pas exister.

Des études de cinétique de destruction (1) (2) ont montré, qu'en milieu acide, le réseau cristallin s'altérerait très vite avec libération des cations de constitution. Conjointement à cette observation, on constate que des suspensions de vermiculite passées sur colonnes de résine échangeuse H, en vue d'une acidification, ont, au sortir de la colonne, un pH de l'ordre de 5 qui évolue très vite vers des valeurs encore plus élevées de l'ordre de 8,5. Si l'on veut conserver le minéral intact, on doit donc toujours traiter les suspensions par des solutions de pH neutre ou légèrement alcalin.

On procède à la détermination de la capacité d'échange en extrayant la totalité des cations échangeables. Les modalités sont quelque peu différentes selon que le cation échangeable existe ou non dans le réseau. S'il n'existe pas, on peut procéder à une extraction acide qui détruit certes en partie le minéral, mais qui n'introduit pas de quantité excédentaire de l'élément à doser dans les essais. S'il existe, on doit procéder à l'extraction par une solution tamponnée au pH de la suspension (acétate d'ammonium par exemple).

La valeur de la capacité d'échange ainsi mesurée, oscille avec une très petite amplitude autour de 130 me/100 g.

C'est cette valeur qu'on utilise comme référence dans la suite du travail.

II. - CRITERES D'IDENTIFICATION.

Il était nécessaire avant toute autre recherche, de vérifier la nature minéralogique et la pureté de l'argile étudiée. Nous avons procédé dans ce but aux examens usuels:

- détermination de l'équidistance réticulaire par diffraction des rayons X.
- analyse thermique pondérale.
- analyse thermique différentielle.
- examen au microscope électronique.

A. - Diffraction des rayons X (a)

Les examens ont porté sur l'argile séchée et sur les suspensions.

Les résultats sont les suivants:

- TABLEAU N°1 -

- Argile séchée à l'air (humidité relative 50%)

Cation	d_{001} (Å)
Li	12,7
Na	14,8
K	10,1
Sr	14,9

- Argile en suspension.

Li	15
Na	14,8
Sr	15

Indépendamment de ces réflexions et des réflexions d'ordre supérieur qui peuvent apparaître, on observe toujours un pic à 7,2 Å. En outre, sur les clichés ou les enregistrements, une réflexion d'intensité très variable selon les échantillons apparaît vers 12,3 Å.

(a)- Nous tenons à remercier d'une part Melle GLAESER et M. PEZERAT du Laboratoire de M. MERING, IRCHA Paris, et d'autre part M. ESQUEVIN Laboratoire de Minéralogie du Muséum, qui ont bien voulu se livrer pour nous à ces déterminations.

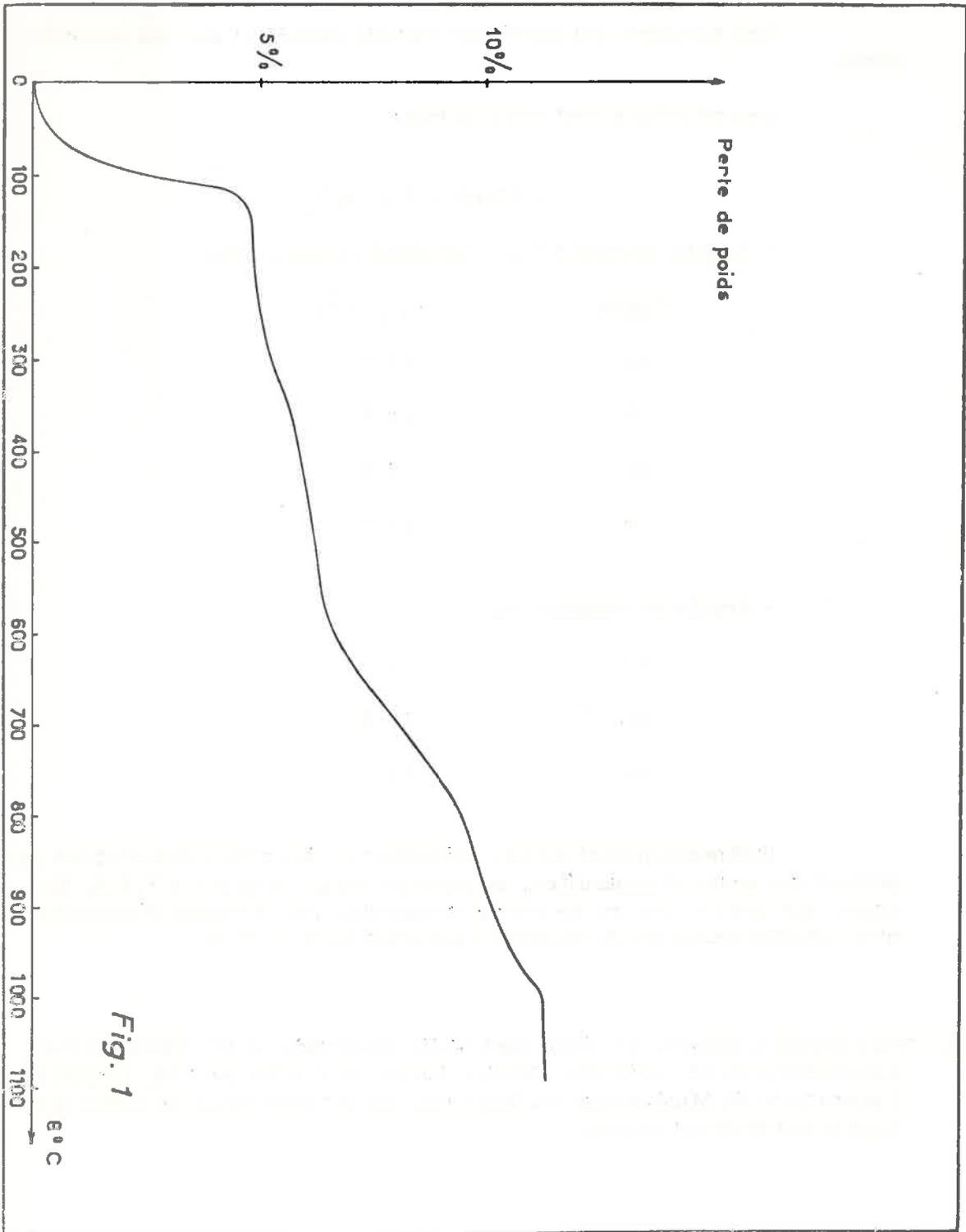


Fig. 1

Les mesures effectuées en présence de glycérol ne montrent aucun gonflement supérieur à 15 Å, le gonflement étant d'ailleurs inexistant pour les échantillons saturés en potassium.

Ces quelques indications laissent penser qu'on est effectivement en présence d'une vermiculite. Il ne s'agit sans doute pas d'un minéral rigoureusement pur, la présence d'une raie à 12,3 Å pouvant suggérer la présence d'un complexe interstratifié. On verra plus loin que l'analyse chimique met en évidence cette impureté, qui est en relativement faible proportion.

B. - Analyse thermique pondérale.

La courbe d'analyse thermique pondérale (courbe n°1) met en évidence trois départs successifs d'eau: un départ important vers 120°C, un départ plus lent de 250°C à 400°C et un troisième départ, graduel également, de 600°C à 900°C. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de WALKER (3), et rejoignent la courbe de référence publiée par NUTTING (4). WALKER, en particulier, fournit une explication de ces pertes de poids successives, en faisant l'hypothèse de plusieurs modes d'organisation de l'eau entre les feuillets.

Dans notre expérience, la perte d'eau totale relativement faible, s'explique par le fait qu'on a analysé une vermiculite sodique.

C. - Analyse thermique différentielle.

Là encore, les résultats semblent en bon accord avec ceux qui ont été publiés par WALKER et BARSHAD. On retrouve sur la courbe (courbe n°2) essentiellement trois pics endothermiques à 150°C, 300°C et 850°C, qui correspondent aux trois départs d'eau successifs mis en évidence par la courbe d'analyse thermique pondérale. Le pic exothermique à 900°C signalé par BARSHAD (11) n'apparaît pratiquement pas sur notre échantillon.

D. - Examen au microscope électronique.

Les clichés (fig. Nos 3 et 4) montrent l'existence de plaquettes d'allure micacée, avec, dans certains cas, un enroulement des bords. Ce

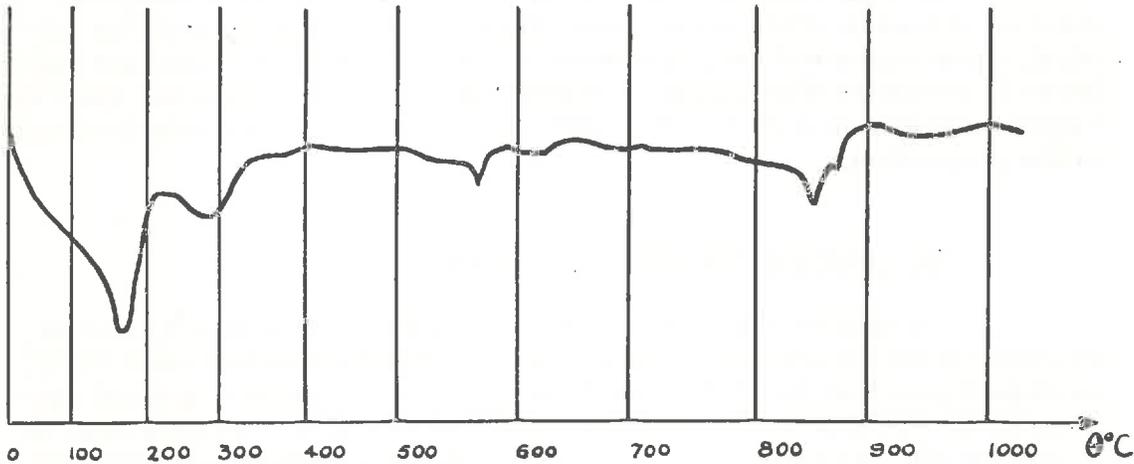
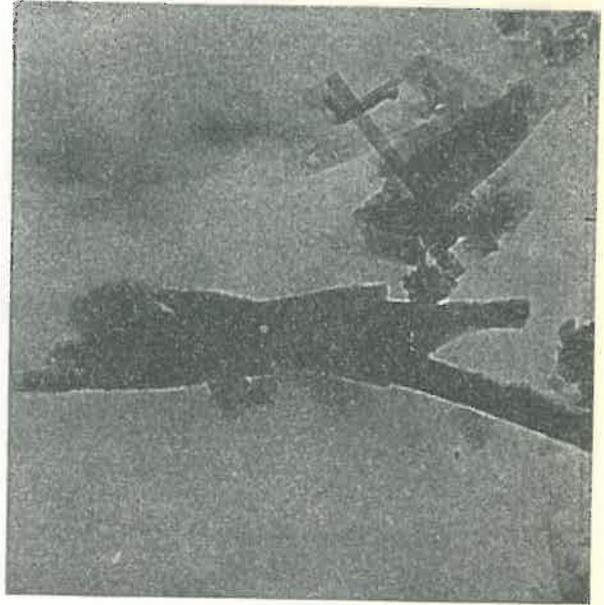


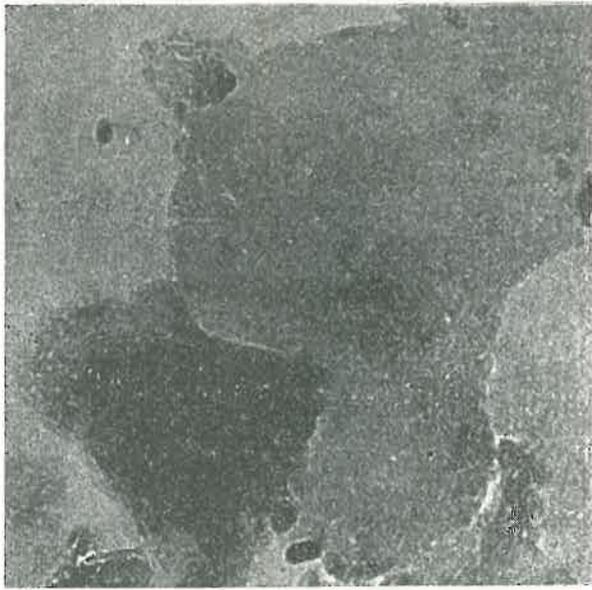
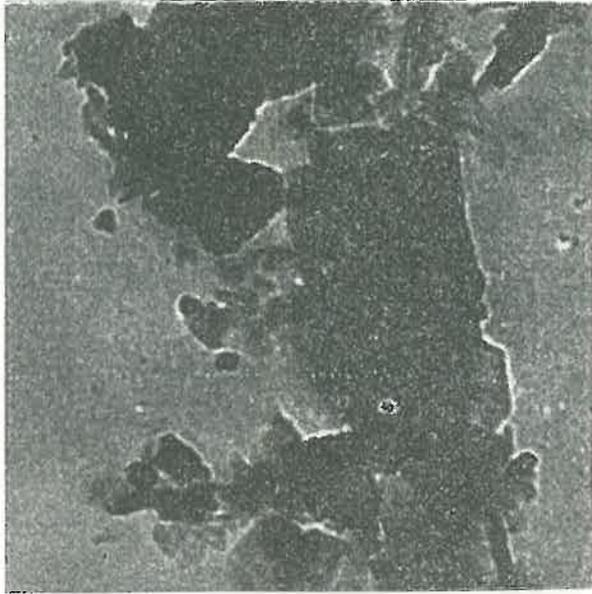
Fig. 2

phénomène peut être attribué au dessèchement poussé de la préparation avant l'examen. D'une façon générale la présence de surfaces plates est confirmée.

En résumé, sans pouvoir prétendre, qu'il s'agisse là d'une analyse de minéralogie, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de propriétés de l'argile. De chacune d'elles, prise isolément, on ne peut tirer de conclusion; par contre, la somme des renseignements qu'elles fournissent dans leur ensemble, tend à prouver qu'on dispose bien d'une vermiculite.

La présence des impuretés révélée par certains critères n'est pas gênante. L'analyse chimique montrera qu'il s'agit sans doute d'un minéral, qui, par sa structure ne risque pas de perturber gravement les résultats obtenus sur le plan de la chimie colloïdale.





Argile Sr

III. - ANALYSE CHIMIQUE TOTALE.

La convergence des données précédentes nous permet d'interpréter les résultats de l'analyse chimique sur la base de la structure de la vermiculite.

La constitution schématique en est la suivante (réf. : 5 à 17). Il s'agit d'une argile dont les feuillets comportent dans leur épaisseur trois couches structurales dont les unités sont de deux types différents. L'unité élémentaire des deux couches externes est formée d'un atome tétravalent ou trivalent (Si, Al, Fe³) qui coordine selon un tétraèdre quatre atomes d'oxygène. L'unité élémentaire de la couche moyenne est constituée d'un atome trivalent ou bivalent (Fe³, Al, Mg, Fe²) qui coordine selon un octaèdre quatre atomes d'oxygène et deux groupes OH.

Tétraèdres et octaèdres sont en principe régulièrement disposés dans le cristal, selon une symétrie hexagonale autour d'axes perpendiculaires au plan de base des couches. La répétition de ces motifs permet de définir une maille cristallographique qui comprend au total huit tétraèdres et 6 octaèdres dans le cas de la vermiculite. Etant donné que l'édifice cristallin est symétrique par rapport au plan passant par les centres des atomes de la couche octaédrique, on parle fréquemment de demie-maille.

Le nombre d'atomes d'oxygène (oxygène seul ou intégré dans un groupement hydroxyle) est considéré comme invariable dans la demie maille d'un type d'argile donné. Il sert de base dans le calcul des bilans des charges électriques. Dans le cas de la vermiculite il est égal à 12 par demie maille.

On a indiqué implicitement plus haut que des remplacements pouvaient se produire parmi les atomes coordonnant les tétraèdres et les octaèdres. Ce sont les substitutions isomorphiques qui se font avec ou sans variation de la valence du cation. Dans la première éventualité, il est clair que des substitutions qui ne se compensent pas au point de vue des charges, créent un déséquilibre du bilan électrostatique. Dans le cas de la vermiculite, il existe un déficit de charges positives par rapport aux charges négatives de l'oxygène. C'est l'origine de la capacité d'échange pour les cations.

La composition du minéral (sous forme sodique) est la suivante:

SiO₂ : 43 % Al₂O₃ : 8,14 % Fe₂O₃ : 4,55 % FeO : 1,40 %
 MgO : 26,80% Na₂O : 4,03 % H₂O : 11,40 %

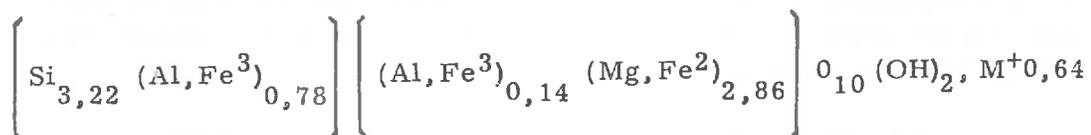
On utilise, pour déterminer la formule de constitution, la méthode proposée par CAILLERE et HENIN (18).

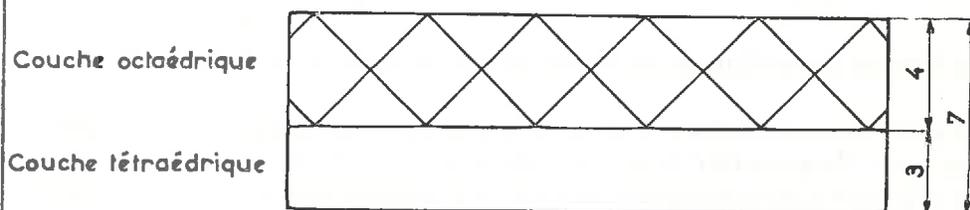
En considérant les atomes tétravalents et trivalents en position tétraédrique, les atomes trivalents et divalents en position octaédrique comme autant d'inconnues, on écrit un certain nombre d'équations linéaires qui doivent constituer un système homogène, et qui rendent compte du bilan des charges. Si des indéterminations existent, on les lève en faisant des hypothèses sur la structure du minéral.

L'examen des résultats de l'analyse chimique montre qu'il existe un léger excès d'éléments octaédriques par rapport aux éléments tétraédriques. On doit donc penser qu'il s'agit d'un mélange de deux argiles de structure différente. Deux hypothèses sont permises: mélange d'une argile à 10 Å type vermiculite (3 couches structurales) et d'une argile à 7 Å type berghierine (2 couches structurales), ou bien, mélange d'une argile à 10 Å type vermiculite et d'une argile à 14 Å type chlorite (4 couches structurales) - (cf. fig. n° 4 bis). L'analyse chimique ne peut pas lever l'indétermination puisque l'argile à 14 Å se comporte comme un dimère de l'argile à 7 Å.

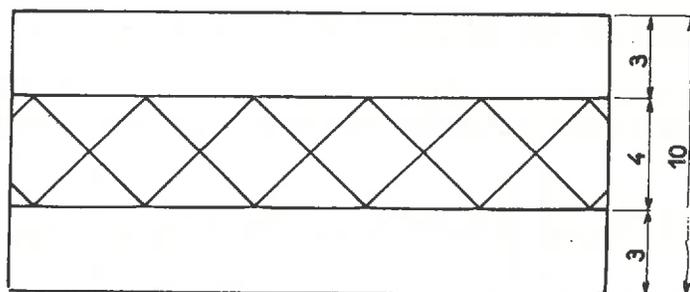
L'hypothèse du mélange vermiculite-chlorite a été retenue, en supposant que les couches tétraédriques de la fraction chloritique et de la fraction vermiculitique étaient identiques. Ce choix est guidé par certains des résultats de la diffraction des rayons X, où la raie à 12,3 Å peut être considérée comme une réflexion d'un mélange interstratifié d'une argile à 10 Å et d'une argile à 14 Å.

Dans ces conditions, on détermine pour la vermiculite la formule structurale suivante:

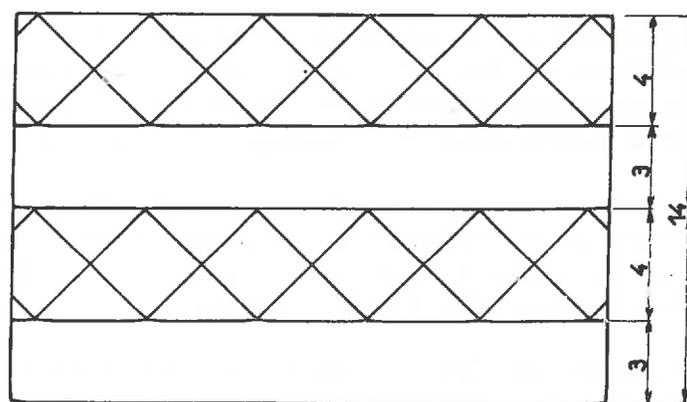




Argile à 2 couches, 7 Å



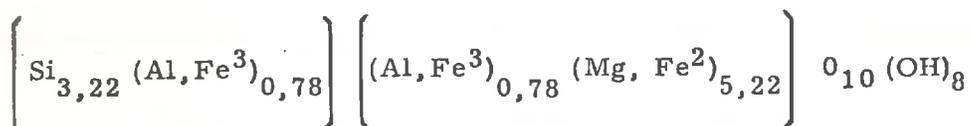
Argile à 3 couches, 10 Å



Argile à 4 couches, 14 Å

Fig. 4 bis

et pour la fraction chloritique:

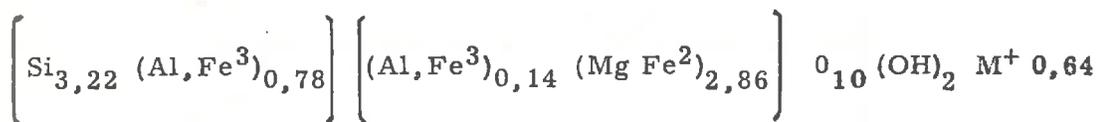


La teneur du mélange en chlorite est inférieure à 10% .

On peut donc admettre que le matériel utilisé présente une pureté suffisante pour l'assimiler à une vermiculite. De toutes façons étant donné qu'on s'intéressera essentiellement aux problèmes liés à la capacité d'échange, la présence de l'impureté n'est pas gênante, la charge propre du minéral impureté étant très faible.

IV. - CALCUL DE LA REPARTITION DES CHARGES.

On considérera désormais que la capacité d'échange de 130 me/100 g est à attribuer à l'argile dont nous rappelons la formule:



Cette formule montre que la charge négative du minéral est originaire de la couche tétraédrique. En effet, la couche octaédrique est dotée d'un excès de charge positive. On peut donc admettre que la charge de l'argile est répartie en surface, le centre de gravité des tétraédres étant très proche du plan tangent aux atomes d'oxygène basaux.

Le pourcentage de substitution global est de $\frac{0,78 \times 100}{4}$. En fait, 0,14 positions sur les 0,78 totales, sont neutralisées d'une façon interne par une surcharge octaédrique. La charge résiduelle nette est donc de 0,64, soit un pourcentage de $\frac{0,64 \times 100}{4} = 16\%$.

On peut essayer par un calcul simple de déterminer la densité de charge théorique qui correspond à ce pourcentage de substitution net. On suppose que le cristal est parfait, et on cherche uniquement la solution qui traduit la répartition la plus homogène.

Les atomes de silicium sont situés aux noeuds d'un réseau d'hexagones. Chaque Si intéresse donc 3 hexagones et peut être considéré com-

me le centre d'un édifice à symétrie ternaire, A, conformément au croquis (fig. n°5). Etant donné qu'il existe statistiquement 2 atomes Si par hexagone, l'unité A comporte 6 Si. Si l'on considère que l'atome central de l'ensemble des trois hexagones est l'atome substitué, on obtient un pourcentage de remplacement de $\frac{1}{6} = 16,66 \%$ supérieur aux 16% trouvés par l'analyse.

Si l'on considère un motif de 8 unités A, on a 48 atomes de silicium. Un hexagone supplémentaire apporte 2 Si, soit au total 50 Si. Un tel assemblage, où chacune des 8 unités A comporte une substitution en son centre, réalise la distribution cherchée, à savoir 8 substitutions pour 50 ou 16 pour cent.

Une répartition de ce type est représentée sur la figure n°6. Elle semble remplir assez correctement les conditions requises. De toutes façons, il ne s'agit là que d'une distribution fictive, puisqu'on ne représente que les charges nettes. L'essentiel est d'avoir pu déterminer la surface couverte par les hexagones pour obtenir le pourcentage de remplacement statistiquement utile, égal à la capacité d'échange.

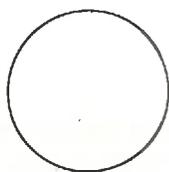
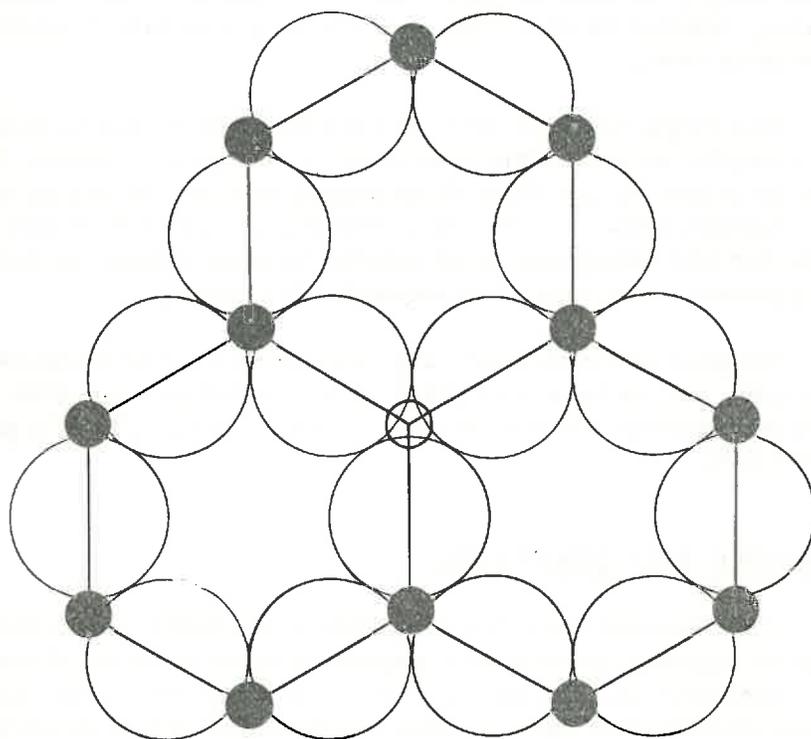
On peut alors calculer une densité de charge négative superficielle théorique, sur la base de 2,60 Å pour la distance oxygène - oxygène dans les tétraédres. On obtient tous calculs faits, $1,33 \text{ e/m}\mu^2$ soit $6,40 \cdot 10^4 \text{ UES/cm}^2$.

V. - MESURE DES SURFACES.

On a montré dans les chapitres précédents que la charge négative nette du colloïde pouvait être exprimée sous la forme d'une densité de charge superficielle. La notion de surface n'est intervenue que par la notion d'une distribution dans un plan limitant l'interface minéral-solution. Il semble nécessaire de procéder maintenant à une définition physique de cette surface.

A. - Généralités.

Trois types de surfaces peuvent être théoriquement définis à partir de l'empilement des feuillets qui constitue le macrocristal: une surface basale externe, une surface interne somme de toutes les surfaces qui limitent les espaces interfeuillets, et une surface latérale.



Atome d'oxygène



Atome en coordinnence 4
non substitué



Atome en coordinnence 4
substitué

" Assemblage A "

Fig. 5

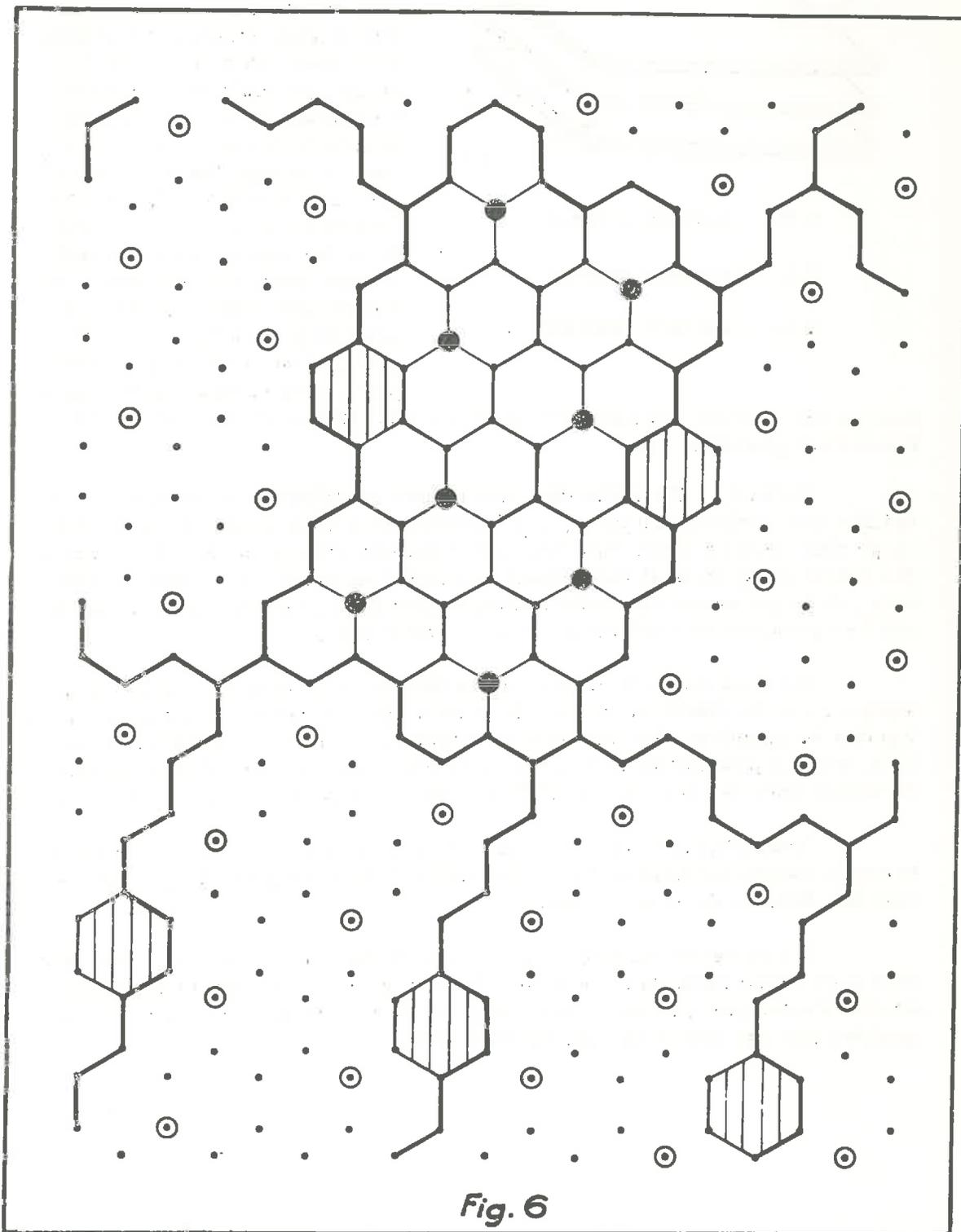
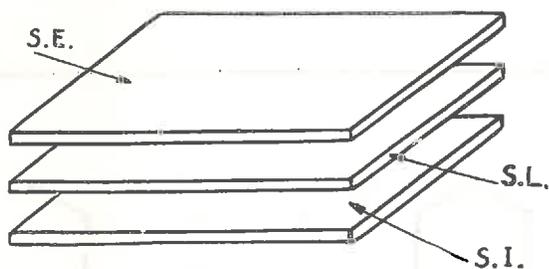


Fig. 6



S. E. = surface externe

S. I. = surface interne

S. L. = surface latérale

Les faces basales des feuillets (externes et internes) sont en principe bien définies sur le plan cristallographique. Les faces latérales le sont moins, puisqu'elles prennent naissance lors des ruptures accidentelles d'un feuillet, et rien ne permet de leur assigner une morphologie spéciale "d'extrémité". Si l'on considère un feuillet comme grossièrement parallélépipédique, les dimensions relatives de la largeur et de la longueur d'une part, et de la hauteur d'autre part, sont si différentes, qu'on

pourra par la suite négliger les surfaces latérales pour des particules suffisamment grandes.

En fait, à l'échelle des dimensions atomiques, il est difficile de définir une surface. En effet, les faces basales sont limitées par l'enveloppe des sphères d'encombrement des atomes d'oxygène coordonnés selon des tétraédres; on peut facilement se rendre compte, dans cette architecture, de la présence de cavités hexagonales dont l'axe de symétrie passe par les groupements OH de la couche octaédrique.

Ce trait caractéristique de la structure ne peut être passé sous silence, car le diamètre du cercle inscrit dans la cavité hexagonale est de l'ordre de grandeur des diamètres ioniques cristallins des métaux alcalins, d'où la possibilité pour certains d'entre eux (K, Rb, Cs) de pénétrer en partie dans les feuillets et d'être soumis à des attractions très intenses.

Nous n'avons signalé là qu'une particularité théorique. De nombreuses autres particularités de fait peuvent être imaginées, qui résultent des défauts de cristallisation.

La prise en considération de ces détails de la structure fine peut être très importante dans certaines études purement cristallographiques, où l'on évalue par exemple, les domaines de vibration des cations échangeables sur une argile faiblement hydratée.

Dans le cas qui nous concerne - suspension aqueuse relativement diluée en argile, champ électrique moyen émanant de particules considérées comme infiniment grandes par rapport aux ions - nous pourrions les négliger, et considérer que les feuillets d'argile sont limités, en première approximation, par des surfaces planes. Il est possible que certaines théories de la couche diffuse (théorie de STERN en particulier) aient à en tenir compte. Nous ne chercherons pas à les exploiter, car il est parfois difficile de relier les bases théoriques à l'expérience.

B.- Les mesures de surfaces - Définition des surfaces ainsi déterminées.

Le principe général des méthodes employées, qui s'appliquent à l'argile sèche en poudre, consiste à évaluer l'adsorption d'un élément ou d'un composé dont on connaît l'encombrement moléculaire (19). La limite de validité de ces méthodes apparaît donc immédiatement: les mesures ne fournissent pas nécessairement des valeurs absolues, mais dépendent de l'accessibilité des molécules adsorbées aux différentes surfaces. Une des difficultés de ces déterminations est précisément la préparation des échantillons, de façon que le nombre de molécules adsorbées puisse être rattaché sans ambiguïté à un type de surface donné.

Nous avons utilisé deux méthodes de mesure, la première permettant d'évaluer la surface externe, la seconde permettant d'atteindre la surface interne et la surface externe, avec pour cette dernière une très médiocre précision.

1°/- Mesure de la surface externe -
Théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BET)

a) Rappel théorique.

La théorie de l'adsorption d'un gaz sur un solide en une couche monomoléculaire proposée par LANGMUIR, a pu être généralisée par BRUNAUER, EMMETT et TELLER (20, 21), en imaginant une adsorption plurimoléculaire. L'hypothèse fondamentale de cette théorie est que ce sont les mêmes forces qui agissent dans la condensation du gaz que dans l'adsorption de VAN DER WAALS.

Soient $S_0, S_1, S_2 \dots S_i$ les surfaces de l'adsorbant couvertes par 0, 1, 2 ... i couches de molécules gazeuses. On peut écrire une équation d'adsorption à l'équilibre, analogue à celle de LANGMUIR:

$$a_i P s_{i-1} = b_i s_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (1)$$

où P est la pression du gaz, E_i la chaleur d'adsorption de la couche d'ordre i , et a_i et b_i des constantes pour le système envisagé.

La surface totale du solide est

$$A = \sum_i s_i \quad (2)$$

Si V_0 est le volume de gaz fixé par couche monomoléculaire et par cm^2 , le volume V total adsorbé est:

$$V = V_0 \sum_i i s_i \quad (3)$$

Si l'on définit par V_m le volume gazeux qui serait adsorbé sur toute la surface en couche monomoléculaire on a:

$$V_m = A V_0 \quad (4)$$

soit
$$V = V_m \frac{\sum_i i s_i}{\sum_i s_i} \quad (5)$$

BRUNAUER fait l'hypothèse que

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (6)$$

avec E_L = chaleur de liquéfaction et

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g = \text{cte} \quad (7)$$

Dans ces conditions les sommes $\sum_i i s_i$ et $\sum_i s_i$ sont facilement calculables. Si P_0 est la pression de saturation du gaz à la température de l'adsorption, on obtient, tous calculs faits, l'expression suivante:

$$V = V_m \frac{c P}{(P_0 - P) \left[1 + (c-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (8)$$

avec

$$c = \frac{a_1}{b_1} \cdot g \cdot e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}} \quad (9)$$

L'équation (8) peut s'écrire:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \frac{c-1}{c V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (10)$$

La courbe représentative de $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$

est une droite, de pente $p = \frac{c-1}{c V_m}$ et d'ordonnée à l'origine $I = \frac{1}{c V_m}$

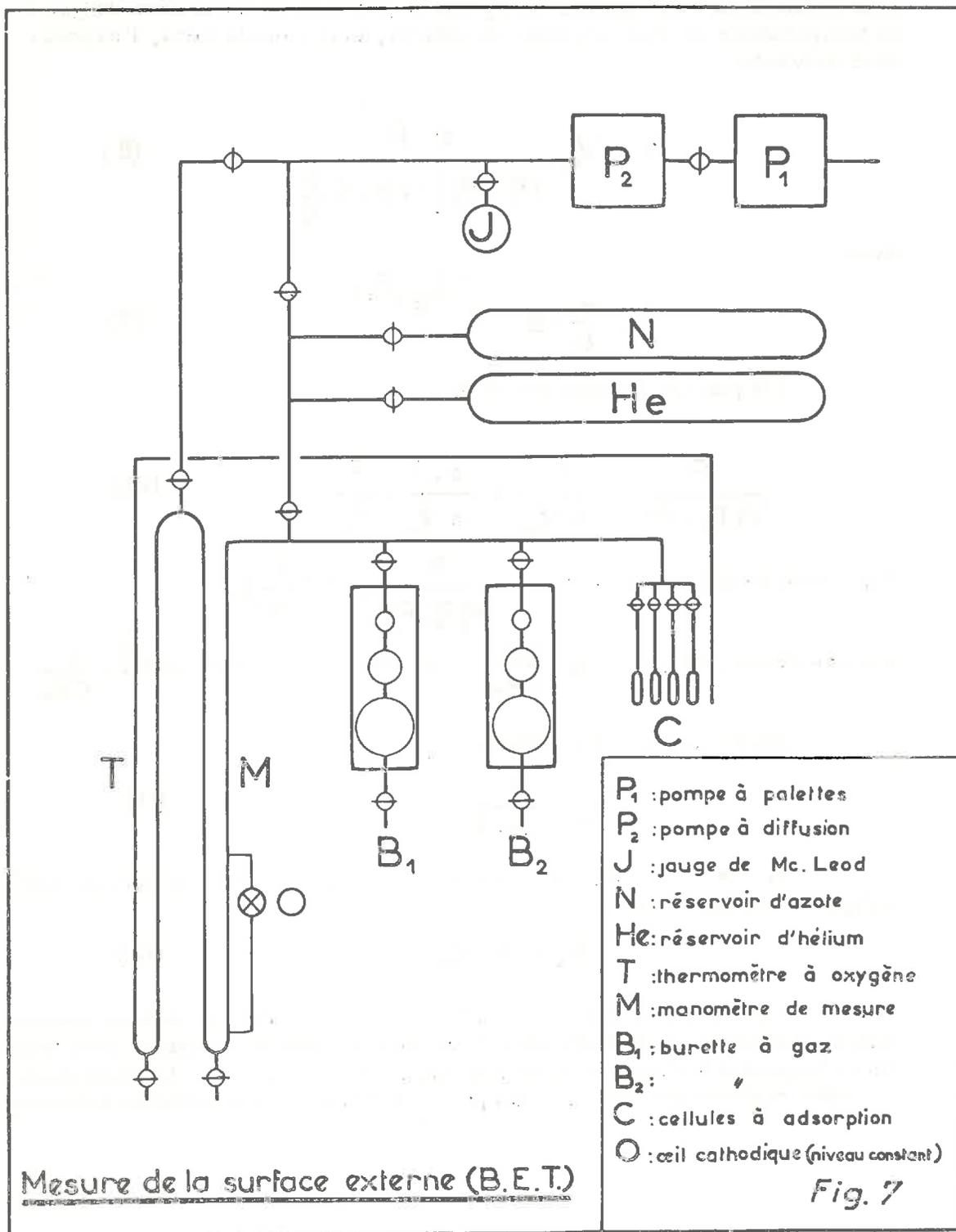
On en tire immédiatement

$$V_m = \frac{1}{p + I} \quad (11)$$

Si α est l'encombrement moléculaire du gaz, la surface spécifique de l'adsorbant est

$$S_0 = \alpha \cdot V_m \quad (12)$$

Cette théorie est valable dans le cas de l'adsorption sans condensation capillaire. Les molécules d'eau situées dans les espaces interfeuillets s'opposent à l'accession du gaz aux surfaces internes. L'application de cette méthode permet donc uniquement d'évaluer les surfaces externes.



b) Dispositif expérimental.

L'échantillon pulvérulent d'argile sèche (environ 1 g) est soigneusement dégazé sous vide jusqu'à obtention du vide collant (10^{-6} mm de Hg). On détermine l'adsorption d'azote à -196°C .

L'appareillage est composé essentiellement d'un manomètre, de deux burettes à gaz, et de quatre cellules d'adsorption. Un thermomètre à oxygène fournit la température exacte à laquelle a lieu l'adsorption et permet de calculer la pression de saturation de l'azote, P_0 . Les gaz utilisés sont l'azote pour l'adsorption proprement dite et l'hélium pour la détermination du "volume mort", c'est-à-dire du volume des canalisations et des cellules. On trouvera ci-contre le schéma du montage utilisé au laboratoire (fig. n°7). Références techniques (22).

La manipulation consiste à établir l'isotherme d'adsorption $PV = nRT$. Une série de mesures fournit le nombre initial de molécules d'azote, n_1 , et une seconde série fournit n_2 , inférieur à n_1 , après adsorption. La différence $n_1 - n_2$ est traitée selon les calculs de B. E. T.

c) Résultats.

On constate qu'il est souvent difficile d'obtenir un dégazage apparemment satisfaisant au bout d'un temps de pompage usuel (40 h environ). La pression d'équilibre dans le système est d'autant plus importante que l'échantillon d'argile est à une température plus élevée. Si l'on place, lors du dégazage, les échantillons d'argile à 0°C , on obtient assez rapidement le vide collant, alors qu'à la température ambiante, la pression d'équilibre est de l'ordre de 10^{-4} mm Hg. On constate également que des conditions de pompage difficiles sont grandement améliorées par un passage d'Hélium sur les échantillons, ce gaz agissant comme entraîneur. Il est difficile d'attribuer ce dégazage difficile au départ d'un gaz adsorbé initialement sur l'argile. Il s'agit plus probablement du départ d'eau, en partie interfeuillet, ce qui explique la stabilité de la pression observée (23, 24).

Ces observations rejoignent directement les remarques que l'on a faites précédemment à propos de la surface elle-même, qui semble définie, dans certains cas, par la méthode expérimentale choisie. Ce phénomène particulièrement gênant a fait l'objet d'une recherche de ESCARD (25, 26), sur une montmorillonite, dans laquelle cet auteur montre que la surface B. E. T. passe par un maximum en fonction de la déshydratation

croissante de l'argile. Nous avons tenté de répéter ces expériences sur vermiculite. On n'observe pas de maximum. La surface atteint très vite une valeur constante, inférieure à la valeur usuellement mesurée, et concernant sans doute une poudre en partie frittée.

Nous avons déterminé les surfaces externes d'un certain nombre d'échantillons correspondant aux systèmes étudiés au point de vue colloïdal. Aucune variation systématique ne peut être mise en évidence en fonction du cation saturant la capacité d'échange. La valeur moyenne de la surface B. E. T. est $39 \text{ m}^2/\text{g}$.

2°/- Mesure de la surface interne.

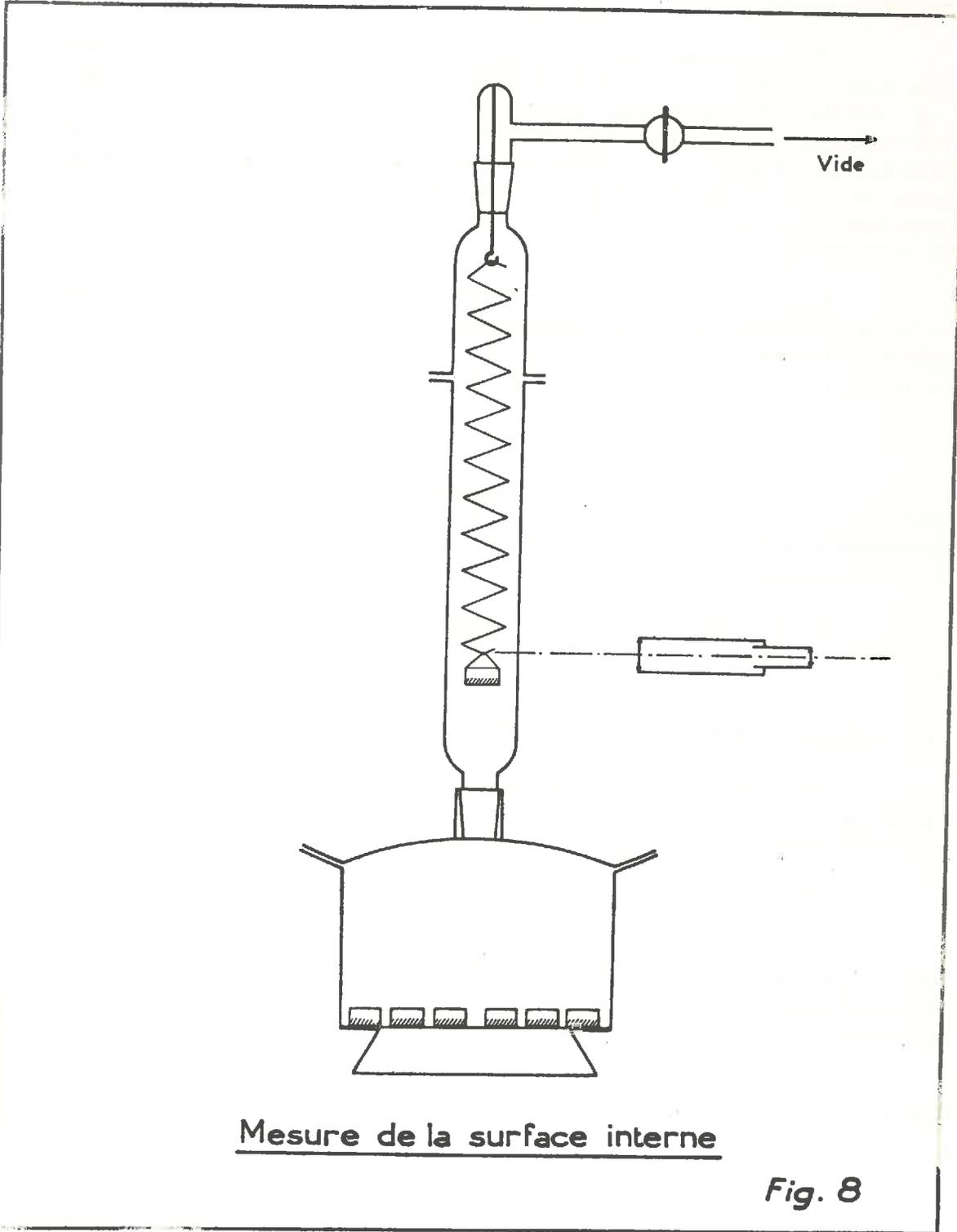
a) Principe.

On utilise la propriété qu'ont certains solvants organiques polaires, de former des complexes avec la surface du minéral (réf. : 27 à 39). La possibilité de formation de tels complexes a été largement étudiée; HENDRICKS et DYAL en ont préconisé l'application comme méthode d'estimation du pourcentage de phyllite gonflante dans un mélange d'argiles. Pour une montmorillonite en effet, il se forme entre les feuillets un complexe à deux couches de glycol. La détermination du glycol fixé sur l'argile initiale et sur l'argile chauffée à haute température (ce qui provoque le rapprochement des feuillets sans qu'aucune pénétration de réactif ne soit plus possible) permet, par différence, d'évaluer la fraction gonflante. La surface est obtenue grâce à la connaissance de l'encubrement moléculaire du glycol qui est de $3,22 \text{ m}^2/\text{mg}$.

Dans le cas de la vermiculite, la valeur doit en être doublée. En effet, si l'on tient compte des renseignements fournis par la diffraction des rayons X, on constate qu'il ne peut exister de complexe à deux couches. Seule une couche de glycol est compatible avec l'épaisseur de l'espace interfeuille. On conçoit dans ces conditions que la mesure soit assez difficile, puisque le coefficient de proportionnalité entre surface et poids de glycol est de $6,44 \text{ m}^2/\text{mg}$.

b) Dispositif expérimental.

Un poids connu (500 mg) d'argile séchée est traité par un excès de glycol. On évapore cet excès sous vide jusqu'à poids constant, et la différence des deux pesées fournit la quantité de glycol retenu. Cette différence est de l'ordre de 40 mg. Il est donc très im-



Mesure de la surface interne

Fig. 8

portant de peser l'argile dans les mêmes conditions, avant et après fixation du glycol.

L'appareillage (fig. 8) consiste en un dessiccateur surmonté d'un tube contenant une balance en fil de quartz spiralé (sensibilité: 0,37 mm/mg - portée utile: 1100 mg). Les échantillons sont disposés dans de petites capsules cylindriques, une coupelle de même diamètre étant accrochée à la spirale de quartz. On établit par visées au cathétomètre la courbe de perte de poids de l'échantillon dans la coupelle, en fonction du temps de pompage ce qui permet d'arrêter la manipulation lorsque cette courbe dessine un palier.

Il est important que l'échantillon de référence accroché à la spirale ait les mêmes caractéristiques géométriques que les échantillons à déterminer placés dans le dessiccateur, en particulier, même diamètre de la surface évaporante et même épaisseur.

c) Résultats.

A part l'argile K qui ne gonfle pas dans le glycérol lors des analyses aux rayons X et qui ne forme pas de complexes interfeuilletés avec le glycol éthylénique, on n'observe pas de différences entre les échantillons, selon la nature du cation échangeable.

La moyenne des résultats obtenus est de $550 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la surface totale, soit $511 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface interne.

VI. - CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE.

Les critères d'identification du minéral étudié montrent qu'il s'agit d'une vermiculite dont la pureté est assez élevée pour permettre les recherches ultérieures de chimie colloïdale.

Deux caractéristiques de l'argile sont essentiellement déterminées

1°/- Il s'agit pour la première de la valeur de la charge électrique, soit par unité de poids (capacité d'échange au sens classique), soit par unité de surface (densité de charge superficielle). Les chiffres présentés sont déduits de l'analyse chimique totale.

2°/- La seconde est la valeur de la surface, décomposée en surface externe et surface interne.

Cette première partie est donc destinée à introduire la seconde et à en fixer les bases de référence.

On peut toutefois objecter que les résultats présentés ne sont pas tous à placer sur le même plan. L'analyse chimique totale, par exemple, permet d'atteindre des valeurs absolues, indépendantes des méthodes utilisées. Les mesures de surface au contraire ne sont définies que par un critère méthodologique. Que l'on change la nature du gaz adsorbé dans les mesures de surface B. E. T. , et la surface déterminée risque de varier légèrement.

Cet argument très gênant en principe, ne l'est pas pratiquement. Nous avons en effet choisi nos méthodes, en considérant que ce sont celles qui statistiquement fournissent les résultats les plus voisins de la réalité.

Nous présentons cette première partie du compte-rendu des recherches comme une partie de référence pour la seconde. Peut-être serait-il bon en conclusion, de moins dissocier le rôle respectif de ces deux grands paragraphes, en faisant valoir que les résultats de l'un et de l'autre se contrôlent réciproquement.

SECONDE PARTIE

Après un rappel historique concernant la couche diffuse ionique on reviendra rapidement sur l'établissement de la formule de MAXWELL-BOLTZMANN.

Ce dernier paragraphe constituera une introduction aux considérations théoriques dans lesquelles on distinguera d'une part les données classiques valables pour les électrolytes mono-monovalents, et d'autre part, les calculs spéciaux requis par nos expériences pour les électrolytes mono-divalents.

Une partie expérimentale sera ensuite réservée à l'examen des méthodes et à la présentation des résultats, pour être enfin suivie par la discussion et l'interprétation de ces résultats à l'aide des données théoriques précédemment établies.

I. - RAPPEL HISTORIQUE.

Alors qu'il est courant aujourd'hui d'analyser les phénomènes électro-cinétiques à l'aide des données théoriques de la couche diffuse, on constate que les premiers travaux dans ce domaine ont été accomplis sans qu'une théorie solide ne fut établie. C'est en effet en 1879 qu'apparaît avec HELMHOLTZ (45) le premier modèle de distribution ionique au voisinage d'une surface chargée électriquement, bientôt complété en 1904 par PERRIN (46, 47), à qui l'on doit l'image du condensateur moléculaire.

Une dizaine d'années plus tard GOUY (48), en 1910, et CHAPMAN (49) en 1913, émettent indépendamment une théorie de la couche diffuse, qui en dépit de son avance reste d'un intérêt assez limité à l'époque. En effet, elle ne rend pas compte des capacités des couches interfaciales mercure-eau, observées expérimentalement, et de plus, la théorie de DEBYE-HUCKEL pour les solutions n'est pas encore publiée, ce qui interdit de voir, par rapprochement, la généralité de la solution proposée.

Le mémoire original de GOUY est intitulé: "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte". Les calculs qu'on y trouve s'appliquent à un dispositif tout à fait idéal, et se présentent extérieurement sous une forme assez différente de celle que l'on rencontre actuellement dans la littérature. Néanmoins, dès la première page, l'idée fondamentale y est exprimée sans ambiguïté:

"..... la charge ne peut pas être purement superficielle. En effet les ions sont soumis, en outre des actions électriques qui tendent à les accumuler à la surface, à la diffusion qui tend à rétablir l'homogénéité qui existait avant la charge. Il en résulte un état d'équilibre".

La difficulté principale de la théorie de GOUY réside dans la structure de la première couche ionique située contre la surface. En 1924, STERN (50) propose une nouvelle théorie, qui, en conservant le schéma de GOUY pour la partie de la couche diffuse la plus éloignée de la particule, reprend, pour la première couche, un schéma très analogue à celui de HELMHOLTZ. Les calculs de STERN contiennent une correction fondée sur des considérations statistiques. Elle est très semblable aux calculs de LANGMUIR sur l'adsorption des gaz, et tient compte de la surface totale à couvrir et de la surface effectivement couverte. En outre, la notion de spécificité est introduite à l'aide d'une fonction supplémentaire, le potentiel d'adsorption spécifique. La théorie de STERN apporte à la fois précisions et complications: il est heureux en effet d'avoir une meilleure définition de la première couche ionique, mais on n'a aucun moyen pour calculer a priori les potentiels d'adsorption spécifique.

En 1942, BIKERMAN (51) propose une nouvelle interprétation, en introduisant dans la fonction de MAXWELL-BOLTZMANN, une correction relative aux effets de volume des ions.

En fait, c'est surtout depuis 1946-1948 qu'un renouveau intervient dans les conceptions. Deux groupes de promoteurs sont à signaler: SCHOFIELD (52, 53, 54, 55) et ses collaborateurs en Grande-Bretagne d'une part, et KRUYT, OVERBEEK et VERWEY (56, 57, 58, 59, 60) aux Pays-Bas d'autre part. Les recherches de ces différents auteurs concernent en particulier le calcul des densités de charge superficielle, et l'étude des phénomènes de floculation et de mise en suspension des colloïdes lyophobes. VERWEY et OVERBEEK développent aussi très abondamment les effets d'interaction entre deux couches diffuses se chevauchant.

Récemment, plusieurs auteurs ont analysé très en détail les précisions supplémentaires qu'on pouvait apporter au schéma de la couche diffuse selon OVERBEEK. Il faut citer ici les travaux de GRAHAME (61, 62) (1950-1953), de LOEB (63, 64) (1951) et de BOLT (1954) (65, 66, 67, 68, 69). Les recherches de GRAHAME concernent l'interface mercure-eau et tendent à préciser l'influence de la saturation diélectrique. LOEB tient compte essentiellement de l'interaction des ions dans la couche diffuse, en adoptant le mode de calcul classique de DEBYE-HUCKEL en solution con-

centrée. Enfin, BOLT propose une solution très générale de la couche diffuse, en incluant dans le terme potentiel de l'équation de MAXWELL-BOLTZMANN, tous les effets qui peuvent théoriquement intervenir. Il écrit de la sorte:

$$c = c_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{avec}$$

$$E = E_c + E_p + E_i + E_r \quad \text{où}$$

E_c = énergie coulombienne de l'ion dans le champ émanant de la particule,

E_p = énergie de polarisation de l'ion dans le champ électrique,

E_i = énergie d'interaction électrique entre les ions,

E_r = énergie de répulsion résultant des interactions à courte distance entre les ions.

Dans la théorie de GOUY-CHAPMAN seul le terme E_c intervient.

Les travaux de ces trois derniers auteurs sont particulièrement intéressants au point de vue théorique. On peut se demander néanmoins, dans les problèmes qui nous préoccupent, s'il est nécessaire de tenir compte de toutes les corrections proposées. Elles correspondent en effet souvent à des incréments assez faibles par rapport aux parties principales que l'on peut évaluer d'après la théorie simple de GOUY. Il semble, en particulier, que l'existence des défauts cristallographiques de surface, que la non considération des effets dus aux surfaces latérales des feuillets d'argile, que l'hypothèse faite sur la répartition superficielle des charges, apportent à eux seuls, sinon plus, du moins autant d'incertitudes que l'utilisation d'une formule incomplète en toute rigueur.

On peut citer encore ici les travaux de VAN OLPHEN (70, 71, 72) qui, plus spécialement orientés vers l'étude de la stabilité des suspensions

d'argile en vue de leur utilisation dans les boues de forage des puits pétroliers, apportent également d'intéressantes précisions.

Nous suivrons donc dans nos calculs le schéma général de la couche diffuse de GOUY, formulé à nouveau par VERWEY et OVERBEEK, sans dissimuler l'existence d'une certaine approximation systématique due à la déviation de nos systèmes par rapport au comportement idéal. Comme on le verra par l'examen des résultats expérimentaux, il semble bien qu'une telle attitude soit justifiée, puisque la précision des mesures ne dépasse certainement pas la précision de la théorie, même prise sous sa forme la plus simple.

II. - FORMULE DE MAXWELL-BOLTZMANN.

Avant d'aborder les détails théoriques de la couche diffuse, il est nécessaire de s'arrêter quelques instants sur l'établissement et la signification de l'équation de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN.

Nous utiliserons cette équation sous la forme

$$n_i = n_{i_0} e^{-\frac{zE\psi}{kT}} \quad (\text{II}, 1)$$

avec

n_i = concentration de l'ion i en un point de potentiel électrique ψ

n_{i_0} = concentration de l'ion i dans la solution où $\psi = 0$

z = valence de l'ion i

E = charge électronique élémentaire

k = constante de BOLTZMANN.

(Les concentrations n et n_0 sont exprimées en nombre d'ions par ml).

Il est donc clair que les distributions ioniques à l'équilibre étudiées par la suite, dépendront uniquement de deux facteurs, d'une part des forces d'agitation thermique, d'autre part des forces électriques, respectivement symbolisées par les termes kT et $zE\psi$

La théorie utilisée ne permet donc pas d'évaluer quantitativement des effets particuliers dus à d'autres facteurs, comme les phénomènes d'adsorption spécifique par exemple. Pour les interpréter on doit recourir à une théorie plus élaborée.

On a choisi d'introduire l'équation (II, 1) de deux manières différentes:

- En premier lieu, on peut expliciter les relations définissant l'équilibre d'un système ionique (réf. : 40, 41, 42, 43, 44). GUGGENHEIM à la suite de GIBBS a montré qu'à l'équilibre on pouvait écrire

$$\eta_{ji} = \eta_{je} \quad (\text{II, 2}) \quad \text{avec}$$

η_j = potentiel électrochimique de l'ion j dans les phases suspension et solution à l'équilibre, dénotées respectivement par les indices i et e .

En développant l'expression des potentiels électrochimiques, et en tenant compte du fait que dans la solution $\psi_e = 0$, on a

$$\mu_{ji}^\circ + RT \ln n_{ji} + z_j F \psi_i = \mu_{je}^\circ + RT \ln n_{je} \quad (\text{II, 3}) \quad \text{avec}$$

μ_j° = potentiel chimique standard.

Si l'on fait l'hypothèse que les potentiels chimiques standard sont égaux dans les deux phases, il vient

$$RT \ln n_{ji} + z_j F \psi_i = RT \ln n_{je} \quad (\text{II, 4})$$

$$n_{ji} = n_{je} \cdot e^{-\frac{z_j F \psi_i}{RT}} \quad (\text{II, 5}) \quad \text{soit}$$

qui est l'équation de distribution cherchée.

En second lieu, on peut introduire l'équation de MAXWELL-BOLTZMANN en tenant compte des données de la thermodynamique statistique

On a
$$n_i = C g_i e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (\text{II}, 6)$$

ou pour un ensemble de N ions

$$N = \sum_i C g_i e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (\text{II}, 7)$$

(C = constante indépendante de l'état considéré).

On pose $Z = \sum_i g_i e^{-\frac{W_i}{kT}}$ avec $Z =$ fonction de partition.

On a alors $N = C \cdot Z$ d'où $n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (\text{II}, 8)$

Si l'on explicite le terme W_i en considérant que les ions ne sont soumis qu'à une seule autre force que l'agitation thermique, qui correspond à un terme électrique $W = z_i \epsilon \psi$, on obtient

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{z_i \epsilon \psi}{kT}} \quad (\text{II}, 9)$$

On choisit comme référence la partie du système qui n'est pas perturbée par le champ électrique. En admettant que le poids statistique g est proportionnel à l'élément de volume dv , $g = Kdv$, on peut faire l'hypothèse que le coefficient de proportionnalité, K , est le même pour les différents états considérés. On obtient alors l'expression

$$n_i = n_0 e^{-\frac{z_i \epsilon \psi}{kT}} \quad (\text{II}, 1)$$

Finalement, en considérant K comme fonction des mêmes grandeurs d'état du système que les potentiels chimiques standard, on voit que le second mode de calcul implique les mêmes hypothèses que le premier.

En particulier, on remarque que les systèmes sont implicitement tenus pour idéaux, puisqu'on définit toutes les concentrations en nombre d'ions par unité de volume, sans introduire la notion d'activité. Il en résulte que les distributions ioniques se rapportent à des ions ponctuels, et qu'il est vain de chercher à utiliser dans les calculs des activités ioniques au sens de DEBYE-HUCKEL.

III. - THEORIE DE LA COUCHE DIFFUSE - TRAITEMENT CLASSIQUE DU CAS DES ELECTROLYTES MONO-MONOVALENTS.

A. - Rappel des définitions de base.

On admet l'existence d'une surface plate suffisamment grande pour que les effets de bord soient négligeables; la charge électrique superficielle γ est répartie d'une manière uniforme. On considère uniquement la distribution d'ions ponctuels et le solvant est représenté comme un milieu continu influençant la distribution des ions par sa seule constante diélectrique. (On en suppose la valeur invariable et égale à celle de l'eau).

Les lignes de force du champ électrique newtonien dérivant du potentiel sont linéaires et perpendiculaires à la surface de la particule.

La relation entre la charge et le potentiel est donnée par l'équation de POISSON, qui compte tenu de la formule de MAXWELL-BOLTZMANN s'explique par

$$\nabla\psi = -\frac{4\pi}{D} \sum_i z_i \epsilon n_{i0} e^{-\frac{z_i \epsilon \psi}{kT}} \quad (\text{III,A,1}) \quad \text{avec}$$

$$\nabla\psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \text{Laplacien du potentiel}$$

D = constante diélectrique.

Etant données les hypothèses concernant les lignes de force du champ électrique et la forme des particules, on conservera l'expression de $\nabla\psi$ en coordonnées cartésiennes et on la simplifiera en ne tenant compte que des abscisses, soit $\nabla\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$

B. - Couches diffuses sans interaction.

On suppose que les lignes de force du champ électrique s'étendent à une distance infiniment grande de la particule.

Les conditions limites sont:

$$\begin{aligned} x=0 & \quad \psi = \psi_0 \\ x \rightarrow \infty & \quad \psi \rightarrow 0 \quad \frac{d\psi}{dx} \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (\text{III, B, 1})$$

En intégrant deux fois l'équation de POISSON, il vient

$$e^{\frac{\epsilon\psi}{2kT}} = \frac{e^{\frac{\epsilon\psi_0}{2kT}} + 1 + \left[\left(e^{\frac{\epsilon\psi_0}{2kT}} - 1 \right) \cdot e^{-\chi x} \right]}{e^{\frac{\epsilon\psi_0}{2kT}} + 1 - \left[\left(e^{\frac{\epsilon\psi_0}{2kT}} - 1 \right) \cdot e^{-\chi x} \right]} \quad (\text{III, B, 2})$$

avec

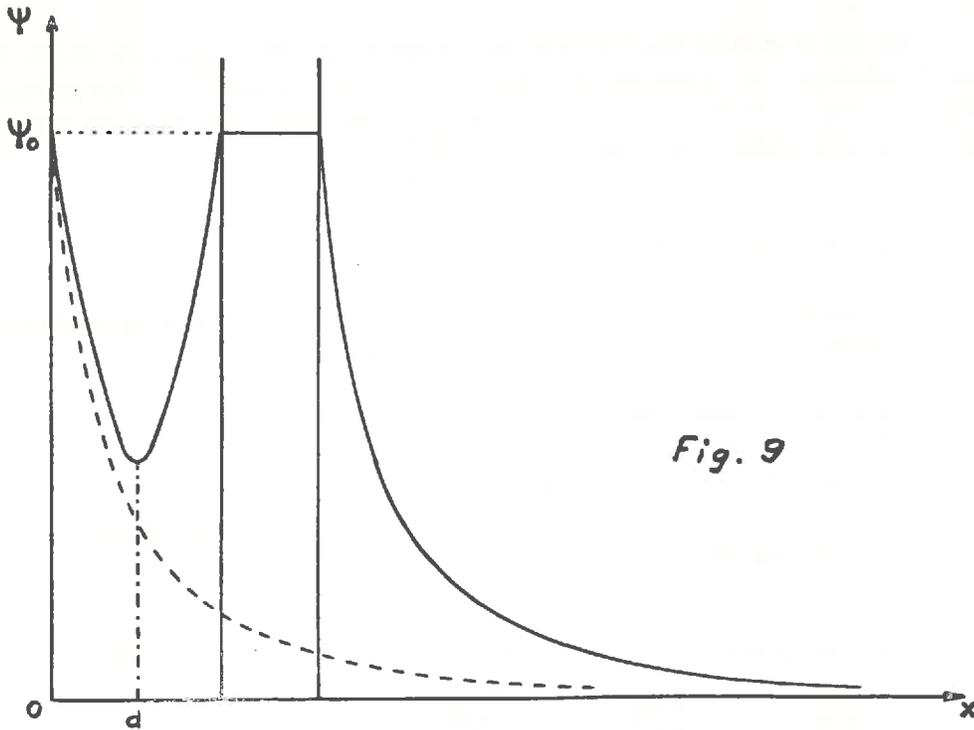
$$\chi^2 = \frac{8\pi n \epsilon^2}{D k T}$$

et en désignant par σ la densité de charge superficielle,

$$\sigma = -\sqrt{\frac{D n k T}{2\pi}} \left(e^{\frac{\epsilon\psi_0}{2kT}} - e^{-\frac{\epsilon\psi_0}{2kT}} \right) \quad (\text{III, B, 3})$$

C. - Couches diffuses avec interaction.

On considère dans ce cas deux surfaces suffisamment rapprochées l'une de l'autre, pour que les couches diffuses s'interpénètrent.



On obtient une courbe potentiel en fonction de la distance qui présente un minimum à l'abscisse de la demi-distance séparant les deux plans (voir croquis).

Les conditions limites sont:

$$\begin{aligned} x=0 & \quad \Psi = \Psi_0 \\ x=d & \quad \Psi = \Psi_d \quad \frac{d\Psi}{dx} = 0 \quad (\text{III}, \text{C}, 1) \end{aligned}$$

On a :

$$\chi_0 d = 2 e^{-\frac{U}{2}} \left[F\left(e^{-U}, \frac{\pi}{2}\right) - F\left(e^{-U}, \arcsin e^{-\frac{Z-U}{2}}\right) \right] \quad (\text{III}, \text{C}, 2)$$

avec

$$U = \frac{\epsilon \Psi_d}{kT} \quad Z = \frac{\epsilon \Psi_0}{kT} \quad \chi_0^2 = \frac{\theta \pi n \epsilon^2}{D kT}$$

et

$$F(k, \varphi) = \int_0^{\varphi} \frac{d\alpha}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \alpha}} \quad \text{intégrale elliptique de première espèce.}$$

$$\sigma = -\sqrt{\frac{DnRT}{2\pi}} \cdot \sqrt{2 \operatorname{Ch} Z - 2 \operatorname{Ch} U} \quad (\text{III.C.3})$$

D. - Distributions ioniques.

On raisonnera ici sur le cas simple des couches diffuses sans interaction.

Il résulte de l'équation $n = n_0 e^{-\frac{zE\psi}{kT}}$ que les courbes représentatives des concentrations cationiques et anioniques en fonction de la distance à la particule, admettent, pour x infiniment grand, une asymptote commune d'ordonnée n_0 .

Dans le cas de l'argile où $\psi < 0$; on a

$$n_{\text{cations}} > n_0 \quad \text{et}$$

$$n_{\text{anions}} < n_0 \quad (\text{voir schéma})$$

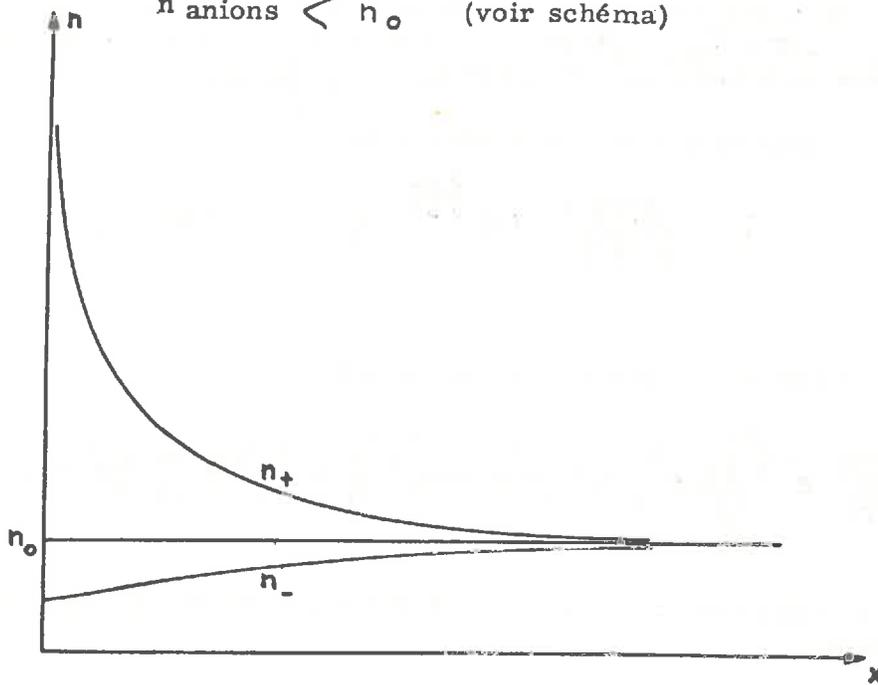


Fig 10

La phase solution de la couche diffuse n'est donc pas électriquement neutre.

Elle présente un excès de charge positive nette qui compense la charge négative de la particule.

Physiquement, on peut dire que la somme des charges négatives de l'argile est saturée à la fois par un excès de cations et par un déficit d'anions. La particule négative "attire" les cations, tandis qu'elle "repousse" les anions.

Il y a ainsi à côté d'une adsorption positive des cations, une adsorption négative des anions, expression consacrée par l'usage, que nous utiliserons sans chercher à en discuter la valeur terminologique.

C'est ce phénomène que nous nous sommes attachés à étudier pour déterminer les propriétés électrochimiques de surface du colloïde argileux choisi.

E. - Adsorption négative.

On a déjà établi la valeur de la densité de charge superficielle du colloïde, $-\sigma = I_{tot} = \int \rho \cdot dx$. On calcule de la même manière la charge due au refoulement des anions, $I_- = \int \rho_- \cdot dx$. On a:

- Couches diffuses sans interaction:

$$I_- = -\sqrt{\frac{DnkT}{2\pi}} \left(e^{\frac{\epsilon\psi_0}{2kT}} - 1 \right) \quad (\text{III, E, 1})$$

- Couches diffuses avec interaction:

$$I_- = -\sqrt{\frac{DnkT}{2\pi}} e^{-\frac{U}{2}} \left\{ \left[E\left(e, \frac{U}{2}\right) - E\left(e, \arcsin e^{\frac{z-U}{2}}\right) \right] - (1-e^U) \left[F\left(e, \frac{U}{2}\right) - F\left(e, \arcsin e^{\frac{z-U}{2}}\right) \right] \right\} \quad (\text{III, E, 2})$$

où F et E sont respectivement des intégrales elliptiques de première et seconde espèce.

Il est clair que le rapport $R = \frac{I_-}{I_{\text{tot}}}$ n'est fonction que de ψ_0 ou de ψ_d et σ selon la nature du système.

Au point de vue expérimental, c'est R qu'on déterminera, afin de calculer ψ_0 et σ .

IV. - CALCULS SPECIAUX REQUIS POUR L'ETUDE DES ELECTROLYTES MONO-DIVALENTS.

Le fait de considérer le cas des électrolytes 1-2, introduit, dans les équations, une dissymétrie qui interdit toute utilisation simple de la formule générale (III, A, 1). Nous exposerons dans ce qui suit un aspect un peu plus détaillé des calculs qui sont devenus nécessaires lors de l'étude de ce cas particulier.

On profitera de ce que la théorie d'ensemble a déjà été évoquée pour modifier légèrement le plan.

Le chapitre concernant les distributions ioniques disparaîtra. On divisera l'exposé en deux paragraphes, l'un concernant les couches diffuses sans interaction, l'autre les couches diffuses avec interaction.

A. - Couche diffuse sans interaction.

1°/- Potentiel électrique. Courbe $\psi = f(d)$

On suppose la présence en solution de :

n ions Cl^- par cc

$\frac{n}{2}$ ions Sr^{++} par cc

L'équation de POISSON s'écrit

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi\epsilon n}{D} \left(e^{-\frac{2e\psi}{kT}} - e^{\frac{e\psi}{kT}} \right) \quad (\text{IV, A, 1})$$

La première intégration conduit à l'expression:

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{4\pi nkT}{D} \left(e^{-\frac{2\varepsilon\psi}{kT}} + 2e^{\frac{\varepsilon\psi}{kT}} - 3 \right)} \quad (\text{IV,A,2}) \text{ soit}$$

$$Y = \int \frac{d\psi}{\sqrt{e^{-\frac{2\varepsilon\psi}{kT}} + 2e^{\frac{\varepsilon\psi}{kT}} - 3}} = -\int \sqrt{\frac{4\pi nkT}{D}} \cdot dx \quad (\text{IV,A,3})$$

Intégration du premier membre.

On pose $e^{\frac{\varepsilon\psi}{kT}} = \alpha$ Il vient

$$Y = \frac{kT}{\varepsilon} \int \frac{d\alpha}{(\alpha-1)\sqrt{2\alpha+1}} \quad (\text{IV,A,4})$$

C'est une intégrale abélienne classique qui se résoud en posant

$$\sqrt{2\alpha+1} = \beta > 0 \quad (\text{IV,A,5})$$

L'équation en α s'écrit alors

$$Y = \frac{2kT}{\varepsilon} \int \frac{d\beta}{\beta^2-3} \quad (\text{IV,A,6}) \text{ ou en intégrant}$$

$$Y = \frac{kT}{\varepsilon\sqrt{3}} \ln \frac{|\beta-\sqrt{3}|}{\beta+\sqrt{3}} + cte \quad (\text{IV,A,7})$$

On pose $\frac{\varepsilon\psi}{kT} = y$ et $\frac{\varepsilon\psi_0}{kT} = z$

Dans ces conditions, l'expression intégrée (IV, A, 7) devient, après calcul de la constante,

$$\ln \frac{\sqrt{2e^y+1}-\sqrt{3}}{\sqrt{2e^y+1}+\sqrt{3}} - \ln \frac{\sqrt{2e^z+1}-\sqrt{3}}{\sqrt{2e^z+1}+\sqrt{3}} = \sqrt{\frac{12\pi n\varepsilon^2}{DkT}} \cdot x = -\gamma x \quad (\text{IV,A,8})$$

avec $\chi_0^2 = \frac{12 \pi n \epsilon^2}{D k T}$

Soit $\chi x = \xi$ On a

$$\frac{\sqrt{2e^y+1} - \sqrt{3}}{\sqrt{2e^y+1} + \sqrt{3}} = \frac{\sqrt{2e^z+1} - \sqrt{3}}{\sqrt{2e^z+1} + \sqrt{3}} \cdot e^{-\xi} \quad (\text{IV, A, 9})$$

Finalement, si l'on écrit pour la commodité des calculs numériques

$$\sqrt{2e^y+1} = e^{\frac{a}{2}}$$

$$\sqrt{2e^z+1} = e^{\frac{b}{2}}$$

il vient

$$e^{\frac{a}{2}} = \frac{\sqrt{3}[(e^{\frac{b}{2}+\sqrt{3}}) + (e^{\frac{b}{2}-\sqrt{3}}) \cdot e^{-\xi}]}{(e^{\frac{b}{2}+\sqrt{3}}) - [(e^{\frac{b}{2}-\sqrt{3}}) \cdot e^{-\xi}]} \quad (\text{IV, A, 10})$$

2°/- Adsorption négative.

La charge totale du colloïde est donnée par

$$I_{tot} = \int_0^{\infty} \rho \cdot dx = \frac{D}{4\pi} \left| \frac{d\psi}{dx} \right|_{\psi=\psi_0} \quad (\text{IV, A, 11})$$

avec ρ = densité de charge par unité de volume de solution,

$$\rho = \epsilon n \left(e^{-\frac{2\epsilon\psi}{kT}} - e^{\frac{\epsilon\psi}{kT}} \right) \quad (\text{IV, A, 12})$$

On a ainsi :

$$I_{tot} = -\sqrt{\frac{DnkT}{4\pi}} \left(e^{-\frac{2\epsilon\psi_0}{kT}} + 2 e^{\frac{\epsilon\psi_0}{kT}} - 3 \right) \quad (\text{IV, A, 13})$$

La charge de la couche diffuse due au repoussement des anions est égale à :

$$I_- = \int_0^{\infty} \rho_- \cdot dx \quad \text{avec}$$

$$\rho_- = \epsilon n \left(e^{\frac{\epsilon \psi}{kT}} - 1 \right) \quad \text{soit}$$

$$I_- = \int_{\psi_0}^0 \epsilon n \left(e^{\frac{\epsilon \psi}{kT}} - 1 \right) \frac{dx}{d\psi} d\psi \quad (\text{IV, A, 14}) \text{ ou}$$

$$I_- = \int_{\psi_0}^0 \frac{\epsilon n \left(e^{\frac{\epsilon \psi}{kT}} - 1 \right) \cdot d\psi}{\sqrt{\frac{4\pi n kT}{D} \left(e^{-\frac{2\epsilon \psi}{kT}} + 2 e^{\frac{\epsilon \psi}{kT}} - 3 \right)}} \quad (\text{IV, A, 15})$$

En posant $\frac{\epsilon \psi}{kT} = x$ $\frac{\epsilon \psi_0}{kT} = x_0$ $kTn = a$ cette expression s'écrit:

$$I_- = \frac{a}{2\sqrt{\frac{\pi a}{D}}} \int_{x_0}^0 \frac{(e^x - 1) dx}{\sqrt{e^{-2x} + 2e^x - 3}} \quad (\text{IV, A, 16})$$

L'analyse des conditions d'existence du dénominateur sous radical permet, en posant $e^x = u$ d'écrire le terme à intégrer sous la forme

$$A = \int \frac{du}{\sqrt{2u+1}} \quad (\text{IV, A, 17})$$

qui s'intègre immédiatement, pour conduire tous calculs faits, au résultat suivant:

$$I_- = \left(\sqrt{3} \sqrt{\frac{Dn kT}{4\pi}} \right) - \left(\sqrt{\frac{Dn kT}{4\pi}} \sqrt{2 e^{\frac{\epsilon \psi_0}{kT}} + 1} \right) \quad (\text{IV, A, 18})$$

Le rapport $R = \frac{I_-}{I_{t,t}}$ peut s'écrire en posant $e^{\frac{\epsilon \psi_0}{kT}} = P$

$$R = -\left| \frac{P}{P-1} \right| \left(\frac{\sqrt{3} - \sqrt{2P+1}}{\sqrt{2P+1}} \right) \quad (\text{IV, A, 19})$$

entre P et R d'où l'on tire la relation en-

$$2(R+1)^2 P^3 - P^2(3R^2 + 2R + 2) - 2RP + R^2 = 0 \quad (\text{IV, A, 20})$$

soit après simplification par P - 1,

$$2(R+1)^2 P^2 + (2R - R^2) P - R^2 = 0 \quad (\text{IV, A, 21})$$

B. - Couches diffuses avec interaction.

1°/- Potentiel électrique. Courbe = $\psi = f(d)$

La première intégration de l'équation de POISSON conduit à la formule

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \frac{4\pi n k T}{D} \left(e^{-\frac{2\epsilon\psi}{kT}} + 2 e^{\frac{\epsilon\psi}{kT}} \right) + cte \quad (\text{IV, B, 1})$$

La constante est définie grâce à la condition $\frac{d\psi_m}{dx} = 0$ pour $\psi = \psi_m$

Il vient alors

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{4\pi n k T}{D} \left(e^{-\frac{2\epsilon\psi}{kT}} + 2 e^{\frac{\epsilon\psi}{kT}} - e^{-\frac{2\epsilon\psi_m}{kT}} - 2 e^{\frac{\epsilon\psi_m}{kT}} \right)} \quad (\text{IV, B, 2})$$

On pose

$$\frac{\epsilon\psi}{kT} = Y \quad \frac{\epsilon\psi_m}{kT} = U \quad \frac{\epsilon\psi_0}{kT} = Z$$

et $\xi = \chi x$ avec $\chi^2 = \frac{4\pi n \epsilon^2}{D k T}$

L'équation (IV, B, 2) s'écrit

$$\frac{dY}{d\xi} = -\sqrt{e^{-2Y} + 2e^Y - (e^{-2U} + 2e^U)} \quad (\text{IV, B, 3})$$

soit

$$A = \int_0^{k_0 a} d\xi = -\int_Z^U \frac{dY}{Z \sqrt{e^{-2Y} + 2e^Y - (e^{-2U} + 2e^U)}} \quad (\text{IV, B, 4})$$

En posant $e^Y = x$ $e^U = a$ $e^Z = b$, cette expression se met sous la forme

$$A = -a \int_b^a \frac{dx}{\sqrt{2a^2 x^3 - (1+2a^3)x^2 + a^2}} \quad (\text{IV, B, 5})$$

C'est une intégrale elliptique de première espèce, de la forme

$$\int \frac{dx}{\sqrt{P(x)}} \quad \text{avec } P(x) \text{ polynôme du 3e degré.}$$

Il est nécessaire pour les calculs numériques ultérieurs de chercher à l'amener sous une des formes canoniques de LEGENDRE.

Dans ce but, on introduit un changement de variable supplémentaire, qui transforme le polynôme $P(x)$ du 3e degré en polynôme du 4e degré susceptible d'être écrit sous la forme d'un trinôme bicarré.

Le changement de variable est $x - a = -t^2$, et l'intégrale devient (en négligeant d'écrire les bornes qui prennent une forme compliquée),

$$A = 2a \int \frac{dt}{\sqrt{[2a^2 t^4 + (1-4a^3)t^2 + 2a(a^3-1)]}} \quad (\text{IV, B, 6})$$

Le polynôme $P(t)$ sous radical au dénominateur se met sous la forme

$$P(t) \equiv -2a^2 \left(t^2 - \frac{4a^3 - 1 + \sqrt{8a^3 + 1}}{4a^2} \right) \left(t^2 - \frac{4a^3 - 1 - \sqrt{8a^3 + 1}}{4a^2} \right) \quad (\text{IV, B, 7})$$

Soit encore

$$P(t) \equiv 2a^2 (t^2 + p^2)(q^2 - t^2) \quad (\text{IV, B, 8})$$

avec

$$p^2 = \frac{1 - 4a^3 + \sqrt{8a^3 + 1}}{4a^2} \quad (\text{IV, B, 9})$$

$$q^2 = \frac{4a^3 - 1 + \sqrt{8a^3 + 1}}{4a^2} \quad (\text{IV, B, 10})$$

On pose alors

$$q^2 - t^2 = q^2 \lambda^2$$

et l'intégrale elliptique

$$B = \int \frac{dt}{\sqrt{(t^2 + p^2)(q^2 - t^2)}} \quad \text{se met sous la forme}$$

$$B = \frac{1}{\sqrt{p^2 + q^2}} \int \frac{d\lambda}{\sqrt{(1 - \lambda^2) \left(1 - \frac{q^2}{p^2 + q^2} \lambda^2\right)}} \quad (\text{IV, B, 11})$$

Les limites de l'intégrale sont

$$\begin{aligned} \text{limite inférieure:} \quad \lambda_0 &= \frac{\sqrt{q^2 - a + b}}{q} \\ \text{limite supérieure:} \quad \lambda_1 &= 1 \end{aligned} \quad (\text{IV, B, 12})$$

et l'on obtient finalement

$$A = \chi_d = -\frac{2a}{\sqrt{8a^3+1}} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{d\lambda}{\sqrt{(1-\lambda^2) \left(1 - \frac{4a^3-1+\sqrt{8a^3+1}}{2\sqrt{8a^3+1}} \lambda^2\right)}} \quad (\text{IV, B, 13})$$

Pour calculer cette expression à l'aide des tables numériques usuelles, on étudie l'intégrale

$$A = c \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{d\lambda}{\sqrt{(1-\lambda^2)(1-k^2\lambda^2)}} \quad (\text{IV, B, 14})$$

qui, après les paramétrages classiques

$$k = \sin \alpha$$

$$\lambda_1 = \sin \varphi_1 \quad (\text{IV, B, 15})$$

$$\lambda_2 = \sin \varphi_2$$

s'écrit

$$A = c \left[\int_0^{\frac{\eta}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-\sin^2\alpha \sin^2\varphi}} - \int_0^{\arcsin \lambda_0} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-\sin^2\alpha \sin^2\varphi}} \right] \quad (\text{IV, B, 16})$$

ou, avec les notations de JAHNKE-EMDE (73)

$$A = c \left[F(k, \frac{\eta}{2}) - F(k, \arcsin \lambda_0) \right] \quad (\text{IV, B, 17})$$

2°/- Adsorption négative.

On explicitera uniquement le calcul du terme $I_- = -\int_0^d \rho_- dx$ puisque l'obtention de $I_{tot} = \int_0^d \rho \cdot dx$ est immédiate d'après les calculs précédents.

Avec les mêmes conventions symboliques que pour le calcul du potentiel, on a

$$I_- = \sqrt{\frac{DnkT}{4\pi}} \int_{-Z}^U \frac{(e^Y - 1) dY}{\sqrt{e^{-2Y} + 2e^Y - (e^{-2U} + 2e^U)}} \quad (\text{IV, B, 18})$$

L'intégrale $B = \int_{-Z}^U \frac{(e^Y - 1) dY}{\sqrt{e^{-2Y} + 2e^Y - (e^{-2U} + 2e^U)}}$ se décompose en

$$B = C - A = \int_{-Z}^U \frac{e^Y dY}{\sqrt{P(Y)}} - \int_{-Z}^U \frac{dY}{\sqrt{P(Y)}} \quad (\text{IV, B, 19})$$

L'intégrale A est déjà résolue.

En posant $e^Y = x$ et $e^U = a$, puis en paramétrant selon $x - a = -t^2$ on obtient (sans écrire les limites d'intégration):

$$C = -2a \int \frac{(a - t^2) dt}{\sqrt{-[2a^2 t^4 + (1 - 4a^3) t^2 + 2a(a^3 - 1)]}} \quad (\text{IV, B, 20})$$

En représentant par $P(t)$ le polynôme sous radical au dénominateur, on a finalement

$$B = - \left[2a^2 \left(\int \frac{dt}{\sqrt{P(t)}} - \frac{1}{a} \int \frac{t^2 dt}{\sqrt{P(t)}} \right) \right] - \left(-2a \int \frac{dt}{\sqrt{P(t)}} \right) \quad \text{soit}$$

$$B = 2a \left(\int \frac{dt}{\sqrt{P(t)}} - a \int \frac{dt}{\sqrt{P(t)}} + \int \frac{t^2 dt}{\sqrt{P(t)}} \right) \quad (\text{IV, B, 21})$$

Si l'on note selon DELTHEIL (74)

$$\int \frac{dt}{\sqrt{P(t)}} = I_0 \quad \text{et} \quad \int \frac{t^2 dt}{\sqrt{P(t)}} = I_2$$

l'expression B s'écrit

$$B = 2a \left[(1-a) I_0 + I_2 \right] \quad (\text{IV, B, 22})$$

L'intégrale de LEGENDRE de 2e espèce est définie par:

$$I_0 - k^2 I_2 = \int \sqrt{\frac{1-k^2\lambda^2}{1-\lambda^2}} d\lambda \quad (\text{IV, B, 23})$$

En posant comme précédemment $t^2 = q^2 - q^2\lambda^2$ B est de la forme:

$$B = 2a \left[\left(1-a + \frac{1}{k^2}\right) I_0 - \frac{1}{k^2} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \sqrt{\frac{1-k^2\lambda^2}{1-\lambda^2}} d\lambda \right] \quad (\text{IV, B, 24})$$

les limites d'intégration restant inchangées:

$$\lambda_0 = \frac{\sqrt{q^2 - a + b}}{q} \quad \lambda_1 = 1 \quad (\text{IV, B, 25})$$

L'expression (IV, B, 24) doit être aménagée en vue du calcul numérique à l'aide des tables.

L'intégrale particulière

$$D = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \sqrt{\frac{1-k^2\lambda^2}{1-\lambda^2}} d\lambda \quad (\text{IV, B, 26})$$

est paramétrée en sinus comme précédemment avec

$$k = \sin \alpha \quad \lambda_1 = \sin \varphi_1 \quad \lambda_2 = \sin \varphi_2 \quad (\text{IV, B, 27})$$

Elle s'écrit:

$$D = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi} \cdot d\varphi - \int_0^{\text{arc sin } \lambda_0} \sqrt{1 - \sin^2 \alpha \sin^2 \varphi} \cdot d\varphi \quad (\text{IV, B, 28})$$

ou en notation de JAHNKE-EMDE,

$$D = E(k, \frac{\pi}{2}) - E(k, \arcsin \lambda_0) \quad (\text{IV. B, 29})$$

Finalement, l'expression de B est de la forme suivante:

$$B = 2a \left\{ \left(1 - a + \frac{1}{k^2} \right) \left[F(k, \frac{\pi}{2}) - F(k, \arcsin \lambda_0) \right] - \frac{1}{k^2} \left[E(k, \frac{\pi}{2}) - E(k, \arcsin \lambda_0) \right] \right\} \quad (\text{IV. B, 30})$$

V. - PARTIE EXPERIMENTALE.

A. - Méthode - Mesure de l'adsorption négative.

Le principe de l'évaluation de l'adsorption négative des anions consiste à déterminer la différence de concentration anionique entre suspension et liquide à l'équilibre. Deux mesures de concentration sont donc nécessaires.

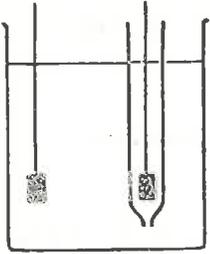
L'anion étudié est toujours le chlorure.

Les systèmes argile-solution sont préparés à partir d'une suspension monoionique conservée dans une solution environ molaire d'un chlorure. Une détermination préalable de la teneur en argile et de la concentration saline de la solution permet de déterminer les prélèvements et les dilutions à faire, pour obtenir une série de systèmes où la concentration en électrolyte de la solution dialysée sera constante, et où varieront les concentrations en argile.

La suspension est placée dans des sacs de cellulose à dialyse. Ces derniers sont enfermés dans des bouteilles contenant initialement de l'eau ou une solution de chlorure de concentration appropriée. Les bouteilles sont agitées mécaniquement par retournement pendant 10 jours. Solutions et suspensions sont alors séparées. On détermine sur chacune des phases la concentration en chlorure.

On procède à un titrage potentiométrique, en précipitant Cl^- par Ag^+ . On utilise le montage de l'électrode retardée de MC INNES et DOLE (75, 76), qui met en jeu deux électrodes réversibles Ag-AgCl. Une des

électrodes plonge directement dans la solution à doser. La seconde est protégée par une enveloppe de verre munie d'un orifice extrêmement fin, qui empêche toute diffusion appréciable pendant le temps de la mesure. Le trou est obtenu par le meulage très ménagé d'une pointe de verre étirée et épaissie.



Les électrodes sont préparées selon une méthode proposée par BATES (77). Un dépôt d'hydroxyde d'argent est accroché sur une hélice de platine. On réduit en argent métallique par chauffage, puis on électrolyse dans ClH bidistillé. On peut tolérer une asymétrie de 1 à 2 millivolts entre deux électrodes préparées simultanément, à cause des mesures effectuées selon une méthode différentielle. Il est possible en fait d'obtenir des électrodes qui ne diffèrent pas entre elles de plus de 0,1 ou 0,2 mv. Cette reproductibilité de la préparation semble à attribuer à une argenture préalable de l'hélice en fil de platine.

Il est très important d'éviter l'empoisonnement des électrodes par des traces de Br^- ou I^- . Si l'on prend soin de "régénérer" les électrodes de temps en temps par passage dans ClH bidistillé, on conserve sans difficulté pendant plusieurs mois, des couples d'électrodes qui jouissent de toutes leurs propriétés initiales. Le vieillissement se traduit par la lenteur de la réponse. La durée normale de l'établissement de l'équilibre est de 8 à 10 minutes.

L'intérêt que l'on a à utiliser le dispositif de l'électrode retardée est double.

En premier lieu, la mise en œuvre de deux électrodes réversibles supprime la jonction saline d'une électrode de référence que l'on utiliserait conjointement à une électrode Ag-AgCl, pour établir les courbes classiques $E = f(\text{Ag})$. On ne doit pas oublier en effet que la moitié des dosages de Cl^- doit se faire dans la phase suspension. La présence d'une électrode à pont salin enlèverait alors, à la suite de l'existence de potentiels de jonction parasites, toute précision à la mesure.

En second lieu, le montage de l'électrode retardée confère à la méthode une grande finesse. En effet, en portant sur un graphique, la différence des différences de potentiel s'établissant entre les deux électrodes avant et après mélange du liquide isolé dans le tube en verre, en fonction des apports de nitrate d'argent successifs, on obtient directement la cour-

be dérivée de la courbe sigmoïdale classique $E = f(Ag)$. Le point d'équivalence, déterminé par l'abscisse du point où la courbe traverse sa tangente, qui est souvent très difficile à définir, est alors remplacé par un point de rebroussement particulièrement net. On met ainsi en évidence d'une façon très précise la fin de la réaction.

Les réactifs titrés sont pesés.

Le réactif titrant est apporté à l'aide d'une burette à piston à pointe immergée.

Les différences de potentiel sont mesurées avec un voltmètre électronique à condensateur vibrant. On peut calculer l'erreur de titration à l'électrode retardée.

Soient:

dT = dernier apport de solution titrante avant le point d'équivalence.

T = Volume total de la solution titrante utilisée.

v = Volume retenu autour de l'électrode retardée.

V = Volume total, solution titrée + solution titrante.

L'erreur maximum est:

$$E = \frac{dT}{T} \times \frac{v}{V}$$

Dans les conditions des dosages, avec

$$dT = 0,05 \text{ ml}$$

$$v = 1 \text{ ml}$$

$$T = 10 \text{ ml}$$

$$V = 40 \text{ ml}$$

on a:

$$E = \frac{0,05}{10} \times \frac{1}{40} = \frac{0,05}{400} = 0,0125 \%$$

Cette précision est absolument nécessaire. Les différences entre les concentrations peuvent en effet être de 1 à 2%. Si l'on veut connaître la différence à 1% près, on voit que les dosages doivent être accomplis à 0,01 %.

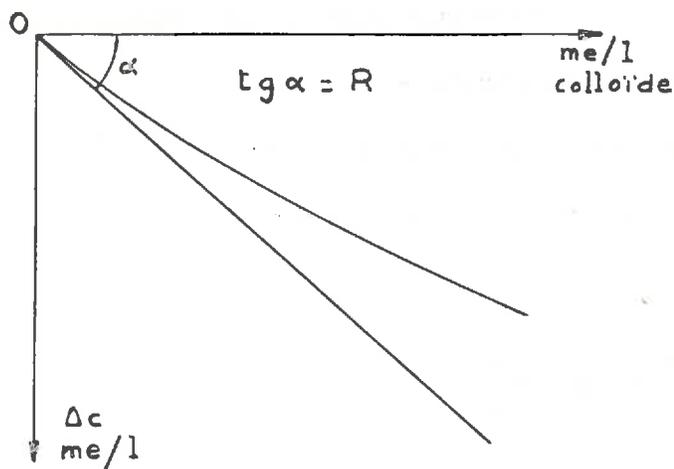
Les dosages sont toujours répétés plusieurs fois. Il arrive en effet que l'on observe de légères variations dans la quantité de NO_3Ag nécessaire pour atteindre le point d'équivalence. Ce fait semble en rapport avec le mode de précipitation de Cl Ag . Le noircissement du précipité de Cl Ag à la lumière ne perturbe pas le dosage.

B. - Mode de calcul.

En vue de procéder aux calculs, on construit les courbes

$\Delta c = C_{\text{solution}} - C_{\text{suspension}}$ (en me/l) en fonction de la quantité de colloïde,

exprimée également en me/l. Ces courbes passent par l'origine, et ont leur concavité tournée vers le haut. On détermine la valeur de la pente de la tangente à l'origine. La concavité est d'autant plus marquée que la concentration en colloïde est grande. Elle est due au comportement non idéal du système. (interactions entre les couches diffusées par suite du rapprochement mutuel de plus en plus grand des particules).



Plutôt que d'établir les courbes dans une zone où elles ne sont pas intéressantes pour les calculs, nous avons cherché à en préciser la forme pour de faibles concentrations en argile. Dans le domaine des concentrations en colloïde utilisées, on n'observe pas, en général, de courbure. On obtient une droite passant par l'origine des coordonnées.

La pente de cette droite est la quantité $R = \frac{I_-}{I_{Cot}}$ que l'on a rencontrée plus haut. C'est elle que l'on utilise dans les calculs conduisant aux expressions de ψ_0 et σ

C. - Résultats expérimentaux.

Ils sont résumés dans les tableaux n°1 et n°2 concernant respectivement les électrolytes 1-1 et 1-2.

Les courbes permettant de déterminer le rapport R sont représentées dans les figures 11 à 16.

On remarquera que pour les cations divalents Sr^{++} et Mg^{++} , les mesures ont été effectuées à un pH alcalin de l'ordre de 10,5 - 10,7, et pour Mg^{++} seulement, à un pH neutre de l'ordre de 7,0 - 7,2. Le pH d'équilibre des suspensions d'argile est en effet de l'ordre de 8,5. On assiste dès pH = 7, à une attaque du réseau, avec libération du magnésium de la couche octaédrique, qui passe en position de cation échangeable.

Aussi, afin d'assurer une composition du système aussi monovalente que possible, ne pouvait-on utiliser un cation autre que Mg^{++} dans les essais à pH neutre.

- TABLEAU N°1 -

Nature l' l'électrolyte	Concentra- tion en chlo- rure du dialysat me/l	Concentra- tion en argile des suspen- sions me/l	(Cl ⁻) dialysat - (Cl ⁻) suspension me/l	I ₋ ----- = I tot
Cl Na	49	32,3 25,1 17,4 10,1	1,168 0,906 - 0,847 0,692 - 0,640 0,380 - 0,332	0,0370
Cl Na	25	36 25,6 17,8	0,781 0,555 0,357	0,0215
Cl K	46	29,8 19,9 16,4 7,3	1,003 0,695 0,608 0,249	0,0345
Cl K	24,3	24 15,1 8,2	0,540 0,350 0,234	0,0220
Cl Li	36,4	18,2 14,9 5,2	0,635 0,573 0,188	0,0360
Cl Li	47,7	18,5 15,6 10,2 0,2	0,838 - 0,855 0,741 0,420 - 0,385 0,270	0,0470

- TABLEAU N° 2 -

Nature de l'électrolyte	Concentration en chlorure du dialysat me/l	Concentration en argile des suspensions me/l	(Cl ⁻) dialysat - (Cl ⁻) suspension me/l	$\frac{I_-}{I_{tot}} = R$
Cl ₂ Sr	50	23,7 13,6 6,6	0,823 0,391 0,282	0,0350
Cl ₂ Sr	25	29,9 22,3 15,2 7,7	0,560 0,370 0,221 0,075 - 0,199	0,0175
===== Cl ₂ Mg pH alcalin	50	33,5 23,7 8,7	1,266 - 1,221 0,942 - 1,012 0,385	0,0425
Cl ₂ Mg pH alcalin	22	27,7 21,3 14,5 5,1	0,509 - 0,470 0,400 - 0,364 0,359 - 0,331 0,185 - 0,107	0,0195
===== Cl ₂ Mg pH neutre	49	16,1 13,2 5,5	1,401 1,310 0,435	0,0905
Cl ₂ Mg pH neutre	24,4	17,0 13,0 8,2 3,9	0,900 0,775 0,410 0,248	0,0550
=====				

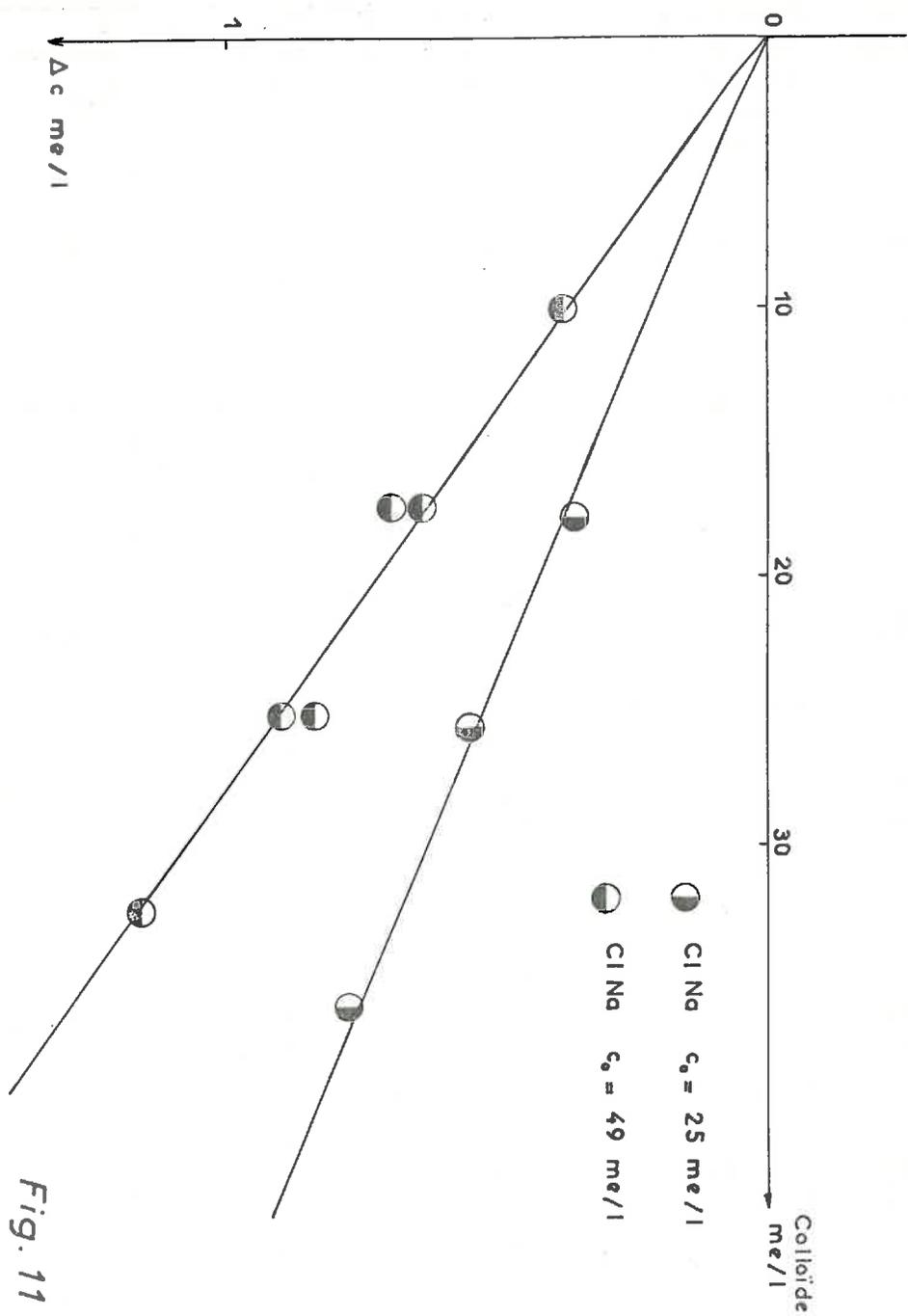


Fig. 11

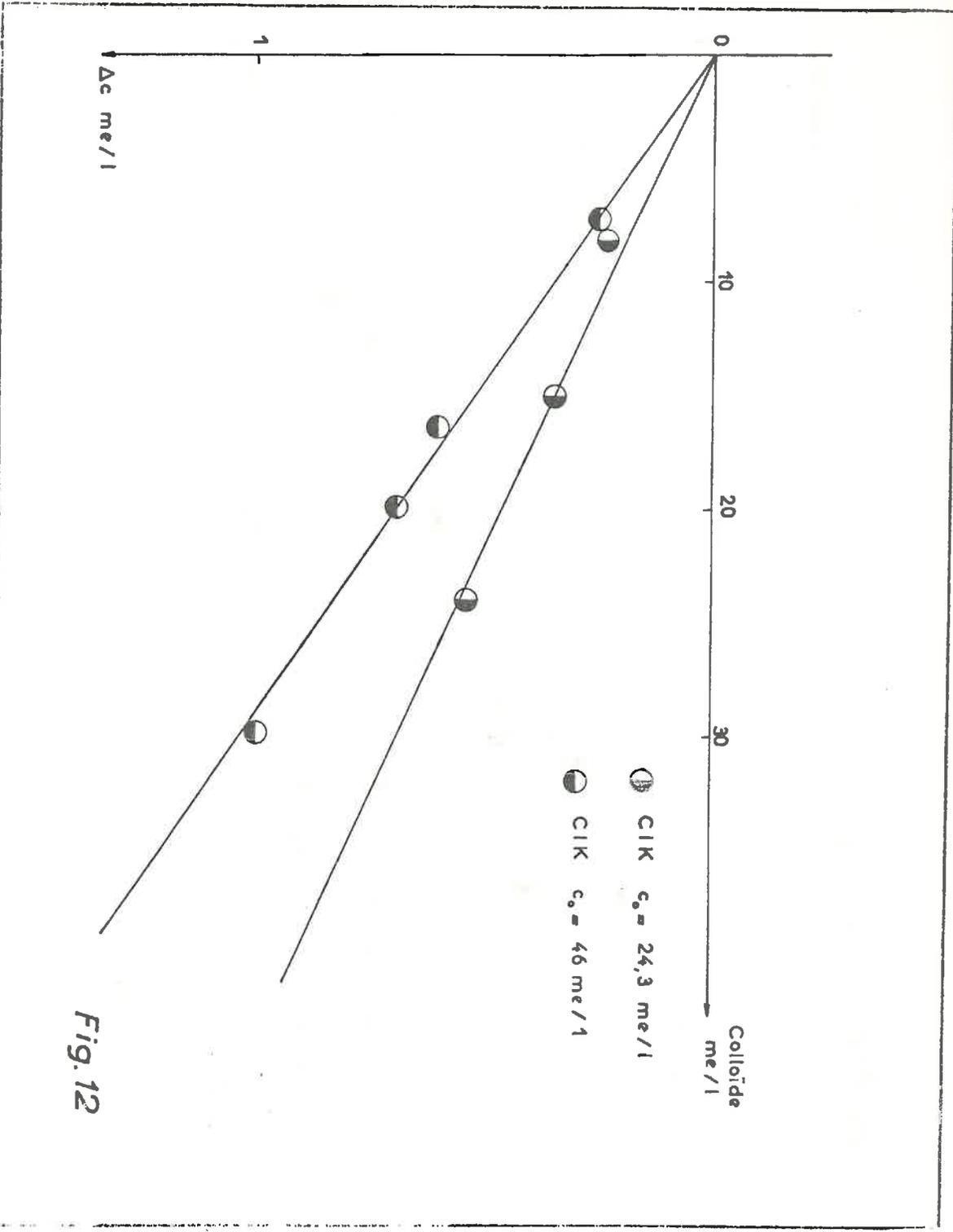


Fig. 12

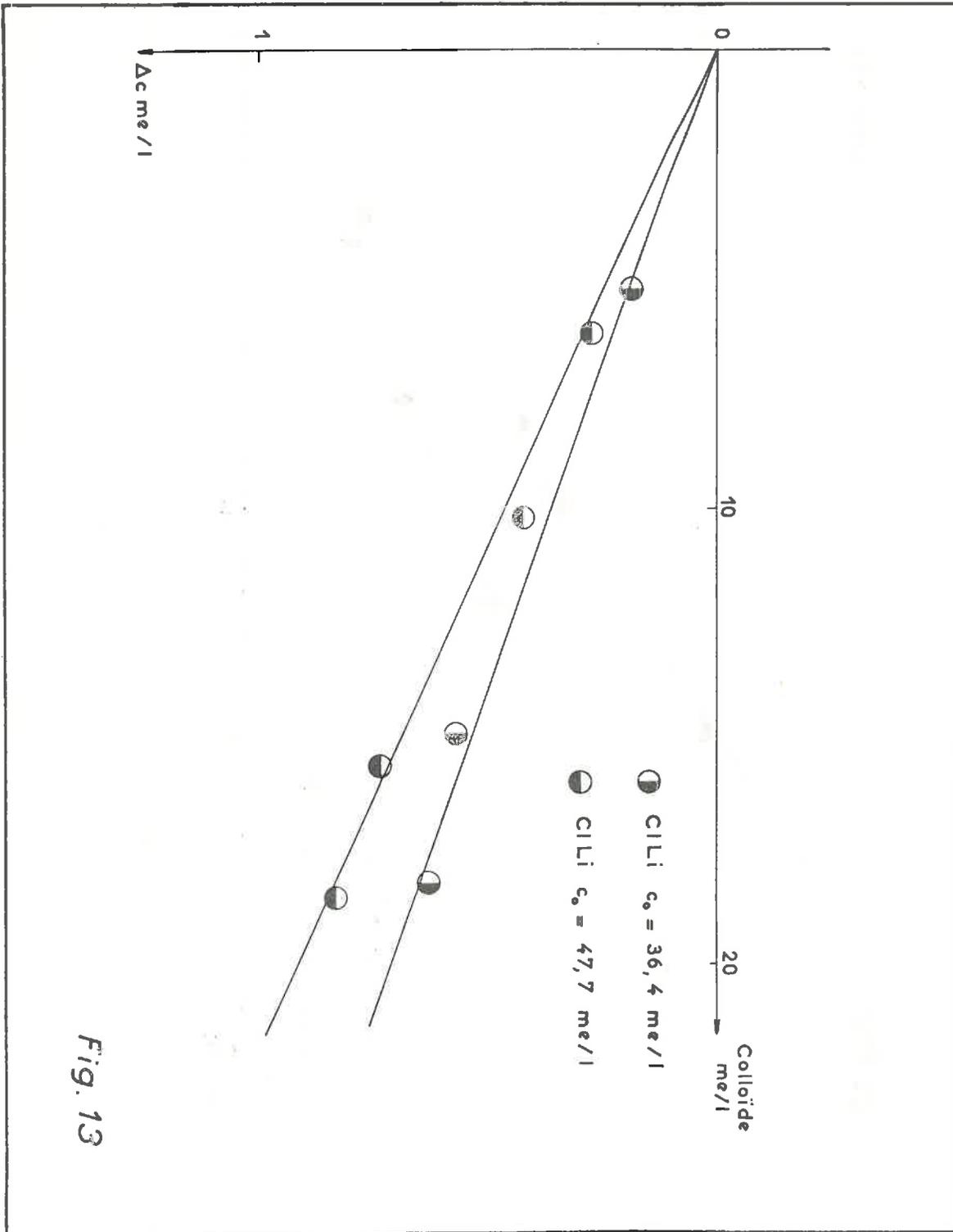


Fig. 13

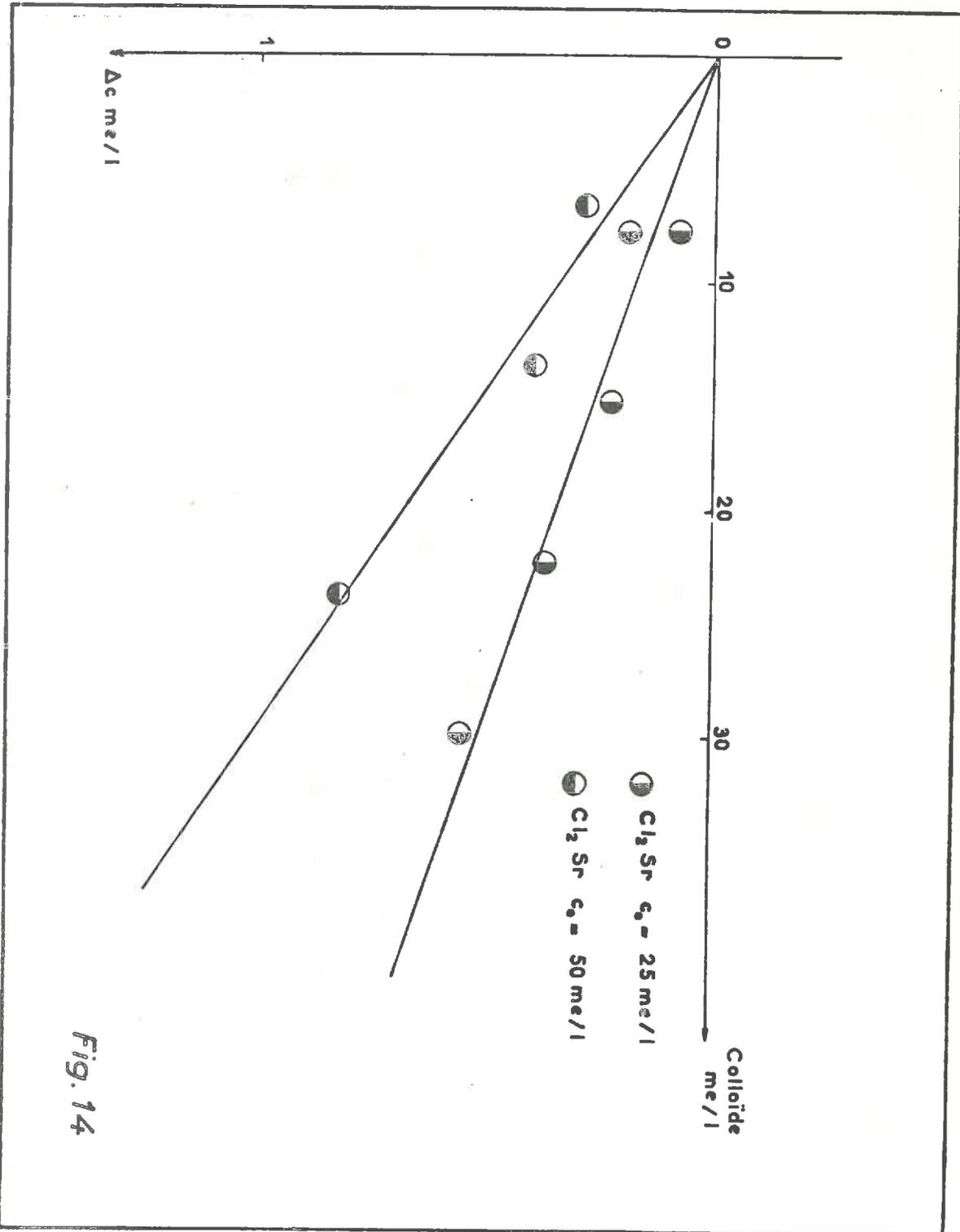


Fig. 14

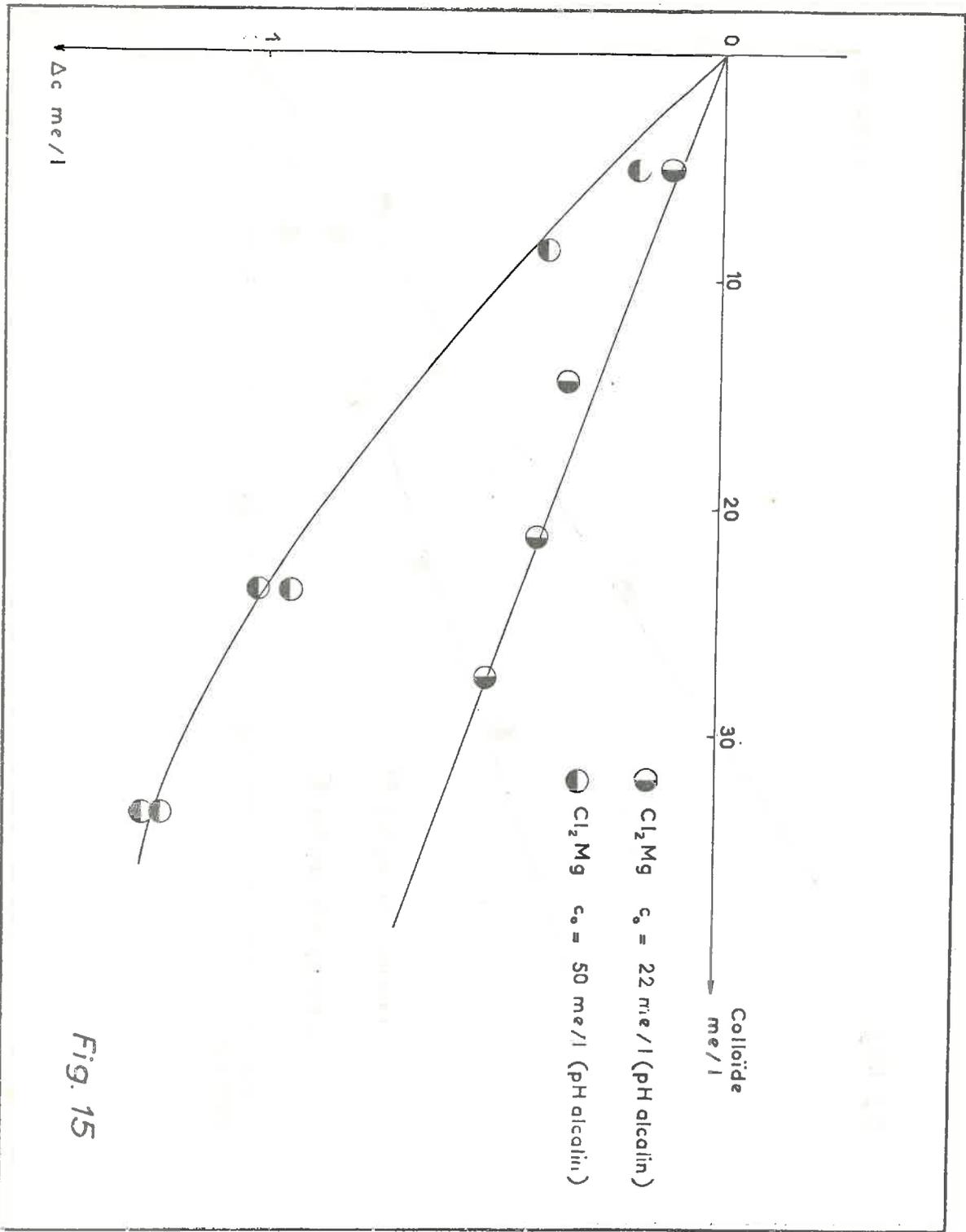


Fig. 15

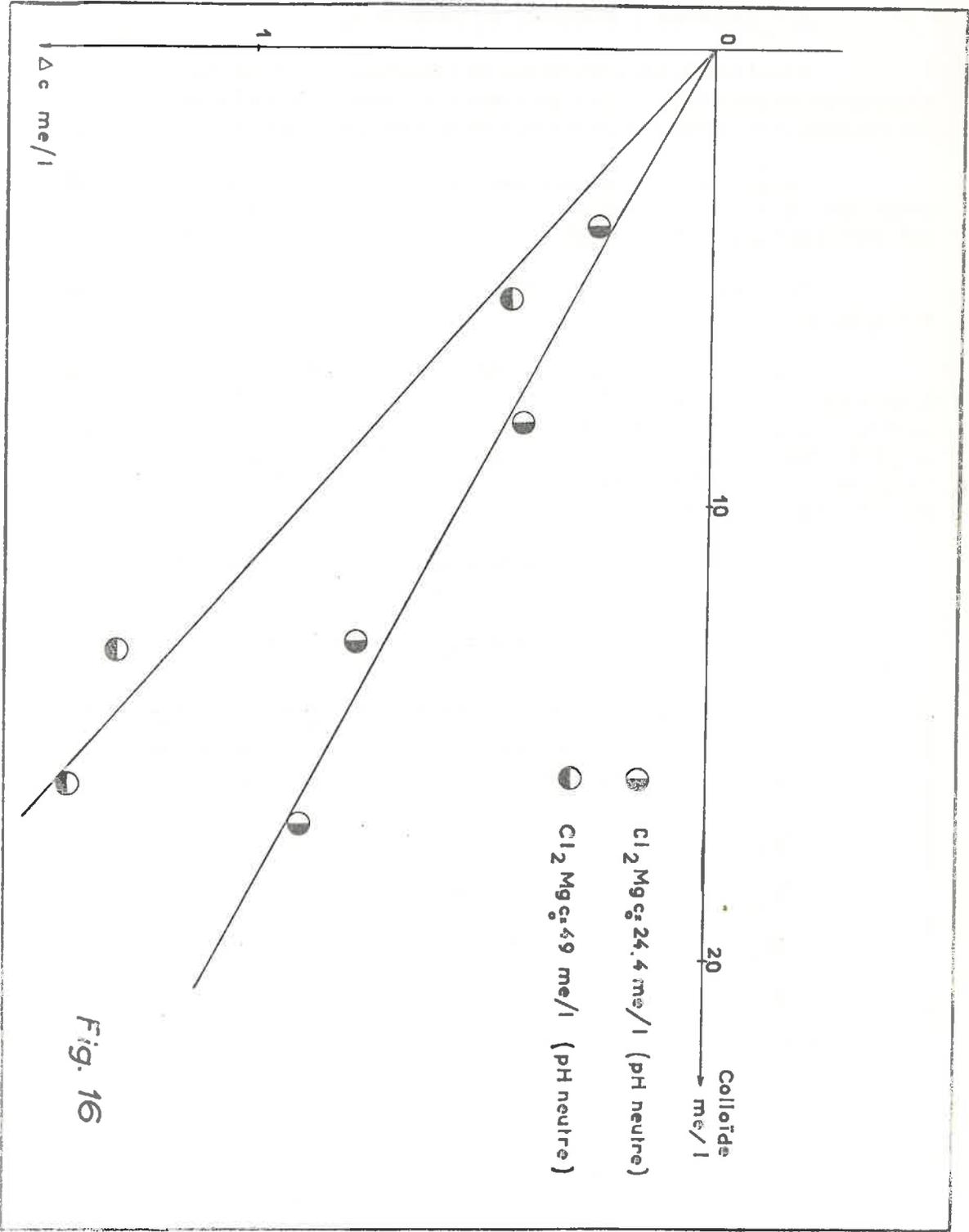


Fig. 16

VI. - DISCUSSION ET INTERPRETATION.

A. - Données théoriques de référence.

Avant toute interprétation de résultats expérimentaux, il est nécessaire de préciser numériquement les données de référence, dans les conditions de concentrations en électrolyte que nous avons utilisées.

Nous considérons dans tout ce qui suit, que le colloïde est doté d'une densité de charge électrique superficielle constante, égale à $6,40 \cdot 10^4$ UES/cm² soit $1,33 e/m\mu^2$.

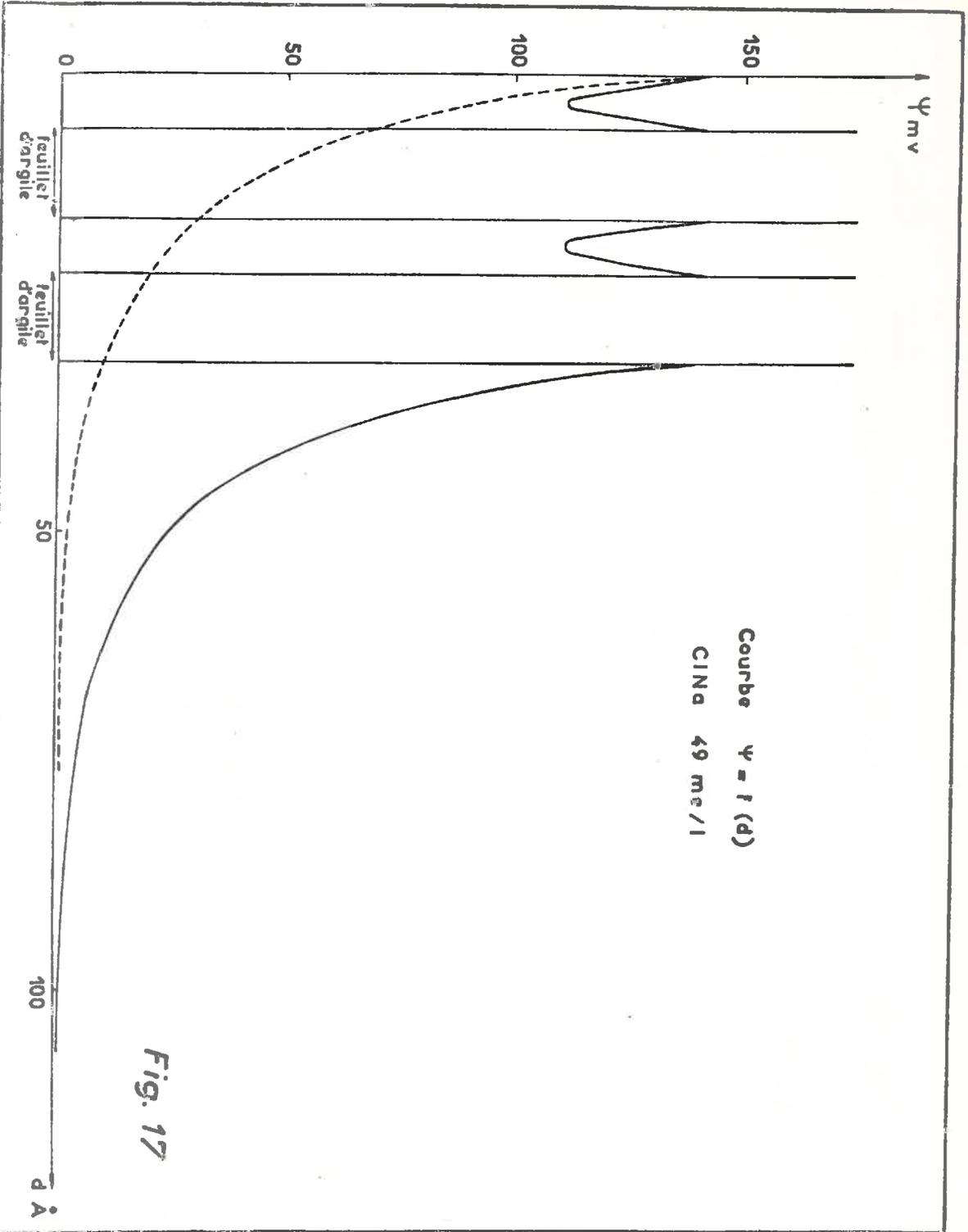
Nous nous sommes limités à l'examen de 2 cas, Cl Na, 49 me/l et Cl₂Mg 49 me/l.

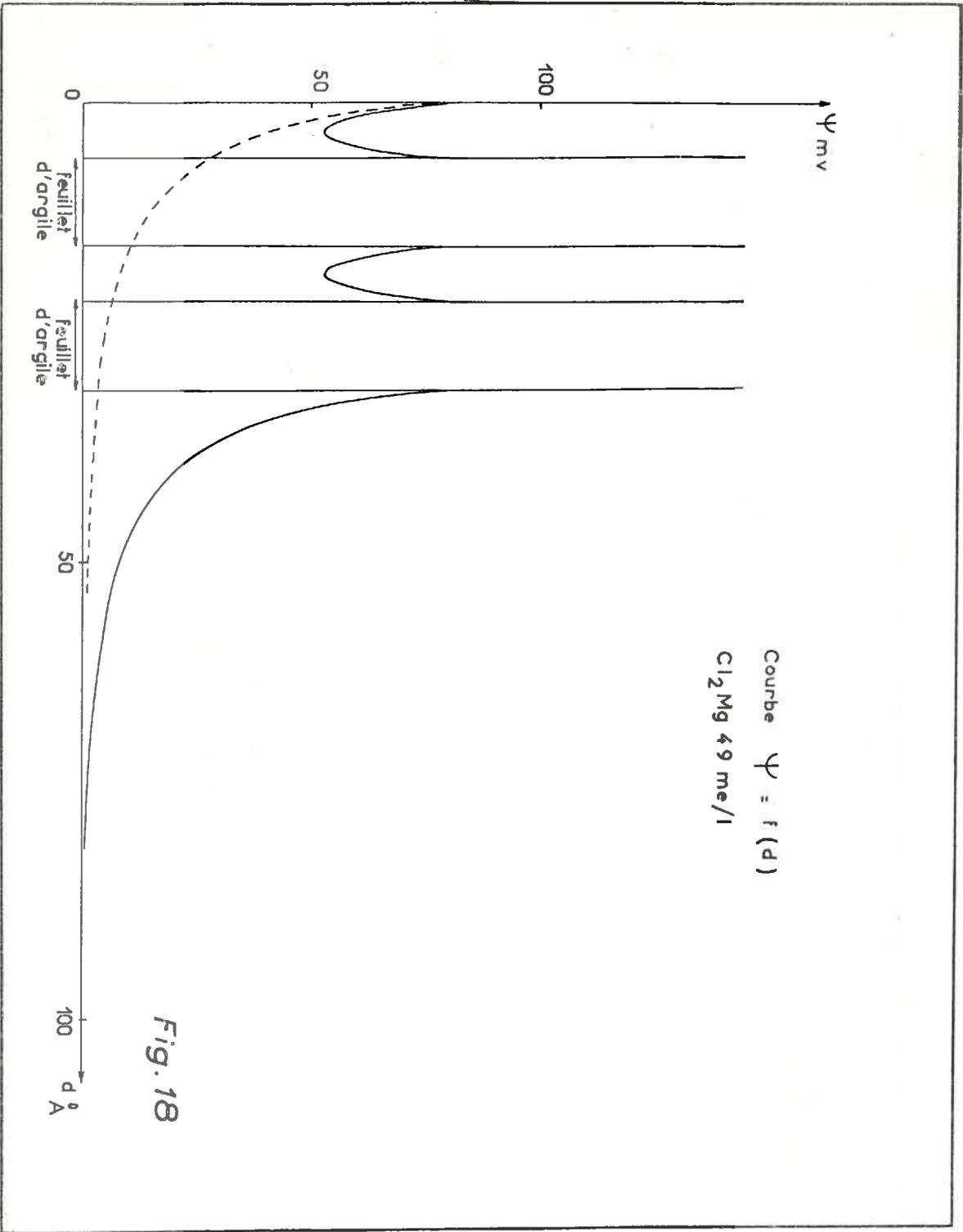
On a tracé les courbes $\Psi = f(d)$ sans interaction et avec interaction des couches diffuses. On a déterminé les distributions ioniques théoriques, et, en particulier, la valeur de principe du rapport R, notée R₀ dans le cas simple où les couches diffuses ne se chevauchent pas et R₁ dans le cas d'interpénétration. On a pris 15 Å comme équidistance des feuillettes en suspension.

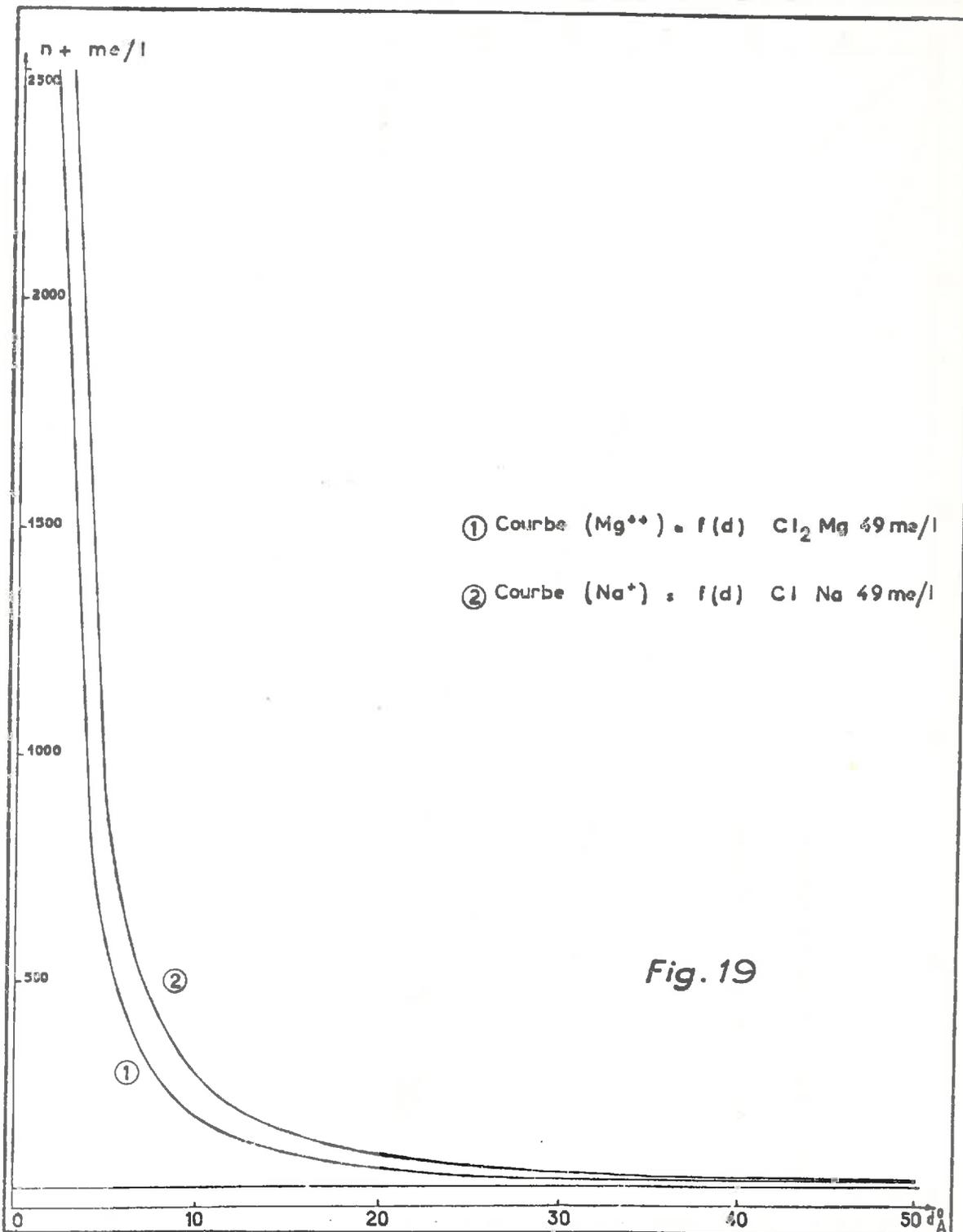
Les résultats de ces calculs apparaissent dans le tableau 3.

- TABLEAU N°3 -

	Cl Na 49 me/l	Cl ₂ Mg 49 me/l
σ	$6,40 \cdot 10^4$ UES/cm ²	$6,40 \cdot 10^4$ UES/cm ²
Ψ_0	- 141 mv	- 79 mv
Ψ_d	- 116 mv	- 53 mv
R ₀	0,057	0,122
R ₁	0	0,010







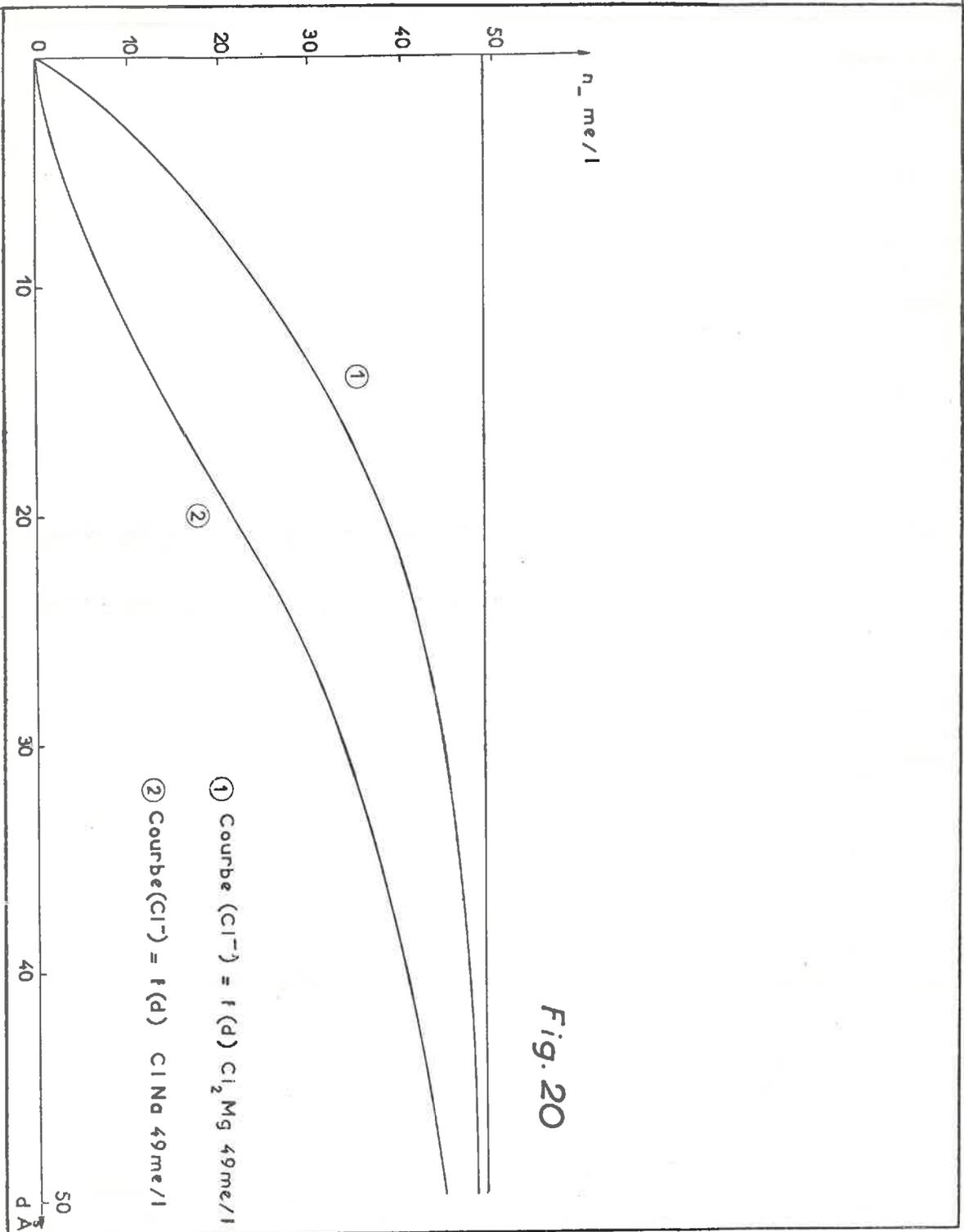


Fig. 20

Les graphiques 17 et 18 représentent les variations du potentiel en fonction de la distance à la particule. On a porté sur la même figure la courbe avec interaction et la courbe sans interaction en attribuant aux feuillets d'argile une épaisseur de 9,6 Å.

Les figures 19 et 20 schématisent à deux échelles différentes, les distributions cationiques et anioniques pour Cl Na et Cl₂Mg, sans interaction. Elles montrent que les couches diffuses relatives à Cl₂Mg sont plus contractées que pour ClNa, ce qui est exprimé par le tableau n°4 où l'on a fait figurer les rapports des concentrations en cations et anions à la concentration de la solution à l'équilibre, en fonction de la distance à la particule.

- TABLEAU N°4 -

d Å	n_+/n_0		n_-/n_0	
	Cl Na	Cl ₂ Mg	Cl Na	Cl ₂ Mg
2	57,46	50,00	0,017	0,144
5	17,65	12,05	0,057	0,288
8	8,76	5,71	0,114	0,418
12	4,74	3,14	0,211	0,564
20	2,30	1,69	0,434	0,769
35	1,32	1,14	0,758	0,935
50	1,10	1,04	0,959	0,982

Cette différence d'épaisseur "pratique" des couches diffuses selon le cation, explique que le rapport théorique R_1 soit plus élevé pour les divalents que pour les monovalents. La distance interfeuillelet représente en effet alors un espace proportionnellement plus grand, dans lequel la distribution est moins perturbée.

C'est ce que montre le tableau n°5 où figurent les différences entre les potentiels sans interaction et avec interaction, en fonction de la distance à la particule.

La valeur absolue de cette différence, exprimée en millivolts, est notée $|\Delta\psi|$

- TABLEAU N°5 -

$d \text{ \AA}$	$ \Delta\psi \text{ ClNa}$	$ \Delta\psi \text{ Cl}_2 \text{ Mg}$
1	10	8
2	15	9
3	18	10
4	19	10
5	19	10
6	19	9
7	19	9
7,5	19	9

Le calcul des distributions théoriques souligne également l'élévation très importante des concentrations cationiques au voisinage de la particule.

Il est clair que les concentrations ainsi calculées n'ont qu'une signification qualitative, puisque sur une épaisseur de 3 Å (de $d = 2 \text{ \AA}$ à $d = 5 \text{ \AA}$), correspondant sensiblement à un diamètre ionique hydraté,

on constate que la concentration passe de $49 \times 57,46 = 2816 \text{ me/l}$ à $49 \times 17,65 = 865 \text{ me/l}$.

Ceci est dépourvu de toute signification physique et démontre qu'il est fallacieux de chercher à localiser, ou non, des ions de diamètre fini, dans un volume fini, en utilisant à la fois les distributions de GOUY et les rayons ioniques de STOKES par exemple.

B. - Calcul de σ et de Ψ_0

On a choisi de donner la première interprétation numérique des résultats, en supposant que les calculs relatifs aux couches diffuses sans interaction s'appliquent. Cette attitude est justifiée au point de vue pratique; elle est en quelque sorte imposée par les valeurs théoriques très faibles de R_I (tableau n°3) qui sont cependant des maxima.

On trouvera ainsi dans les tableaux n°6 et n°7 la valeur du potentiel de surface et de la densité de charge superficielle, pour chaque système défini par la nature et la concentration du dialysat.

- TABLEAU N°6 -

Nature et concentration du dialysat.	Potentiel de surface		Densité de charge superficielle	
	Ψ_0 mv	σ UES/cm ²	σ e/m μ^2	
Cl Na 49 me/l	- 165	$10,1 \cdot 10^4$	2,1	
Cl Na 25 me/l	- 192	$12,6 \cdot 10^4$	2,6	
Cl K 46 me/l	- 169	$10,5 \cdot 10^4$	2,2	
Cl K 24,3 me/l	- 192	$12,1 \cdot 10^4$	2,5	
Cl Li 47,7 me/l	- 152	$7,7 \cdot 10^4$	1,6	
Cl Li 36,4 me/l	- 166	$8,9 \cdot 10^4$	1,8	

- TABLEAU N°7 -

Nature et concentration du dialysat.	Potentiel de surface ψ_0 mv	Densité de charge superficielle	
		σ UES/cm ²	σ e/m μ^2
Cl ₂ Sr pH alcalin 50 me/l	- 111	22,4. 10 ⁴	4,6
Cl ₂ Sr pH alcalin 25 me/l	- 128	31,2. 10 ⁴	6,5
Cl ₂ Mg pH alcalin 50 me/l	- 106	18,1. 10 ⁴	3,8
Cl ₂ Mg pH alcalin 22 me/l	- 124	24,9. 10 ⁴	5,2
Cl ₂ Mg pH neutre 49 me/l	- 86	8,4. 10 ⁴	1,7
Cl ₂ Mg pH neutre 24,4me/l	- 93	9,8. 10 ⁴	2,0

Trois faits principaux sont dès lors mis en évidence:

1°/- Les potentiels ψ_0 sont plus grands en valeur absolue pour les ions monovalents que pour les ions divalents.

2°/- Les densités de charge les plus basses en valeur absolue, sont régulièrement obtenues, pour un électrolyte de nature donnée, avec les concentrations salines les plus fortes.

3°/- Toutes les valeurs expérimentales des densités de charge, sont supérieures à la valeur théorique. On peut admettre que les densités de charge relatives aux ions alcalins et au magnésium à pH 7 s'en rapprochent. Il n'en est plus du tout de même avec les ions alcalinoterreux à pH 10.

Nous examinerons successivement ces trois points, en soulignant dès le départ, que c'est le troisième dont l'interprétation est la plus complexe.

C. - Interprétation des résultats concernant ψ_0 et σ

1°/- Variation de Ψ_0 avec le cation - Mesures d'électrophorèse.

Conformément à la théorie, les potentiels de surface sont plus grands en valeur absolue pour les cations monovalents que pour les cations bivalents. S'il est prudent de ne pas chercher à tirer trop de conclusions des valeurs de ces potentiels, on peut néanmoins en contrôler l'ordre de grandeur.

On peut d'une part les comparer aux potentiels théoriques (indiqués dans le chapitre "Données théoriques de référence", tableau n°3), et d'autre part déterminer expérimentalement la valeur du potentiel électrocinétique qui doit leur être inférieur en valeur absolue.

A cet effet, nous avons effectué des mesures d'électrophorèse.

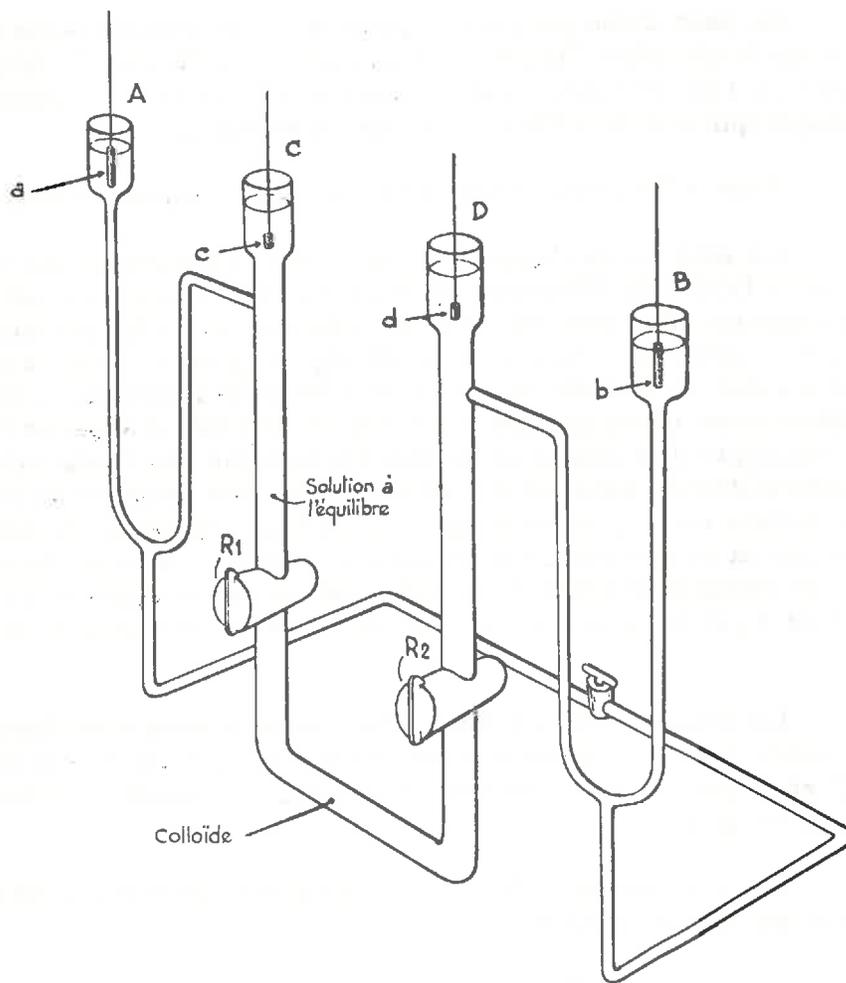
Le schéma de l'appareil nous a été communiqué par le Professeur LAUDELOUT de l'Université de LOUVAIN. L'appareil est essentiellement constitué d'un tube en U (voir schéma, fig. 21), portant à la base de chaque branche verticale un robinet (R_1 , R_2) dont la voie a un diamètre égal à celui du tube en U. Les deux branches verticales sont en outre reliées entre elles par une canalisation destinée à assurer l'équilibre hydrostatique et à appliquer la tension motrice par l'intermédiaire de deux ramifications, sans qu'il y ait migration des produits de l'électrolyse dans le tube en U. La base du tube en U, y compris les robinets est remplie par la suspension. On ferme les robinets, puis après un rinçage soigné, on remplit le reste de la canalisation par la solution à l'équilibre. En ouvrant R_1 et R_2 avec précaution, on obtient des fronts de séparation nets.

La tension motrice issue d'une alimentation stabilisée est appliquée entre A et B. La tension aux bornes du tube en U est mesurée entre C et D par un voltmètre électronique. Les quatre électrodes a, b, c, d, sont en platine.

Les conditions d'utilisation courantes, pour les solutions peu conductrices dont on dispose, sont:

$$V_A - V_B = 220 \text{ V}$$

$$V_C - V_D = 50 \text{ V} \text{ soit un champ de } 1,3 \text{ V/cm.}$$



Appareil à électrophorèse

Fig.21

Le potentiel électrocinétique est déterminé d'après la vitesse de migration du front de séparation, par la formule de VON SMOLUCHOWSKY,

$$\zeta = \frac{6\pi\eta}{D H} \cdot v$$

avec

D : constante diélectrique

H : intensité du champ

η : viscosité du liquide

v : vitesse de migration

On a effectué les mesures avec les cations Li^+ , Na^+ et Mg^{++} . Les valeurs de ζ sont de l'ordre de -75 à -50 mv. Si l'on considère que les potentiels ζ ainsi calculés peuvent être rapportés sur les courbes $\Psi = f(d)$ précédemment établies, on peut localiser l'éloignement du plan d'arrachement à la particule. On trouve un éloignement de 5 à 8 Å.

Ces valeurs sont en bon accord avec les données classiques de la littérature. On peut donc admettre que les potentiels électrocinétiques déterminés, constituent une vérification des potentiels de surface calculés d'après l'adsorption négative.

Il est par ailleurs facile de constater que la valeur isolée de Ψ_0 affecte assez peu l'ensemble de la couche $\Psi = f(d)$. Le tableau n°8 où l'on a fait figurer pour Cl Na 49 me/l, les valeurs de Ψ en fonction de la distance, en les calculant à partir de Ψ_0 théorique et de Ψ_0 expérimental en témoigne.

C'est cet argument qui justifie les réserves préalables que nous avons pu faire concernant les conclusions qu'on pourrait tirer des valeurs de Ψ_0 .

(On rappelle que Ψ est calculé en fonction de Ψ_0 et de d par la formule:

$$e^{\frac{e\psi}{2kT}} = \frac{e^{\frac{e\psi_0}{2kT} + 1} + \left[\left(e^{\frac{e\psi_0}{2kT} - 1} \right) \cdot e^{-\lambda x} \right]}{e^{\frac{e\psi_0}{2kT} + 1} - \left[\left(e^{\frac{e\psi_0}{2kT} - 1} \right) \cdot e^{-\lambda x} \right]} \quad (\text{III}, 8, 2)$$

- TABLEAU N°8 -

J A	ψ théorique mv	ψ expérimental mv
2	102,3	111,3
5	72,5	77,4
8	54,8	58,0
12	39,3	41,3
15	31,0	32,6
20	21,2	22,3
35	7,0	7,4
50	2,4	2,5

2°/- Variation de σ avec la concentration saline de la solution.

La variation de la densité de charge calculée, avec la concentration de l'électrolyte, traduit un comportement du système non conforme à l'image simple que nous nous en sommes faite.

En effet, nous n'avons cité les chevauchements des couches diffuses que pour les espaces interfeuillet, cette notion restant d'ailleurs très formelle, ainsi qu'on l'a montré précédemment. En fait,

doit concevoir dans le système, d'autres interpénétrations de couches diffuses. Ce sont celles qui s'établissent entre les courbes de distribution relatives aux surfaces externes, et qui trouvent leur origine dans le rapprochement mutuel des particules en suspension.

On peut définir pour une suspension de concentration en argile donnée, une distance d'approche moyenne des particules. Cette distance est indépendante de la concentration en électrolyte. Or, conformément à la théorie, les couches diffuses sont d'autant plus contractées que la concentration en électrolyte est élevée.

Ainsi on doit s'attendre à ce que les interactions soient les plus faibles pour les systèmes à teneur saline la plus forte. Le terme correctif dû à l'interaction diminuera avec des concentrations en électrolyte croissantes ce qui est vérifié expérimentalement, puisque les calculs sont faits avec les formules correspondant aux cas sans interaction.

Cette variation semble systématiquement établie. Elle a été mise en évidence par KLAARENBECK (78) sur la gomme arabique, et LAUDELOUT (79) sur la montmorillonite. Dans un travail antérieur (80) nous avons pu également en montrer l'existence dans le cas de suspension d'argile illitique extraite d'un sol.

3°/- Variation de σ avec le cation.

a) Premières hypothèses.

- On observe dans le cas des mesures faites avec les cations bivalents à pH alcalin, que la valeur absolue des densités de charge est nettement trop élevée.

Nous avons déjà rencontré ce phénomène dans une étude précédente (80) portant sur une argile illitique. Il se trouvait alors que le rapport des densités de charge calculées respectivement pour les cations divalents et monovalents était sensiblement égal au rapport de la surface totale à la surface externe de l'argile. Nous avons pensé, sans approfondir la discussion, que certaines parties de la surface seulement, pouvaient réagir avec le cation saturant la capacité d'échange.

En fait, il semble bien que ce soit là un phénomène d'une toute autre nature, puisque, pour la vermiculite étudiée ici, le rapport entre les densités de charge reste sensiblement le même que dans les expé-

ces avec l'illite, alors que le rapport de la surface totale à la surface externe est de l'ordre de 10.

Au risque de se répéter, il est utile de bien préciser que les densités de charge anormales sont effectivement trop élevées. En effet, d'une part, si l'on considère une répartition de la totalité des charges sur la totalité de la surface, ce qui doit fournir la valeur la plus correcte de σ , on trouve un chiffre nettement inférieur, et, d'autre part, on doit remarquer que l'existence d'une charge négative aussi forte est incompatible avec la stabilité structurale du réseau.

La densité de charge superficielle est une grandeur relative, qui se définit comme le quotient d'une charge absolue par une surface:

$$\sigma = \frac{Q}{S}$$

La charge absolue maxima est évidemment la capacité d'échange, et aucun raisonnement ne permet de lui assigner une valeur supérieure à celle que l'on a préalablement déterminée (130 me/100 g).

On peut, par contre, théoriquement, faire augmenter σ , en diminuant S.

Pour arriver de la sorte à des valeurs de σ égales à celles que l'on calcule par adsorption négative, il est nécessaire de prendre une surface dont la valeur est comprise entre 1/3 et 1/2 de la surface totale. Cette explication semble très artificielle, car physiquement il n'y a aucune raison de fractionner ainsi la surface totale pour obtenir une surface "active".

Si l'on reprend le phénomène à la base, on s'aperçoit que les différences entre les densités de charge ne proviennent que du mode de calcul, puisque les résultats expérimentaux d'adsorption négative des chlorures, sont sensiblement les mêmes avec les cations divalents et monovalents, à concentration équivalente égale (tableaux n°4 et n°5).

Ainsi on est amené à penser, qu'il faudrait, pour rétablir les résultats, considérer les ions alcalinoterreux comme des ions monovalents.

Nous verrons ultérieurement qu'un certain nombre d'expériences complémentaires rend cette hypothèse très plausible.

Il faut cependant, avant de fournir ce schéma explicatif, examiner quelques idées qui peuvent être émises dans l'interprétation des valeurs élevées de σ obtenues avec les alcalino-terreux.

- Si l'on n'avait pas déjà discuté des valeurs théoriques R_0 et R_i que prend le rapport R dans les cas sans interaction ou avec interaction des couches diffuses, on pourrait penser à attribuer les écarts de σ par rapport à la valeur théorique, à l'intervention de distributions mixtes, soit, selon une écriture schématique:

$$R_{\text{exp}} = F(R_0) + G(R_i) \text{ avec}$$

$$F = f(\text{Surface externe}), \text{ au moins et}$$

$$G = g(\text{Surface interne}) \text{ au moins.}$$

On a vu qu'en fait cette hypothèse n'est pas soutenable dans le cas de la vermiculite, par le fait que le maintien d'une équidistance de 6 Å entre les feuillets interdit la conception d'une distribution selon le schéma de GOUY, et entraîne l'existence de rapports R_i très petits devant les R_0 .

Nous tenons cependant à signaler ce mode de calcul, car il semble bien qu'il doive être utilisé dans certains cas où les feuillets d'argile sont suffisamment écartés. C'est en particulier ce qui se passe avec une montmorillonite, surtout quand on cherche à interpréter les mesures de densité de charge superficielle, sous l'angle de l'évaluation de la surface du colloïde.

- La comparaison du mode de neutralisation des charges négatives par les cations des électrolytes 1-1 et 1-2, peut fournir une seconde hypothèse.

En effet, les charges négatives fixes de l'argile sont des charges unitaires. La neutralisation d'une charge négative unitaire par une charge positive unitaire (électrolyte 1-1) se conçoit sans difficulté. Il n'en est plus de même lorsque les charges négatives unitaires doivent être neutralisées par des charges doublement positives (électrolytes 1-2).

On a admis que les substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique, qui constituent la capacité d'échange, sont réparties uniformément sur toute la surface de base des feuillets, que ces derniers limitent des surfaces externes ou des surfaces internes.

Nous avons déjà fourni un schéma représentatif de cette distribution.

Si l'on considère les ions comme sphériques, on peut en première approximation discuter de la localisation d'un cation divalent au voisinage des charges négatives du colloïde. (Ces discussions sont possibles d'une façon très rigoureuse à l'aide des synthèses de Fourier. On peut en effet en mesurant les intensités des réflexions des Rayons X sur les plans réticulaires, déterminer la densité électronique entre les feuillets).

Il est hors de notre propos de nous livrer à un tel travail, dont la très grande difficulté théorique se double d'une non moins grande difficulté expérimentale. Nous ne donnerons ici que quelques indications approchées fondées sur l'étude conjointe des conditions stériques et électrostatiques du système, à l'échelle de la surface, supposée sans défauts.

On constate qu'un des édifices les plus stables, semblant déterminé sans ambiguïté, est réalisé lorsqu'un cation divalent "s'appuie" contre les bords d'une cavité hexagonale de la couche tétraédrique. Dans ce cas, les centres de gravité des deux charges négatives et de la charge positive double, sont situés dans le même plan. La charge positive n'est certes pas dans le plan médiateur du segment limité par deux charges négatives de l'argile, mais elle s'en écarte assez peu. (Fig. 22).

Un calcul reposant uniquement sur la prise en considération des forces coulombiennes, montre que ce dispositif a une grande stabilité.

Il est clair qu'un tel calcul ne doit pas être poussé trop loin, car il ne tient pas compte d'effets très importants dus à la présence de l'eau et des liaisons hydrogène. De plus, sur des distances aussi courtes, les forces d'attraction-répulsion de VAN DER WAALS ne peuvent pas être négligées non plus.

Il est néanmoins intéressant de remarquer que les hypothèses très simplificatrices que nous avons faites ont leur équivalent dans la théorie des solutions d'électrolytes. L'influence de la proximité relative de deux charges de signe opposé, a été étudiée dans des conditions voisines par BJERRUM pour aboutir à la théorie des associations ioniques. On calcule aisément que pour un cation divalent, il y a interaction au sens de BJERRUM, c'est-à-dire formation d'une association qui diminue statistiquement la proportion d'espèces chimiques ionisées dans le système.

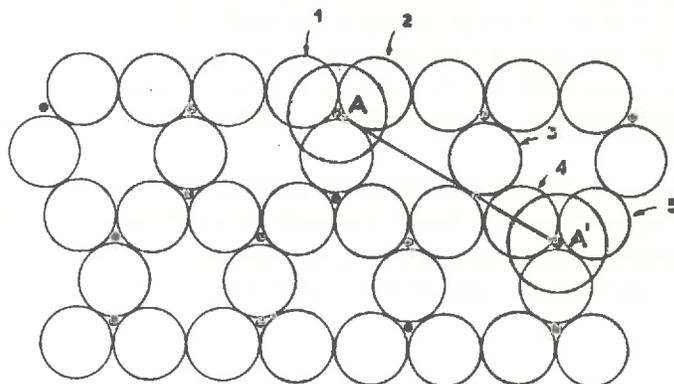
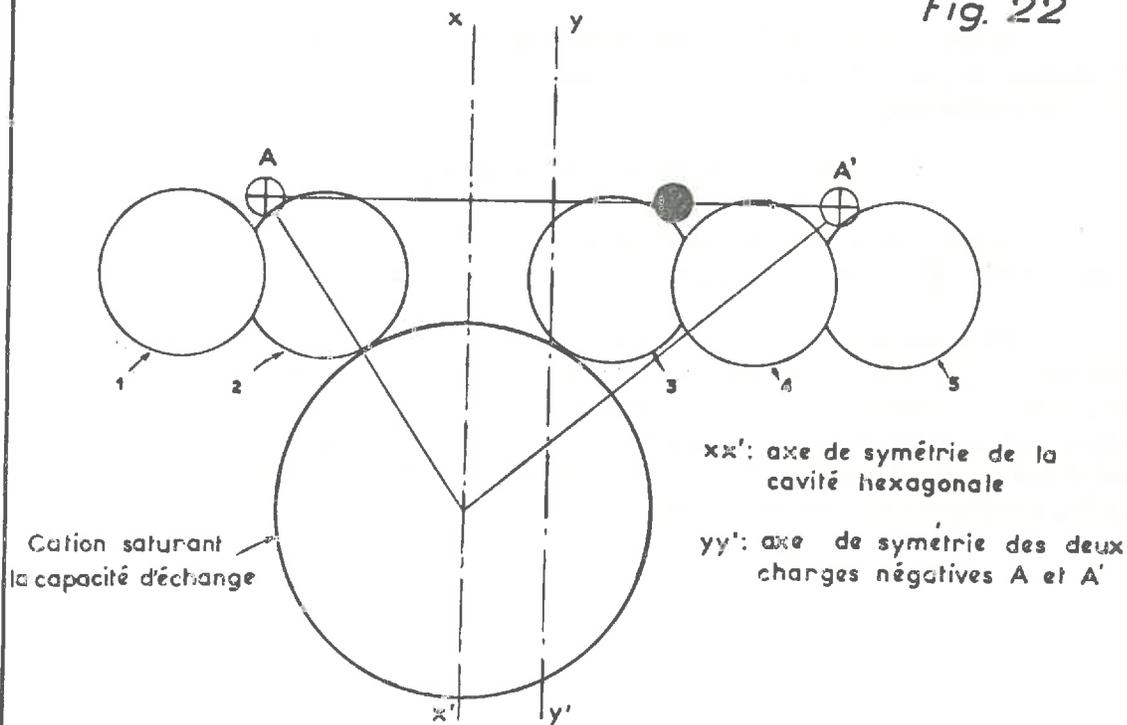


Schéma de la couche tétraédrique basale

•: emplacement statistique des substitutions isomorphiques

Fig. 22



Dans ce cas, on a bien là un terme correctif utilisable, puisqu'il revient, pour un système donné, à diminuer le nombre des charges positives mobiles dans la phase suspension. Le fait de diminuer la concentration ionique pour une adsorption négative déterminée, revient à augmenter l'adsorption négative pour une concentration ionique fixe, d'où la correction dans le sens cherché.

En fait, ce raisonnement se rapproche notablement dans ses résultats, d'une des théories classiques qui ont été émises à propos de la couche diffuse. Il fait penser en effet à la théorie de STERN, en développant l'idée d'une spécificité d'interaction entre l'argile et les ions, représentée par un pourcentage d'association, fonction de la taille des ions.

On ne peut malheureusement songer à traiter le problème aussi simplement puisque l'on doit tenir compte des effets qui s'établissent sur de courtes distances. On est ramené, ce faisant, à des calculs compliqués et parfois incertains, analogues, par exemple, à ceux que BOLT a pu développer.

Dans ce qui précède, nous avons essayé de montrer qu'il était difficile de rechercher l'explication de l'augmentation anormale de σ avec les cations divalents, dans l'aspect particulier d'un phénomène d'interaction ion-argile en suspension. Il est en effet très improbable que, dans les conditions de nos expériences, des mécanismes de fixation en partie irréversibles puissent être invoqués.

Nous l'avons vérifié, en contrôlant par des expériences de dilution isotopique, que l'aptitude à l'échange des ions de la couche diffuse n'était pas affectée.

b) Expériences d'échange isotopique.

Nous avons utilisé l'isotope radioactif ^{45}Ca , émetteur d'un rayonnement β d'énergie 0,255 Mev de période 152 jours.

Une suspension de vermiculite Ca est équilibrée contre une solution de Cl_2Ca . On ajoute une quantité minime d'isotope radioactif, et on dose, dans le surnageant, la radioactivité après des temps de contact variables. On établit de la sorte la courbe du pourcentage de Ca isotopiquement dilué en fonction du temps. On s'est limité à dessein à des temps courts, ne dépassant pas une heure.

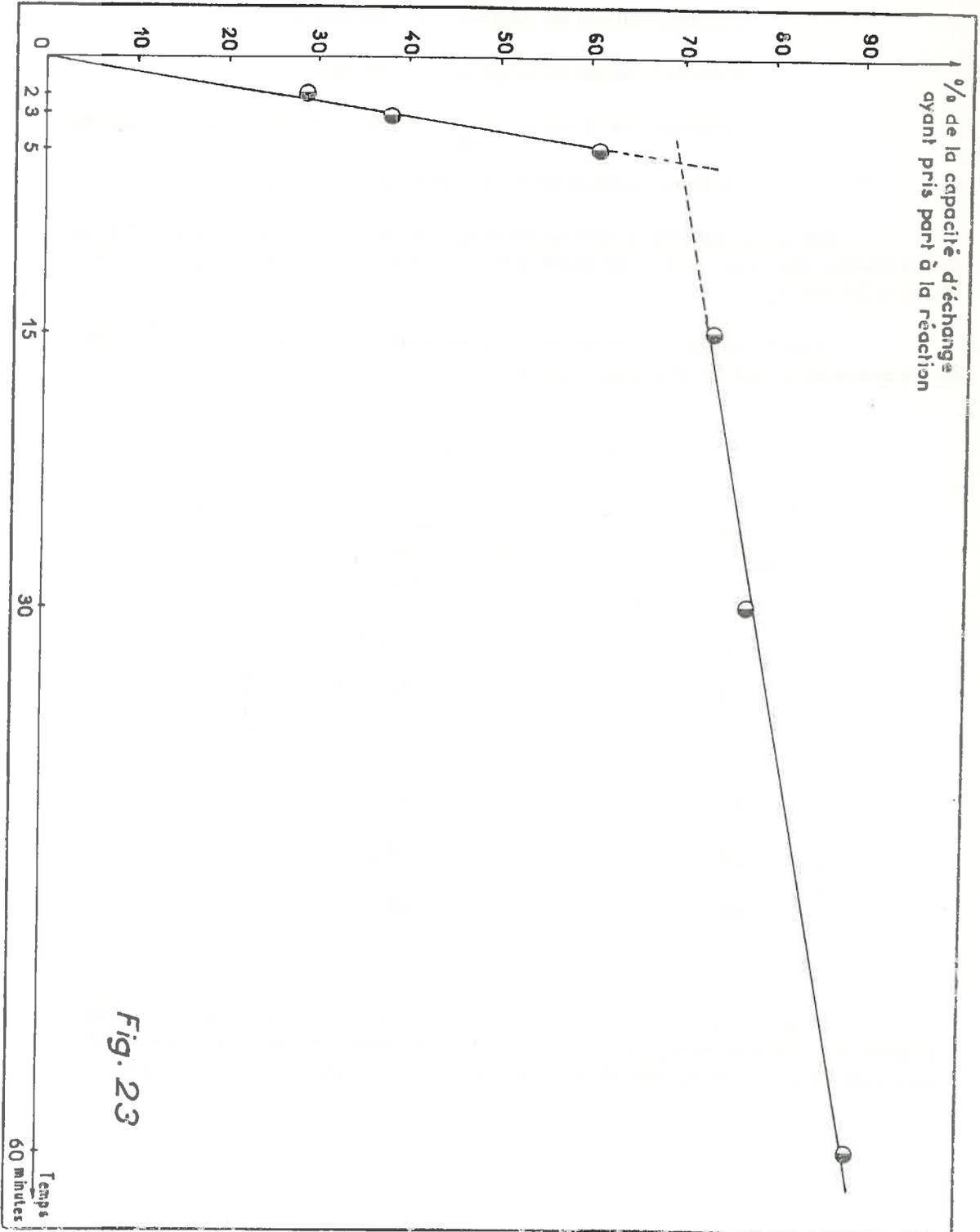


Fig. 23

Les conditions étaient les suivantes:

Concentration en argile : 20 me/l

Concentration en Cl_2Ca : 26 me/l

Addition de 1 ml de Cl_2 ^{45}Ca à 50 me/l soit 0,05 me Ca

Volume initial de la suspension : 10 ml.

On peut admettre que la concentration saline du liquide à l'équilibre varie peu: elle passe de 0,26 me / 10 ml à 0,31 / 11 ml soit de 26 me/l à 28 me/l.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau n°9 et représentés par le graphique n°23.

- TABLEAU N°9 -

Temps (minutes)	% de la capacité d'échange ayant pris part à l'échange.
2	28,8 %
3	38 %
5	61 %
15	73,5 %
30	77,5 %
60	89,5 %

On constate que la courbe de dilution isotopique sur les temps courts de l'expérience, peut être considérée comme formée de deux parties linéaires correspondant à deux cinétiques différentes. La cinétique

lente s'établit après que 70% environ de la capacité d'échange ont pris part à la réaction. Il n'est donc pas possible d'attribuer la cinétique rapide à des réactions s'établissant sur les surfaces externes, et la cinétique lente à des réactions intéressant les surfaces internes. Etant donné que la surface externe est de l'ordre de 10% de la surface totale, on doit admettre que les échanges dans les volumes interfeuilletés se font rapidement. Ce fait démontre que dans les cas étudiés les cations compensateurs de la charge négative de l'argile, restent soumis d'une façon uniforme à l'agitation thermique, sans formation de complexes irréversibles ions-argile.

Dans toutes les tentatives d'interprétation que l'on vient de présenter, on a cherché à expliquer les valeurs anormales de la densité de charge par des processus particuliers qui s'établiraient dans des systèmes où le cation saturant la capacité d'échange est effectivement divalent. Or il semble bien que les mécanismes invoqués ne soient pas en mesure de rendre compte des résultats expérimentaux.

On est ainsi amené à se demander si, le principe même de la mesure n'étant pas en défaut, le système correspond réellement aux conditions prévues lors de sa préparation.

c) Hypothèse de l'existence d'ions complexes.
Considérations préliminaires.

La charge négative excédentaire de l'argile résulte, nous l'avons montré, d'un calcul dans lequel on utilise une valeur trop faible pour l'adsorption négative. Est-il possible de mesurer une différence $\Delta c = (Cl^-)_{sol} - (Cl^-)_{susp}$ trop petite, à cause d'un terme $(Cl^-)_{sol}$ trop petit ou $(Cl^-)_{susp}$ trop grand ?.

On conçoit mal une concentration trop faible en chlorures dans la solution. Cette solution, nécessairement électriquement neutre devrait donc présenter un excès d'un autre anion. Un bilan ionique où interviennent Cl et OH ne semble pas appuyer cette thèse.

L'existence d'un terme $(Cl^-)_{susp}$ trop élevé pourrait s'interpréter plus facilement en tenant compte d'une adsorption positive des chlorures. On ne peut envisager que l'adsorption de Cl^- sur des charges positives du réseau modifie les calculs, car la charge négative totale exprimée par la capacité d'échange est déjà une charge statistique, bilan des charges effectives positives et négatives. On doit donc envisager l'adsorption positive des chlorures par l'intermédiaire de complexes positifs du type $(SrCl)^+$.

Il ne faut pas oublier cependant qu'on a toujours pu mesurer une adsorption négative. Dans ce cas, la proportion d'ions complexes $SrCl^+$ doit être relativement faible, ce qui est incompatible avec les faits expérimentaux déjà signalés. On a vu en effet que les valeurs de Δc sont les mêmes pour les cations divalents et monovalents, à concentration équivalente égale. Il faudrait donc que la capacité d'échange de l'argile soit essentiellement saturée par des ions $SrCl^+$, d'où une adsorption positive de chlorures de l'ordre de 130 me/100 g, ce qui n'est pas.

Il est, par contre, important de souligner l'effet du pH. Les valeurs aberrantes sont obtenues à pH alcalin, alors qu'à pH neutre, on obtient des résultats normaux. On a songé alors à interpréter les résultats, en supposant l'existence dans la phase suspension d'ions complexes $SrOH^+$ ou $MgOH^+$, saturant la capacité d'échange.

Rappel de travaux antérieurs.

Avant de décrire les expériences qui ont apporté une confirmation à cette hypothèse, nous rappellerons brièvement un certain nombre de résultats qui vont aussi dans ce sens.

WIEGNER (81) en 1936 souligne le désaccord qui existe entre les énergies d'adsorption des cations alcalino-terreux et leurs énergies de désorption. Il constate que l'ordre de désorption des alcalino-terreux, est le même que celui de la solubilité des hydroxydes correspondants. La notion de fixation d'un composé hydroxylé est donc introduite. WIEGNER cependant, ne donne pas d'indications quantitatives sur l'existence éventuelle d'ions complexes MOH^+ à l'état adsorbé. Des renseignements sur ce point précis peuvent être tirés de travaux concernant la titration des fonctions acides de l'argile par une base.

On citera à ce propos les travaux de MUKHERJEE et MITRA (82, 83) et de GLAESER (84).

MUKHERJEE et MITRA ont étudié comparativement les courbes de neutralisation d'argiles acides par la soude, l'eau de chaux et l'eau de baryte. On constate que pour atteindre un pH déterminé, il est toujours nécessaire d'ajouter une quantité de base alcalino-terreuse supérieure à la quantité de base alcaline requise pour atteindre le même pH. Cette quantité est évidemment évaluée en considérant qu'une molécule-gramme de $Ca(OH)_2$ apporte deux équivalents de OH .

Si l'on admet que les valeurs de pH mesurées sont des valeurs d'équilibre, c'est-à-dire, si l'on considère que la même fraction de la capacité d'échange est saturée à un pH donné par Na OH ou Ca (OH)₂, tout se passe comme si l'on devait regarder la base alcalino-terreuse comme susceptible de céder moins de deux équivalents OH par molécule-gramme, ce fait pouvant s'interpréter par l'existence d'ions Ca OH⁺.

Ce raisonnement n'est cependant pas à l'abri de critiques, car le comportement des cations divalents vis-à-vis de l'argile peut présenter un aspect différent de celui du sodium par exemple. Les cations divalents ayant en particulier, un pouvoir flocculant plus élevé que celui des alcalins, l'état de floculation de l'argile ne sera pas comparable pour un apport donné de base, selon que cette dernière sera alcaline ou alcalino-terreuse.

Ces indéterminations semblent levées par un travail de R. GLAESER, concernant la détermination de la capacité d'échange de la montmorillonite par la méthode de HISSINK.

Le principe de cette méthode est le suivant: à des parties aliquotes d'une suspension d'argile acide, on ajoute des quantités croissantes de base. On dose la base dans le surnageant et on porte, sur un graphique, la base en excès en fonction de la base ajoutée. On obtient en principe un graphique formé de deux droites, la première étant subhorizontale et correspondant à l'utilisation totale de la base, pour neutraliser l'acidité de l'argile, la seconde étant ascendante avec une pente théorique de 1, traduisant le fait qu'après la neutralisation, l'excès de base titrable est égal à l'excès de base ajoutée. La capacité d'échange est donnée par l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

R. GLAESER a effectué ces mesures avec Na OH, Li OH, Ca (OH)₂, Ba (OH)₂. Le graphique n°24 reproduit ses résultats. Il est aisé de constater que pour Na OH et Li OH on obtient le résultat théorique, si l'on met à part le début de la courbe que l'auteur attribue à une hydrolyse de l'argile. Il n'en est plus de même pour Ca (OH)₂ et Ba (OH)₂ où l'on constate, en plus d'une consommation supplémentaire de base pour flocculer l'argile, que les points qui suivent la saturation de la capacité d'échange définissent une droite dont la pente est inférieure à 1.

Pour ces points, le pH est certainement élevé. Il y a donc diminution de la quantité de base titrable dans le surnageant. L'auteur l'interprète comme le résultat de l'adsorption d'une certaine quantité de "base libre".

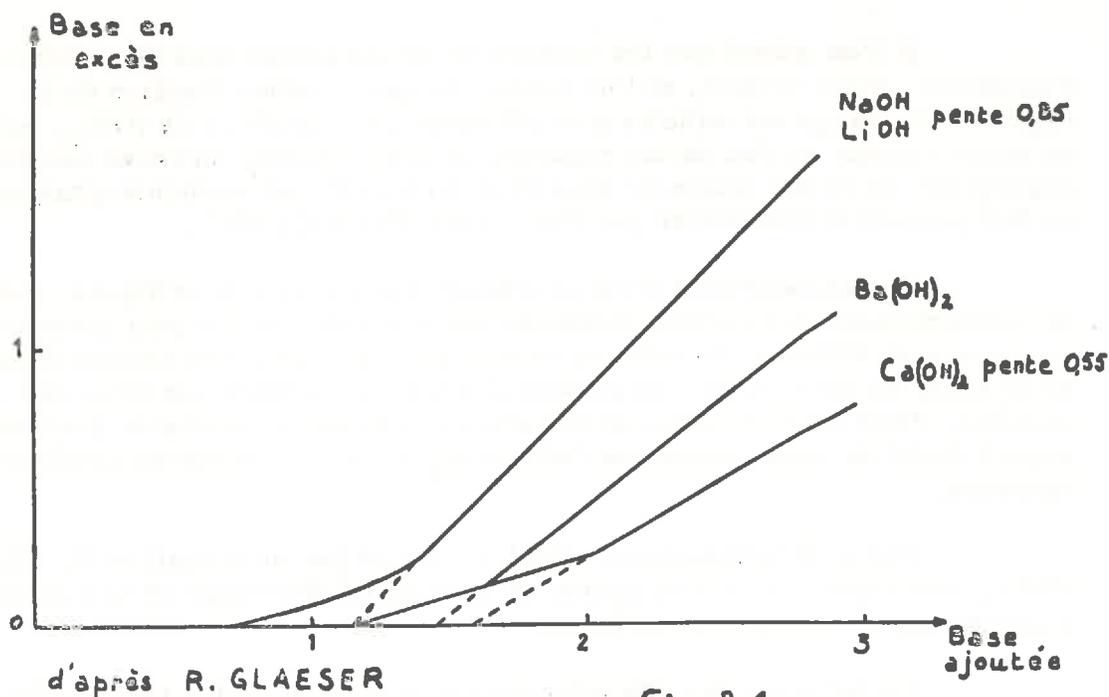


Fig. 24

Il semble qu'on puisse rendre compte de ce phénomène, en considérant qu'aux pH élevés succédant à la neutralisation de l'argile, il y a formation dans le système d'ions complexes CaOH^+ ou BaOH^+ qui sont adsorbés par l'argile, cette fixation ayant bien pour effet de diminuer la quantité de base titrable dans le liquide surnageant.

Cet effet est particulièrement net dans le cas de la titration par Ca(OH)_2 , où la pente est de 0,55, alors qu'avec NaOH elle est égale à 0,85.

On retrouve ainsi les indications déjà anciennes de nombreux agronomes qui avaient signalé que la méthode de HISSINK (initialement proposée avec Ba(OH)_2) donnait des capacités d'échange trop élevées.

Le rappel de ces travaux ne représente certainement pas une liste exhaustive. Il semble cependant que les exemples cités puissent constituer une introduction à l'hypothèse que l'on a formulée.

Il n'est pas possible d'effectuer des vérifications analogues avec la vermiculite. La forme "vermiculite - H" n'existe pas, car la fra-

gilité du minéral en conditions acides, en entraînant la destruction lors d'une préparation éventuelle.

Nous avons cherché à mettre le phénomène en évidence par des expériences d'échanges ioniques. En effet, si les ions alcalinoterreux conservent une valence + 2, des bilans d'adsorption-désorption exprimés sur la base de deux équivalents par atome-gramme de métal doivent être équilibrés. Si au contraire il existe des ions MOH^+ , les bilans établis lors d'échanges avec des ions alcalins par exemple, doivent montrer un excès d'alcalinoterreux fixés ou désorbés. On peut alors prévoir que de tels bilans seront équilibrés ou non, selon la valeur du pH.

Bilans d'échanges ioniques.

Nous avons étudié en détail les systèmes Vermiculite $\text{Na} \longleftrightarrow \text{Cl}_2\text{Sr}$ et Vermiculite $\text{Sr} \longleftrightarrow \text{Cl Na}$. Nous avons également vérifié l'existence du phénomène avec des échanges Montmorillonite $\text{Na} \longleftrightarrow \text{Cl}_2\text{Ni}$.

Dispositif expérimental.

On ajoute des quantités variables de réactif d'échange à des parties aliquotes de suspension d'argile lavée jusqu'à dispersion. Après une agitation de trois heures, on effectue les dosages sur le surnageant.

Au point de vue analytique, une petite difficulté a surgi dans les essais Vermiculite $\text{Na} \longleftrightarrow \text{Cl}_2\text{Sr}$. On est amené en effet à doser Sr en présence de Mg.

Le titrage complexométrique de Sr avec la phtaléinocomplexone n'est pas satisfaisant car Mg est un ion gênant. On détermine donc la somme Sr + Mg avec le noir ériochrome T, on précipite quantitativement Sr sous forme de SO_4Sr en milieu alcoolique, et on dose Mg seul avec le noir ériochrome.

Résultats expérimentaux.

Il faut remarquer en général qu'une quantité non négligeable de magnésium passe en solution une fois l'échange terminé. Initialement, le surnageant de la suspension ne contient pas de magnésium. On doit donc admettre que l'argile a subi une certaine hydrolyse lors des lavages à l'eau répétés, nécessaires pour la disperser.

Le bilan doit alors être établi en considérant que les ions satu-

rant la capacité d'échange sont, d'une part le cation volontairement fixé au début, et d'autre part, le magnésium.

Dans tous les tableaux qui suivent les valeurs numériques sont exprimées en microéquivalents. Ce sont les quantités totales dans l'essai.

SYSTEME VERMICULITE Na \longleftrightarrow Cl₂Sr

1°/- Echange en milieu neutre - pH = 6,90

<u>Sr apporté</u>	<u>Sr + Mg solution</u>	<u>Mg solution</u>	<u>Sr solution</u>	<u>Na solution</u>	<u>Sr fixé</u>	<u>Na + Mg solution</u>	<u>Différence %</u>
440	344	172	172	105	268	277	3,3
660	560	204	356	115	304	319	5,0
880	765	221	544	125	336	346	3,0

2°/- Echange en milieu alcalin - pH = 9,10

<u>Sr apporté</u>	<u>Sr + Mg solution</u>	<u>Mg solution</u>	<u>Sr solution</u>	<u>Na solution</u>	<u>Sr fixé</u>	<u>Na + Mg solution</u>	<u>Différence %</u>
440	126	57	69	276	371	333	11,5
660	315	57	258	291	402	348	15,5
880	505	66	439	306	441	372	18,5

SYSTEME VERMICULITE Sr \leftrightarrow ClNa

1°/- Echange en milieu neutre - pH = 7,10

<u>Na apporté</u>	<u>Na solution</u>	<u>Na fixé</u>	<u>Sr + Mg solution</u>	<u>Différence %</u>
330	285	45	43	4,7
495	415	80	76	5,2
660	570	90	91	1,1

2°/- Echange en milieu alcalin - pH = 9,30

<u>Na apporté</u>	<u>Na solution</u>	<u>Na fixé</u>	<u>Sr + Mg solution</u>	<u>Différence %</u>
330	270	60	88	32
495	418	77	115	33
660	569	91	133	31,5

Ces essais ont été effectués plusieurs fois avec une très bonne reproductibilité, les résultats des dosages ne s'écartant pas de plus de 2 à 3 μe entre eux.

Il était intéressant de contrôler l'existence de ce phénomène avec une autre argile plus stable en milieu acide que la Vermiculite. On a utilisé la montmorillonite de Camp-Berteau sous forme Na, et comme cation échangeur, le nickel. Le pH de précipitation de Ni (OH)₂ étant de 7,2, on a effectué les échanges à pH 3,9 et pH 6,75.

Il est remarquable de noter qu'on observe une différence entre les bilans qui est exactement dans le même sens que précédemment, ainsi qu'en témoignent les résultats suivants:

1°/- Echange en milieu acide - pH = 3,90

<u>Ni apporté</u>	<u>Ni solution</u>	<u>Ni fixé</u>	<u>Na solution</u>
600	60,2	539,8	491
900	252	648	556
1200	515,9	684,1	626

2°/- Echange en milieu neutre - pH = 6,75

<u>Ni apporté</u>	<u>Ni solution</u>	<u>Ni fixé</u>	<u>Na solution</u>
600	23,8	576,2	418
900	159,1	740,9	543
1200	408,8	791,2	613

On constate qu'il existe une différence entre le nickel fixé et le sodium désorbé, même dans l'expérience à pH 3,9. Cette différence est à attribuer à l'échange d'ions aluminium extraits du réseau de l'argile par l'acidité du milieu. Les ions Al sont à ajouter au sodium passé en solution, ce qui tend à rétablir l'équilibre du bilan.

Etant donné que l'aluminisation de l'argile à pH 6,75 est extrêmement réduite, l'incrément à apporter aux cations désorbés en milieu neutre peut être considéré comme absolument négligeable, ce qui ne fait qu'accentuer le phénomène.

Interprétation.

Ainsi il semble établi que dans les échanges ioniques simples que nous avons étudiés, l'influence du pH se marque par l'impossibilité de considérer, d'une façon constante, les ions alcalinoterreux comme divalents.

On peut essayer de rendre compte quantitativement des écarts du bilan, en supposant que Mg et Sr existent en partie sous forme Mg^{++} et Sr^{++} et en partie sous forme $(Mg OH)^+$ et $(Sr OH)^+$. Dans ce cas, les

résultats numériques s'expriment en microéquivalents et l'on doit calculer le nombre exact de microéquivalents qui correspond à un poids donné de métal pris sous les deux formes M^{++} et MOH^+ .

Soient a et b les proportions respectives d'ions M^{++} et MOH^+ . Soit P le poids atomique du métal. Pour un poids p de métal M dosé, on aura, si p est exprimé en mg,

$$\frac{2a + b}{P} \cdot p \text{ milliéquivalents de M}$$

Cas de l'échange vermiculite $Na \longleftrightarrow Cl_2Sr$

Soient:

- x le pourcentage de Mg^{++}
- y le pourcentage de $Mg OH^+$
- p le poids de Mg exprimé en mg, et
- x' le pourcentage de Sr^{++}
- y' le pourcentage de $Sr OH^+$
- p' le poids de Sr exprimé en mg.

Soit enfin A, la quantité de sodium en solution exprimée en milliéquivalents.

Le bilan des charges s'écrit:

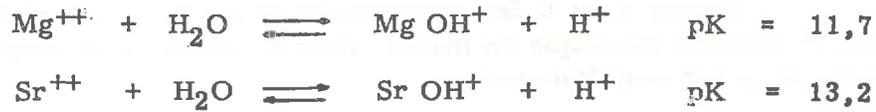
$$A + \frac{2x + y}{24,32} \cdot p = \frac{2x' + y'}{87} \cdot p' \quad (\text{VI, C, 1})$$

Pour déterminer x, y, x' et y', trois autres équations sont nécessaires. On a immédiatement:

$$x + y = 1 \quad (\text{VI, C, 2})$$

$$x' + y' = 1 \quad (\text{VI, C, 3})$$

La quatrième équation peut être fournie par les réactions d'équilibre donnant les constantes de dissociation des ions complexes MOH^+ . Ce sont respectivement:



On en tire:

$$\frac{(\text{Mg OH}^+) (\text{H}^+)}{(\text{Mg}^{++})} \cdot \frac{(\text{Sr}^{++})}{(\text{Sr OH}^+) (\text{H}^+)} = \frac{10^{-11,7}}{10^{-13,2}} = 10^{1,5} = 31,6$$

Il s'agit là de concentrations. Comme les quantités déterminées par l'expérience sont toutes prises pour un même volume, on peut finalement écrire:

$$\frac{y \quad x'}{x \quad y'} = 31,6 \quad (\text{VI, C, 4})$$

On a donc à résoudre le système:

$$\text{A} + \frac{2 \quad x \quad + \quad y}{24,32} \cdot p = \frac{2 \quad x' \quad + \quad y'}{87} \cdot p'$$

$$x + y = 1$$

$$x' + y' = 1$$

$$\frac{y \quad x'}{x \quad y'} = 31,6$$

On obtient, tous calculs faits, les résultats suivants:

Sr apporté	x	y	x'	y'
440	0,055	0,945	0,65	0,35
660	0,045	0,955	0,59	0,41
880	0,036	0,964	0,54	0,46

Il est donc ainsi possible théoriquement de calculer les fractions d'ions M^{++} et MOH^+ existant dans le système. Il subsiste cependant une certaine indétermination, car pour appliquer ces calculs en toute rigueur, il serait nécessaire de connaître la valeur exacte du pH dans la couche diffuse. Or, cette grandeur n'est pas accessible expérimentalement. En supposant même que les erreurs causées par les potentiels de jonction parasites à l'électrode au calomel soient négligeables, une mesure du pH dans la suspension ne fournit qu'un chiffre moyen qui ne permet pas d'apprécier la valeur exacte de l'activité des protons au voisinage immédiat de la particule.

Si l'on se reporte aux expériences d'adsorption négative, il est clair que pour expliquer, par l'hypothèse proposée, les valeurs anormales de la densité de charge, on doit considérer qu'un pourcentage très élevé d'ions alcalinoterreux est sous forme MOH^+ monovalente.

Les résultats précédents indiquent effectivement une teneur élevée en $MgOH^+$, mais ne donnent que des valeurs notablement plus basses pour $SrOH^+$ (colonne "y' "). Il n'est toutefois pas évident que l'on puisse tirer de ce désaccord un argument contre notre hypothèse; en effet, comme on l'a déjà signalé, on est dans l'ignorance complète de l'état ionique précis de la couche diffuse, et d'autre part, les expériences d'adsorption négative sont faites avec des argiles monoioniques qui sont toujours conservées dans un milieu bien défini de force ionique relativement élevée. L'état de saturation de l'argile est donc beaucoup plus homogène que dans les expériences d'échange ionique, et l'on peut penser que le pourcentage très élevé d'ions $MgOH^+$ trouvé ici, est à transposer aux ions Strontium qui sont les seuls à saturer la capacité d'échange.

Les différences entre y et y' sont dues en partie aux différences de pK des deux réactions d'équilibre. Tant qu'on n'a pas démontré un

comportement différencié de deux cations de la même série (et cette homogénéité de comportement est vérifiée par les expériences d'adsorption négative où il semble bien que l'on doive raisonner avec des charges électriques et non des espèces chimiques), il est fondé d'admettre qu'un état de saturation déterminé réalisé par deux ions voisins, se trouvera également réalisé avec un seul de ces ions, quand le second n'existe pas dans le milieu.

Il est donc tout à fait concevable de considérer qu'à un pH alcalin, avec une argile monoionique Sr ou Mg, la saturation des charges négatives fixes de l'argile soit effectivement réalisée par des cations complexes Sr OH^+ ou Mg OH^+ , ce qui explique les anomalies rencontrées.

D. - Interprétation énergétique.

Les interprétations des résultats expérimentaux n'ont porté jusqu'ici que sur les valeurs de la densité de charge électrique superficielle et du potentiel de surface.

La théorie utilisée permet d'évaluer également l'énergie libre de formation de la couche diffuse. Les résultats établis pour une suspension de particules ne comportant pas de surface interne sont assez facilement exploitables. Le problème devient plus compliqué lorsqu'on considère les espaces interfeuillet; dans ce cas en effet, on doit non seulement tenir compte de l'existence entre les plaques d'un potentiel de répulsion d'origine électrique, mais encore d'un potentiel d'attraction dû aux forces de LONDON - VAN DER WAALS. Ces dernières deviennent très importantes sur des distances égales à celles qui séparent deux faces cristallines consécutives.

Nous étudierons donc successivement les énergies libres des couches diffuses sans interaction, puis nous essayerons d'évaluer l'importance des forces existant dans les espaces interfeuillet, ce qui fournit des indications sur la stabilité du réseau cristallin de l'argile.

1°/- Energie libre des couches diffuses sans interaction.

Nous suivrons, dans ce domaine, la théorie proposée par l'école hollandaise, qui est très abondamment développée par VERWEY et OVERBEEK (57). Nous ne ferons que rappeler très rapidement les traits principaux des calculs.

Ils sont fondés essentiellement sur la prise en considération de l'énergie libre interfaciale, dont on peut relier la variation en fonction du potentiel chimique de l'un des composants du système, à l'excès de ce composant dans la phase superficielle. C'est l'équation générale d'adsorption de GIBBS.

Deux méthodes principales permettent de passer de l'équation de GIBBS, à l'expression de l'énergie libre en fonction du potentiel de surface et de la concentration ionique.

L'une d'elle consiste schématiquement à faire le bilan de deux termes, le premier rendant compte de l'accroissement d'énergie libre dû à l'augmentation du potentiel chimique de la phase solution superficielle lors de l'adsorption, le second étant un terme purement électrique traduisant la variation du potentiel et de la densité de charge électrique de la surface, au cours du même processus. Cette méthode très rigoureuse conduit à des calculs difficiles, les intégrations faisant intervenir à la fois charge et potentiel, qui se comportent comme des fonctions implicites.

L'autre méthode est analogue, dans ses principes, à la méthode de DEBYE et HÜCKEL pour les électrolytes forts, dans laquelle on évalue l'énergie nécessaire pour retirer les ions de leur atmosphère ionique par un processus réversible et isotherme. On imagine ainsi que la solution ionique est transformée graduellement en une solution de particules neutres, à même concentration. Alors que dans une solution tous les ions jouent un rôle symétrique dans la formation des atmosphères ioniques, on aura seulement à tenir compte, pour une couche diffuse, de la décharge d'une seule espèce d'ions. En outre, alors qu'en solution l'hypothèse de la dissociation totale est faite, on devra considérer, pour une couche diffuse, une charge totale due à des ions adsorbés, ce qui introduit lors du processus fictif de décharge, une énergie d'ordre chimique parallèle à l'énergie électrique. Ces précisions étant apportées, le calcul sera effectué en introduisant un paramètre affecté aux charges électriques, qui varie de 1 à 0 et qui mesure le degré de décharge.

On doit remarquer que les énergies libres ainsi calculées sont des quantités essentiellement négatives, puisque les distributions ioniques s'établissent spontanément quand parois et solutions sont mises en contact.

VERWEY et OVERBEEK donnent la valeur de l'énergie libre pour un électrolyte 1-1 :

$$G_s = -\frac{4kT}{\epsilon} \sqrt{\frac{DnkT}{\pi}} \left(\text{Ch} \frac{\epsilon \psi_0}{2kT} - 1 \right) \quad (D,1,1)$$

Nous avons pu calculer l'expression correspondante pour un électrolyte 1-2

On a

$$G_s = -\sqrt{\frac{DnkT}{4\pi}} \int_0^{\psi_0} \sqrt{e^{-\frac{2\epsilon\psi}{kT}} + 2e^{\frac{\epsilon\psi}{kT}} - 3} \cdot d\psi \quad (D,1,2)$$

soit, en posant $e^{\frac{\epsilon\psi}{kT}} = U$

$$G_s = -\frac{kT}{\epsilon} \sqrt{\frac{DnkT}{4\pi}} \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{\frac{1}{U^2} + 2U - 3} \frac{dU}{U} \quad (D,1,3)$$

Calcul de l'intégrale.

$$I = \int \sqrt{\frac{1}{U^2} + 2U - 3} \frac{dU}{U}$$

ou

$$I = \int \frac{U-1}{U^2} \sqrt{2U+1} \, dU \quad (D,1,4)$$

On pose $\sqrt{2U+1} = y$ Il vient

$$I = \int \left[1 - \frac{y^2+1}{(y^2-1)^2} \right] dy \quad (D,1,5)$$

qui se résoud simplement par la méthode des coefficients indéterminés.

On a

$$I = 2 \int dy \cdot \left[\int \frac{dy}{(y+1)^2} + \int \frac{dy}{(y-1)^2} \right] \quad (D.1.6)$$

d'où

$$I = \frac{2y^3}{y^2-1} \quad (D.1.7)$$

Finalement on obtient:

$$G_3 = -\frac{kT}{\epsilon} \sqrt{\frac{DnkT}{4\pi}} \left\{ \left[\left(2 + e^{-\frac{\epsilon\psi_0}{kT}} \right) \sqrt{2 e^{\frac{\epsilon\psi_0}{kT}} + 1} \right] - 3\sqrt{3} \right\} \quad (D.1.8)$$

L'application de ces formules aux données expérimentales conduit aux résultats suivants: (les énergies libres sont exprimées en calories par mole de cation adsorbé). (tableau n°10).

- TABLEAU N° 10 -

Cation	Concentration de la solution me/l	ψ_0 mv	G_3 cal/mole
Na	49	- 165	- 1465
Na	25	- 192	- 1865
K	46	- 169	- 1550
K	24,3	- 192	- 1845
Li	47,7	- 152	- 1100
Li	36,4	- 166	- 1300
Mg pH 7	49	- 86	- 1220
Mg pH 7	24,4	- 93	- 1130

Nous n'avons pas fait figurer dans ce tableau les résultats concernant les ions alcalinoterreux aux pH élevés. Si on les considère comme porteurs d'une seule charge positive, on retrouve les résultats concernant les ions alcalins.

Le tableau n°10 suscite plusieurs commentaires.

En premier lieu, on constate pour les cations alcalins que les énergies libres de formation de la couche diffuse, sont d'autant plus grandes en valeur absolue que la concentration en électrolyte de la solution à l'équilibre est faible. Ce résultat était prévisible. En effet, la totalité de la couche diffuse, doit nécessairement contenir statistiquement un nombre de charges positives constant (on fait abstraction de l'adsorption négative des anions, qu'on peut négliger dans ce raisonnement), qui est égal en valeur absolue au nombre de charges négatives portées par le colloïde. La charge totale de la couche diffuse étant constante, il est évident que le travail de concentration effectué lors du processus spontané d'établissement de la distribution ionique, sera d'autant plus élevé que la solution mise au contact de la particule sera moins riche en électrolyte. C'est, exprimée, sous une forme un peu spéciale, la loi générale de l'adsorption.

Ce résultat ne semble pas vérifié dans le cas du magnésium. On ne doit pas perdre de vue que la précision de ces estimations est relativement faible en elle-même, et qu'en outre, dans le cas des ions alcalinoterreux la distribution ionique s'effectue sur une distance très courte. Il n'est donc pas étonnant que le phénomène soit dans ce cas plus difficile à mettre en évidence.

En second lieu, on doit discuter de la valeur absolue des énergies libres calculées. Il existe, dans la littérature, relativement peu de références sur ce sujet. Deux méthodes ont été essentiellement utilisées pour étudier des problèmes analogues, l'une proposée par MARSHALL (85), l'autre par BLANCHET (86).

Les travaux de MARSHALL consistent en des mesures d'activité ionique, à l'aide de membranes sélectives d'argile. En utilisant le rapport de l'activité ainsi mesurée à la concentration totale de l'ion dans le système, l'auteur définit une "fraction active", et une "énergie libre de liaison" ΔF , du cation sur le colloïde. Les résultats exprimés sous forme de courbes $\Delta F = f$ (degré de neutralisation de l'argile), montrent l'existence d'un maximum. Eu égard aux conditions expérimentales, il est très probable, ainsi que nous avons pu le constater nous-même lors de mesures d'activités à l'aide de membranes de résines échangeuses

(87, 88) que les parties des courbes relatives aux faibles concentrations en cations, résultent de l'établissement d'un potentiel bilonique dû au proton et à l'ion étudié. L'interprétation des parties ascendantes des courbes est donc très délicate et complexe. Par contre, les parties descendantes de ces courbes, qui se situent au voisinage du point de saturation de la capacité d'échange de l'argile, correspondent à des systèmes analogues à ceux que nous avons étudiés. Le fait que les valeurs absolues de ΔF décroissent avec la concentration en cation, rejoint le premier point que nous avons discuté. Les valeurs numériques sont également en bon accord avec nos résultats, puisque la moyenne des ΔF de MARSHALL pour les cations alcalins oscille autour de - 1200 cal/mole. Les valeurs proposées par cet auteur pour les ΔF de cations alcalinoterreux sont en général plus élevées. Il est très possible que des difficultés de calcul interviennent dans ce cas, à la suite de l'existence d'ions du type $(MOH)^+$. Les résultats de MARSHALL relatifs aux fortes teneurs en cations (qui correspondent dans ses expériences à des systèmes à pH élevé), recalculés en tenant compte de la présence d'ions une fois positifs, conduisent à des valeurs notablement plus basses, voisines de celles que nous avons observées.

Les travaux de BLANCHET concernent l'étude de l'énergie de désorption d'ions alcalins. On retrouve également la variation de l'énergie libre en fonction de la concentration, et les valeurs numériques proposées sont aussi en très bon accord avec celles que nous avons pu déterminer.

2°/- Energie libre des couches diffuses se chevauchant.

Lors de l'étude des distributions ioniques, nous avons vu que la théorie peut être généralisée dans le cas du chevauchement de deux couches diffuses. Il en est de même pour les considérations énergétiques. A priori, l'existence de feuillets cristallins plats maintenus à des distances bien déterminées, fournit un très bon modèle pour cette étude.

Nous avons remarqué cependant pour les courbes de distribution que l'équidistance réticulaire était trop faible pour permettre de calculer des concentrations ioniques qui aient un sens physique.

La même objection peut évidemment être faite quand on passe à la détermination des énergies mises en jeu. On peut cependant essayer d'évaluer ces énergies. En effet, la distance qui sépare deux faces consécutives oblige à tenir compte entre les feuillets de forces attractives de VAN DER WAALS. Or, ces forces attractives sont nécessairement contre-

balancées par des forces répulsives, ce qui entraîne la stabilité du réseau cristallin.

L'énergie de répulsion peut se concevoir comme le résultat de l'encombrement en ions et molécules d'eau. L'existence de liaisons hydrogène ne peut être écartée. Il est possible qu'une évaluation très précise de ces paramètres montre qu'ils suffisent à eux seuls pour équilibrer des forces d'attraction. Nous ne discuterons pas de ce point en détail, étant donné les incertitudes qui subsistent quant à l'état d'hydratation des ions interfeuillet, et l'état des molécules d'eau qui sont conçues par certains, comme une couche à structure paracristalline du type glace orientée sur le réseau silicaté à la suite de phénomènes d'épitaxie.

Il est cependant séduisant de rechercher aussi l'origine de l'énergie de répulsion dans un processus coulombien. Il semble légitime de proposer au titre d'une approximation, le calcul d'un potentiel de répulsion entre deux plaques chargées, à travers un milieu complexe où l'on peut définir une variation du potentiel électrique.

Les énergies de répulsion seront évaluées selon VERWEY et OVERBEEK. Le calcul de l'attraction de VAN DER WAALS est conduit, en intégrant dans l'espace, l'énergie élémentaire d'attraction entre un atome ponctuel d'un feuillet et un élément de volume infinitésimal du feuillet voisin. On voit donc toute l'approximation qui s'attache à ces calculs, mais on peut constater aussi qu'ils restent en quelque sorte comparables entre eux par les hypothèses initialement faites (taille ponctuelle des ions en particulier). C'est d'ailleurs une des raisons qui semblent nous autoriser à expliciter numériquement les calculs théoriques.

Soit $2G$ l'énergie libre par unité de surface de deux couches diffuses se chevauchant. Les calculs pour un électrolyte 1 - 1 conduisent à l'expression suivante:

$$G = \frac{2nkT}{\chi} \left\{ \frac{\chi_d}{2} \left[3e^{-\frac{U}{2}} - e^{-U} \right] + 2 \sqrt{2ChZ - 2ChU} - 4e^{-\frac{U}{2}} \left[E\left(e^{-\frac{U}{2}}, \frac{\pi}{2}\right) - E\left(e^{-\frac{U}{2}}, \arcsin e^{-\frac{Z-U}{2}}\right) \right] \right\} \quad (D, 2, 1)$$

avec

$$Z = \frac{\varepsilon \psi_0}{kT} \quad U = \frac{\varepsilon \psi_d}{kT}$$

$$\chi^2 = \frac{8\pi n \varepsilon^2}{D kT}$$

$$E(k, \varphi) = \int_0^\varphi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \alpha} \, d\alpha \quad \text{intégrale elliptique de 2^e espèce}$$

Lorsque dans l'expression précédente χd croît indéfiniment, on obtient une valeur limite:

$$G_{d \rightarrow \infty} = - \frac{2 n k T}{\chi b} \left(4 \operatorname{Ch} \frac{Z}{2} - 4 \right) \quad (D, 2, 2)$$

qui n'est autre que l'expression déjà proposée pour l'énergie libre d'une couche diffuse sans interaction.

L'énergie potentielle répulsive se définit comme la quantité de travail à fournir pour rapprocher les plaques d'une distance infiniment grande à une distance égale à $2d$. Si G_s et G_∞ sont les énergies libres de 1 cm^2 d'interface, à l'état initial et à l'état final du processus de rapprochement, il est clair que le potentiel de répulsion V_R de deux plaques est égal à :

$$V_R = 2 (G_s - G_\infty) \quad (D, 2, 3)$$

Nous limiterons également à dessein les considérations théoriques concernant les potentiels d'attraction de VAN DER WAALS. On rappellera simplement qu'ils sont de la forme:

$$V = \lambda \cdot d^{-6} \quad (D, 2, 4)$$

expression dans laquelle le paramètre λ peut être considéré, d'après SLATER et KIRKWOOD (89), comme une fonction de la polarisabilité atomique et du nombre d'électrons contenus dans la couche périphérique.

L'évaluation de l'énergie d'attraction de VAN DER WAALS entre deux particules voisines, est, en toute rigueur, une opération très compliquée, puisqu'on doit en principe effectuer la somme des potentiels d'attraction pour toutes les paires d'atomes formées par deux atomes appartenant à chaque particule. Ce calcul a été simplifié par DE BOER (90) et HAMAKER (91) notamment, qui ont remplacé la sommation par une intégration. HAMAKER a introduit dans les calculs la quantité:

$$A = \pi^2 q^2 \lambda$$

dans laquelle q est le nombre d'atomes contenus dans l'unité de volume de la particule.

Dans ces conditions, l'intégration se fait assez facilement et conduit au résultat suivant:

$$V_A = - \frac{A}{48 \pi} \left[\frac{1}{d^2} + \frac{1}{(d+\delta)^2} - \frac{2}{\left(d+\frac{\delta}{2}\right)^2} \right] \quad (D, 2, 6)$$

où δ est l'épaisseur des particules et d la demi-distance qui les sépare

On peut ainsi en faisant l'hypothèse que seuls les potentiels V_R et V_A , que l'on vient de définir, interviennent dans les calculs, déterminer la valeur du potentiel d'attraction-répulsion résultant, $V_R + V_A$, en fonction de l'écartement des deux plaques.

Les considérations théoriques concernant la somme algébrique $V_R + V_A$, ont été très longuement discutées par VERWEY et OVERBEEK puisqu'elles définissent la stabilité des suspensions colloïdales vis à vis de la floculation. Différentes formes de la courbe $V_R + V_A = f(d)$ peuvent être rencontrées. La plus intéressante pour nous, est celle qui comporte un maximum; en effet, la force qui résulte de l'action conjointe du potentiel de répulsion V_R et du potentiel d'attraction V_A , est mathématiquement représentée par la dérivée

$$\frac{d(V_R + V_A)}{d(d)}$$

A la distance dm , cette force s'annule, et le système peut être considéré comme à l'équilibre.

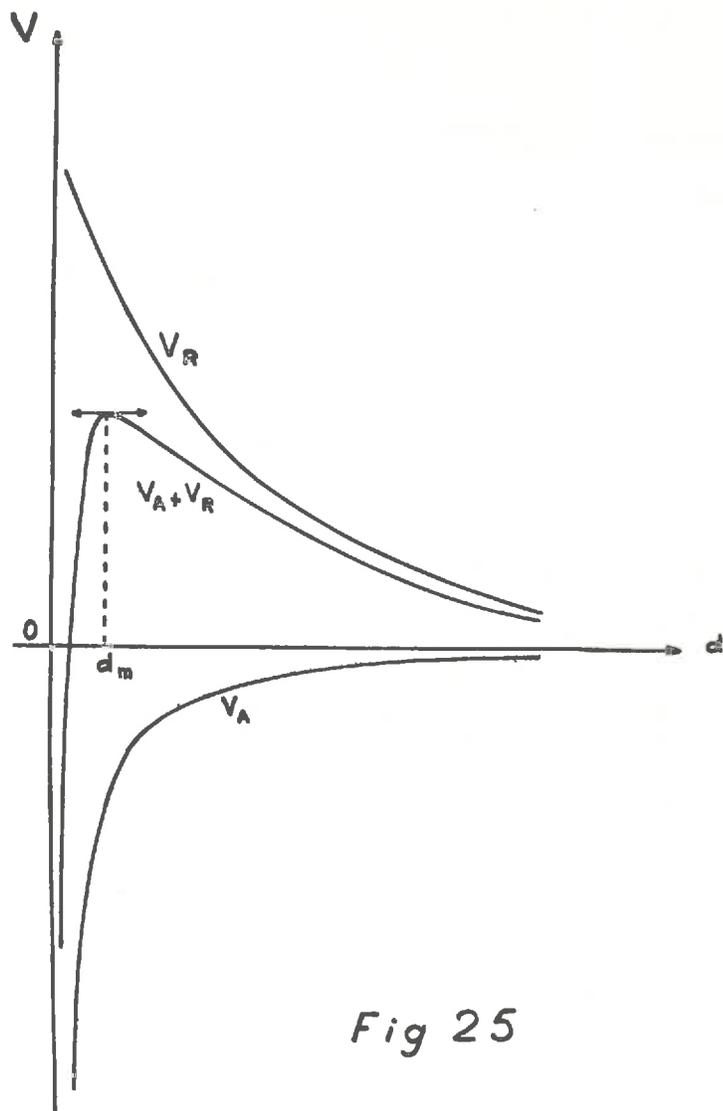


Fig 25

On illustrera ces données avec l'exemple du système Cl Na, 49 me/l. (On rappelle que l'on a dans ce cas $\psi_0 = 165$ mv et $\sigma = 7,26 \cdot 10^6$ C G S). On a choisi pour la constante d'HAMAKER, A, une valeur très communément admise, égale à $2 \cdot 10^{-12}$.

Des calculs assez laborieux conduisent aux résultats suivants:

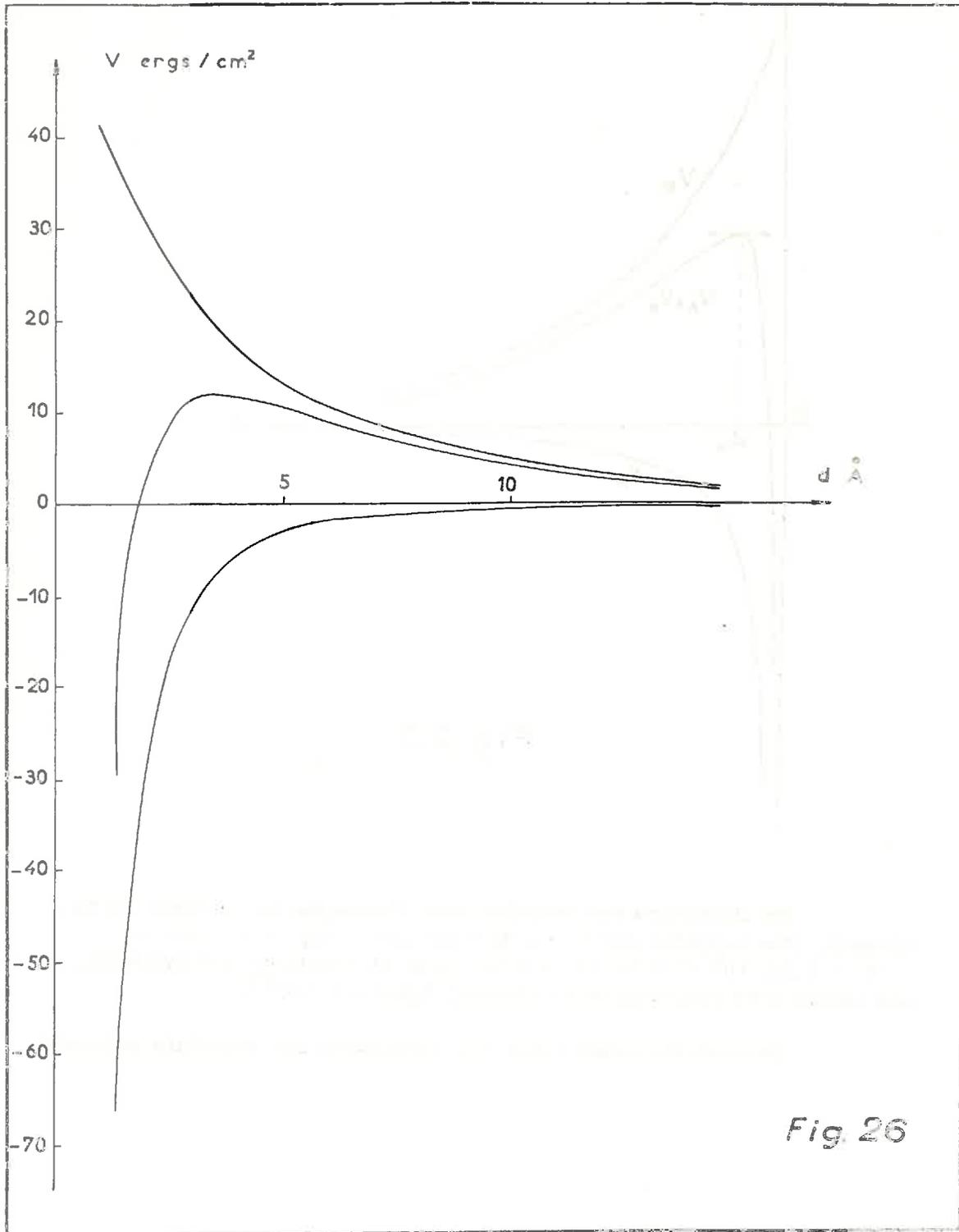


Fig. 26

- TABLEAU N°11 -

d Å	V_R ergs/cm ²	V_A ergs/cm ²	$(V_R + V_A)$ ergs/cm ²
1,35	36,6	- 66,2	- 29,6
2,16	28,5	- 23,5	5,0
3,13	21,5	- 9,8	11,7
4,20	16,0	- 4,8	11,2
5,56	11,6	- 1,7	9,9
7,17	8,1	- 1,1	7
9,15	5,8	- 0,6	5,2
11,60	3,5	- 0,3	3,2
14,52	2,1	- 0,1	2

Ces valeurs sont représentées graphiquement sur la figure n°26. On constate que la courbe $V_R + V_A = f(d)$ présente un maximum pour $d_m = 3,1$ Å, ce qui correspond à un écartement des feuillets de 6,2 Å.

Il est remarquable de souligner l'excellente concordance de cette valeur avec celle qui peut être déduite des déterminations cristallographiques aux rayons X, où l'équidistance réticulaire est de 15 Å pour des feuillets dont l'épaisseur est de 9 Å, soit une distance interfeuille de 6 Å.

Il est clair qu'un tel calcul ne saurait être présenté comme absolu. Nous avons longuement souligné dès le départ les hypothèses nécessaires. Il est cependant très intéressant de constater qu'à l'intérieur de ce cadre d'hypothèses, l'ordre de grandeur des paramètres à déterminer est très bien respecté.

Il semble une fois de plus que la théorie de la couche diffuse, appliquée au modèle que nous avons étudié, est parfaitement capable de rendre compte d'un très grand nombre de phénomènes observés.

E. - Calcul des surfaces d'après la densité de charge superficielle.

On dispose lors de l'étude du colloïde, de deux grandeurs qui sont respectivement la capacité d'échange pour les cations (notée C. E.) et la densité de charge superficielle, σ . Ces deux grandeurs peuvent être aisément exprimées en un système d'unités cohérent, la transformation des équivalents-gramme en unités électrostatiques étant immédiate.

Il est clair dans ce cas que le rapport de la capacité d'échange à la densité de charge, a les dimensions d'une surface spécifique:

$$\frac{C.E.}{\sigma} = \frac{U.E.S.}{g} \times \frac{cm^2}{U.E.S.} \equiv S_0$$

Cette méthode d'évaluation de la surface spécifique a été utilisée par différents auteurs, dont SCHOFIELD (92) et LAUDELOUT (79) récemment. Il semble, dans un certain nombre de cas, que l'on ait été tenté d'en pousser l'interprétation trop loin. SCHOFIELD, en particulier, a pensé, à la suite de ses résultats expérimentaux, que la montmorillonite utilisée dans ses essais était à l'état monofeuillet. LAUDELOUT, également dans le cas de la montmorillonite, a mis en évidence une variation apparente - assez inexplicable - de la surface ainsi calculée.

Ces résultats, et les commentaires qu'ils ont pu susciter, semblent autoriser une discussion du principe du calcul lui-même.

La capacité d'échange dont on tient compte dans les calculs, est la capacité d'échange totale, équivalente à la totalité des charges négatives fixes du colloïde, réparties sur les surfaces externes et internes. Il est évident que si l'on obtient, par un moyen approprié, la valeur vraie de la densité de charge superficielle, le rapport $\frac{C.E.}{\sigma}$ fournit nécessairement la surface spécifique totale.

Il est néanmoins impossible d'en conclure systématiquement que le phénomène mis à profit pour mesurer σ s'établit sur la surface totale.

Si l'on se place dans le cas spécial d'une argile sans surface interne, comme une kaolinite, il n'y a pas d'ambiguïté. Les couches diffuses qui s'établissent autour des particules sont toutes, en principe, des couches diffuses sans interaction (pourvu que le titre en argile des suspensions ne soit pas trop élevé); dans ce cas, les σ calculées correspondent bien à la surface totale.

Si l'on considère le cas général d'une argile à surface interne, on ne calculera, avec les équations des couches diffuses sans interaction, une densité de charge vraie, que si les phénomènes relatifs aux couches diffuses se chevauchant sont négligeables. C'est ce qui se passe dans nos expériences avec la vermiculite, où l'équidistance réticulaire constante de 15 Å, nous permet de négliger, ainsi qu'on l'a vu, les adsorptions négatives de Cl^- dues aux charges interfeuillet. Dans ce cas, on doit considérer que la détermination de σ est, en même temps qu'une approximation une sorte d'artifice. Le rapport $\frac{C.E}{\sigma}$ sera encore égal à la surface spécifique totale, mais on n'aura aucunement le droit de faire intervenir, dans le phénomène expérimental mesuré, les surfaces internes.

Si, au contraire, le colloïde est constitué par une phyllite gonflante, comme c'est le cas dans les expériences de LAUDELOUT, on doit tenir compte de l'écartement éventuel des feuillet en suspension. Ce dernier a lieu pour des concentrations salines faibles, et les calculs fondés sur l'hypothèse des couches diffuses sans interaction, doivent être remplacés par des calculs complexes où interviennent des couches diffuses sans chevauchement pour les surfaces externes, et des couches diffuses qui se chevauchent pour les surfaces internes.

Les expériences de LAUDELOUT sont particulièrement concluantes à ce propos. Avec une kaolinite, cet auteur ne constate pas de variation systématique de la surface spécifique calculée, avec la concentration saline du liquide à l'équilibre. Les valeurs obtenues sont en excellent accord avec la surface B. E. T.

Il en est tout autrement avec une montmorillonite; les densités de charge ayant été calculées selon le schéma simple des couches diffuses sans interaction. Les résultats sont les suivants:

Concentration du liquide à l'équilibre		σ	S_o
Na Cl	me/l	$e/m \mu^2$	m^2/g
-----		-----	-----
	1	1,6	380
	10	1,5	410
	100	0,8	750

Il est particulièrement difficile de donner de ces chiffres une interprétation physique. Nous avons fait l'hypothèse que l'on pouvait déterminer une adsorption négative aussi bien pour les surfaces externes que pour les surfaces internes; nous avons admis, en outre, que ces deux quantités étaient additives.

Si l'on note:

A_{exp} - l'adsorption négative expérimentale

A_o - l'adsorption négative due aux surfaces externes

A_i - l'adsorption négative due aux surfaces internes

S_o - la surface externe

S_i - la surface interne

on écrit :

$$A_{exp} = A_o \cdot \frac{S_o}{S_o + S_i} + A_i \cdot \frac{S_i}{S_o + S_i}$$

Dans ces conditions on a déterminé pour chaque concentration en Cl Na, les valeurs de A_i pour différents espacements des feuillets, et la valeur de A_o . On peut ainsi évaluer l'écartement qui donne une valeur de A_i égale à la différence $A_{exp} - A_o$.

On obtient les résultats suivants:

C_0 me/l	Ecartement entre 2 feuillets, Å
-----	-----
1	150
10	60
100	- terme A_i négligeable.

Les deux valeurs obtenues, 150 Å et 60 Å , semblent très plausibles, en dépit du peu d'informations dont on dispose sur les espacements de la montmorillonite en suspension. Le calcul n'est sans doute qu'une approximation, mais il permet de rendre compte du phénomène.

Dans nos expériences les dernières objections signalées tombent, pour les raisons que l'on a rappelées plus haut. On peut alors calculer les surfaces totales suivantes:

Cation	C_0 me/l	S_0 m^2/g
-----	-----	-----
Na	49	373
Na	25	300
K	46	358
K	24,3	311
Li	47,7	498
Li	36,4	422
Mg pH 7	49	447
Mg pH 7	24,4	384

Ces valeurs sont en général plus faibles que celles qui sont déterminées par les méthodes de mesure de surface des poudres. Les variations observées sont la conséquence directe des variations de σ ; ce

problème qui semble lié à la concentration ionique des solutions à l'équilibre, a déjà été discuté au paragraphe VI.

En conclusion, il apparaît que le calcul de la surface spécifique d'une argile à surface interne est une opération délicate, qui requiert une somme importante de connaissances concernant le minéral lui-même en particulier les caractéristiques de gonflement et la valeur des surfaces. Même dans les cas les plus favorables, on ne doit pas s'attendre à une très bonne précision, l'erreur résultante étant élevée de par le nombre des déterminations intermédiaires. Il semble nécessaire d'exploiter ce mode de calcul avec la plus grande prudence.

CONCLUSION GENERALE.

La première partie de l'exposé était consacrée à la détermination de quelques caractéristiques de l'argile. La seconde partie est introduite en rappelant l'établissement de l'équation de MAXWELL-BOLTZMANN; on supposera, par la suite, n'avoir que des systèmes dont le comportement est thermodynamiquement idéal. Les calculs qui les concernent sont soit rappelés pour les traitements classiques, soit présentés en détail pour le cas spécial des électrolytes mono-divalents. Une méthode expérimentale directement reliée à la théorie est appliquée. C'est la mesure de l'adsorption négative des anions, qui permet à elle seule d'accéder aux valeurs du potentiel et de la densité de charge de surface.

Les résultats bruts des mesures d'adsorption négative montrent en premier lieu, que le phénomène existe d'une façon continue dans les systèmes que l'on a étudiés. Ce seul fait expérimental apporte confirmation à notre hypothèse de travail, à savoir l'existence d'effets intéressant la distribution des ions sous l'action du potentiel électrique des particules.

Des difficultés d'interprétation surgissent néanmoins dès que certains facteurs de l'équilibre solution-suspension sont modifiés; c'est le cas des concentrations en ions et en colloïde, dont les variations entraînent une variation parallèle de grandeurs comme le potentiel et la densité de charge de surface.

Ces effets sont prévisibles par la théorie, au moins qualitativement. Ils sont donc susceptibles d'une interprétation que l'on peut envisager de rendre quantitative dans les cas où les relations ne font pas in-

tervenir un trop grand nombre de paramètres. Toutefois, la définition des conditions de référence, pour lesquelles les corrections deviennent négligeables, n'est pas simple. Il faut avoir à la fois un système peu concentré en argile et relativement concentré en sel, pour éviter le chevauchement des couches diffuses. La seconde condition est évidemment peu favorable, puisqu'on s'éloigne alors du cas idéal où les concentrations sont assimilables aux activités. On voit donc que, sous des aspects assez simples, la détermination de Ψ_0 et σ par la mesure de l'adsorption négative peut être assez délicate. En particulier, il semble inévitable, pour obtenir des résultats absolus, d'effectuer toujours des séries de mesures où les facteurs varient d'une façon rigoureusement contrôlée.

Un point particulier des recherches mérite quelques commentaires. C'est celui qui concerne les ions alcalinoterreux. Leur comportement singulier nous suggéra un certain nombre d'hypothèses, parmi lesquelles seule la formation d'ions complexes $(M O H)^+$ fut finalement retenue. Cette hypothèse qui a le mérite de rendre compte non seulement de plusieurs types d'expériences que nous avons pu faire, mais encore de résultats obtenus par d'autres chercheurs, n'a pour nous qu'une valeur explicative. Elle ne fait état en effet que d'un schéma relativement grossier, dans lequel les équilibres ioniques entre cation et hydroxyle sont ramenés à leur forme la plus simple. Elle semble cependant pouvoir être maintenue.

On ne peut éviter dans ce dernier chapitre, de revenir sur ce qui peut paraître, l'objection la plus grave à faire à l'interprétation des mesures. On a raisonné sans cesse sur des couches diffuses qui ne représentent en fait, au point de vue pratique, que des volumes assez réduits de solution. Les calculs qui s'y rapportent sont simplifiés grâce à l'adoption de l'hypothèse des ions ponctuels, mais ni le rôle, ni la présence des molécules de solvant ne sont évoqués à quelque moment que ce soit. Or les volumes réactionnels intéressés par la théorie sont à l'échelle des dimensions moléculaires.

C'est là la difficulté essentielle inhérente à la théorie de GOUY, qui a incité certains chercheurs à s'en écarter. Doit-on systématiquement considérer qu'une telle objection de principe est propre à faire abandonner cette théorie ? Il ne nous appartient pas d'en discuter sur le plan général. Dans le domaine de nos expériences il apparaît, qu'en dépit de toutes les incertitudes et les imperfections connues dès le départ, on obtienne non seulement des résultats simples dans les cas simples, mais encore des termes correctifs et des résultats plus élaborés, dans le cas où des calculs compliqués prennent une part très importante.

Ceci est sans doute à rattacher au fait que les mesures les plus fines que nous pouvons faire, ne sont que des mesures globales, intéressant la totalité d'une phase et non un volume restreint où les conditions locales sont déterminantes.

Ainsi dans la mesure où l'on ne cherche pas à établir des schémas descriptifs de la réalité physique trop détaillés, l'expérience peut être facilement intégrée dans le cadre de la théorie. C'est le cas par exemple des distributions ioniques, où les grandeurs qui nous sont expérimentalement accessibles ne dépendent peut être que modérément de l'état de la première couche adsorbée - dans la mesure où l'on peut la définir.

Nous n'avons pas actuellement de moyens d'investigation suffisamment fins pour différencier la couche diffuse en plusieurs régions. Nous n'avons pas non plus de données théoriques assez solides pour en établir un schéma certain à priori.

Ces raisons ont guidé notre décision de croire utile de chercher à exploiter à fond une théorie que nous savons imparfaite, mais qui permet d'expliquer cependant un certain nombre de résultats expérimentaux. Il semble que dans certains cas, au moins, nos efforts dans ce sens ont porté leur fruit. Même si l'on devait par la suite réviser telle ou telle attitude de notre position actuelle, le présent travail aurait eu au moins le mérite de mettre en évidence certains problèmes et de nous inciter à les étudier sur des bases théoriques et expérimentales nouvelles.

BIBLIOGRAPHIE.

1. - LOPEZ GONZALEZ (J. D.) - CANO RUIZ (J.) - in *Clays and Clay Minerals*, 399-405, Pergamon Press, New-York, 1959.
2. - CHAUSSIDON (J.) - VILAIN (M.) - Résultats non encore publiés.
3. - WALKER (G. F.) - dans Brindley G. W. *X ray identification and crystal structures of Clay Minerals*, VII, 199-223, Mineral. Soc. London 1951.
4. - NUTTING (P. G.) - U. S. geol. survey Profess. Paper 197 E. 197-216 1943 - cité dans Grim R. E., *Clay Mineralogy*, Mc Graw Hill New-York, 1953.
5. - PAULING (L.) - *Proc. Natl. Ac. Sci. U.S.* 16, 123-129, 1930.
6. - KAZANTZEER (V. P.) - *Mem. Soc. russe Mineral. Serie 2*, 63, 464-480, 1934.
7. - GRUNER (J. W.) - *Am. Miner.*, 19, 557-574, 1934.
8. - HENDRICKS (S. B.) - JEFFERSON (M. E.) - *Am. Miner.* 23, 851-862, 1938.
9. - BARSHAD (I.) - *Soil Sc.* 61, 423-442, 1946.
10. - BARSHAD (I.) - *Am. Miner.* 33, 655-678, 1948.
11. - BARSHAD (I.) - *Am. Miner.* 34, 675-684, 1949.
12. - BARSHAD (I.) - *Am. Miner.* 35, 225-238, 1950.
13. - BARSHAD (I.) - *Soil Sc.* 77, 463-472, 1954.
14. - Mc. EWAN (D. M. C.) - *Verres et silicates ind.* 13, 41-46, 1948.
15. - WALKER (G. F.) - *Mineral. Mag.* 28, 693-703, 1949.
16. - WALKER (G. F.) - MILNE (A.) - *Trans. 4 th. Int. Congress Soil Sc.* 2, 62-67, Amsterdam 1950.

17. - MATHIESON (A. Mc. L.) - WALKER (G. F.) - Am. Miner. 39, 231-255, 1954.
18. - CAILLERE (S.) - HENIN (S.) - Bull. Groupt. Français des Argiles, 10, 61-70, 1958
19. - FRIPIAT (J. J.) - Bull. Groupt. Français des Argiles, 23-47, 1957.
20. - BRUNAUER (S.) - The adsorption of gas and vapours. I Physical adsorption Oxford, Univ. Press. London, 1951.
21. - BRUNAUER (S.) - EMMET (P. H.) - TELLER (Ed.) - J. Am. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
22. - BARR (W. E.) - ANHORN (V. J.) - Scientific and Industrial glass Blowing and Laboratories Techniques - Instr. Publ. Co. Pittsburgh 1949.
23. - BROOKS (C. S.) - Soil Sc. 79, 331-347, 1955.
24. - PRETTRE (M.) - J. Chimie Physique, 47, 99-102, 1950.
25. - ESCARD (J.) - J. Chimie Physique, 47, 113-117, 1950.
26. - ESCARD (J.) - Trans. 4 th. Int. C_ongress Soil Sci., 11, 71-72, Amsterdam 1950.
27. - HENDRICKS (S. B.) - ALEXANDER (L. T.) - Soil Sc. Soc. Am. Proc. 5, 95-99, 1941.
28. - NELSON (R. A.) - HENDRICKS (S. B.) - Soil Sc., 56, 285-296, 1943.
29. - BRADLEY (W. F.) - J. Am. Chem. Soc., 67, n°6, 5-12, 1945.
30. - Mc. EWAN (D. M. C.) - Trans. Farad. Soc., 44, 349-367, 1948.
31. - DYAL (R. S.) - HENDRICKS (S. B.) - Soil Sc. 69, 421-432, 1950.
32. - WALKER (G. F.) - Nature 166, 695-697, 1950.
33. - BARSHAD (I.) - Soil Sc. Soc. Am. Proc., 16, 176-182, 1952.
34. - BOWER (C. A.) - GSCHWEND (F. B.) - Soil Sc. Soc. Am. Proc. 16, 342-345, 1952.

35. - MEHRA (O. P.) - JACKSON (M. L.) - Soil Sc. Soc. Am. Proc., 23, 351-354, 1959.
36. - MARTIN (R. T.) - Soil Sc. Soc. Am. Proc., 19, 160-164, 1955.
37. - BRADLEY (W. F.) - ROWLAND (R. A.) - WEISS (E. J.) - WEAVER (C. E.) - Clays and Clay Minerals. Natl. Acad. Sc. Natl. Res. Council Pub. 566, 348-355, 1958.
38. - DIAMOND(S.) - KINTER (E. B.) - Clays and Clay Minerals. Natl. Acad. Sc. Natl. Res. Council Pub., 566. 334-347, 1958.
39. - SOR (K.) - KEMPER (W. D.) - Soil Sc. Soc. Am. Proc. 23, 105-110, 1959.
40. - GIBBS (J. W.) - Equilibre des systèmes chimiques - Gauthier-Villars, Paris, 1889.
41. - LEWIS (G. N.) - RANDALL (M.) - Thermodynamics - Mc Graw Hill New-York, 1923.
42. - EMSCHWILLER (G.) - Chimie physique - Presses Universitaires de France, Paris, 1951.
43. - HARNED (H. S.) - OWEN (B. B.) - The physical chemistry of electrolyte solutions - Reinhold - New-York, 1950.
44. - COHN (E. J.) - EDSALL (J. T.) - Proteins, aminoacids and peptides as ions and dipolar ions - Reinhold - New-York, 1943.
45. - HELMHOLTZ (H.) - Ann. des Phys. und Chem., 7, 337, 1879.
46. - PERRIN (J.) - J. Chim. Phys., 2, 601, 1904.
47. - PERRIN (J.) - J. Chim. Phys., 3, 50, 1905.
48. - GOUY (G.) - J. de Phys. 9, (4ème série), 457, 1910.
49. - CHAPMAN (D. L.) - Phil. Mag. 25 (6th series), 475, 1913.
50. - STERN (O.) - Z. fur Elektrochemie, 30, 509, 1924.

51. - BIKERMAN (J. J.) - Phil. Mag. 32 (7th series), 384, 1942.
52. - SCHOFIELD (R. K.) - Trans. Farad. Soc. 42 B, 219, 1946.
53. - SCHOFIELD (R. K.) - Proc. 11th Intern. Congr. pure and applied chem., 3, 257, 1947.
54. - SCHOFIELD (R. K.) - TALIBUDDIN (O.) - Disc. Farad. Soc. 3, 51, 1948.
55. - SCHOFIELD (R. K.) - Trans. Brit. Ceram. Soc., 209, 1948.
56. - KRUYT (H. R.) - Colloid Science, vol. I, Irreversible systems. Elsevier, Amsterdam, 1952.
57. - VERWEY (E. J. W.) - OVERBEEK (J. Th.) - Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948.
58. - OVERBEEK (J. Th.) - in Progress in biophysics and biophysical chemistry, 6, 57, 1956.
59. - OVERBEEK (J. Th.) - J. Coll. Sc. 8, 593, 1953.
60. - OVERBEEK (J. Th.) - LIJKLEMA (J.) - in Electrophoresis - Ac. Press., New-York, 1959.
61. - GRAHAME (D. C.) - Chem. Rev., 41, 441, 1947.
62. - GRAHAME (D. C.) - J. Chem. Phys., 21, 1054, 1953.
63. - LOEB (A. L.) - Ph. D. Thesis Harvard University, 1949.
64. - LOEB (A. L.) - J. Coll. Sc. 6, 75, 1951.
65. - BOLT (G. H.) - PEECH (M.) - Soil Sc. Soc. Am. Proc. 17, 210, 1953.
66. - BOLT (G. H.) - Ph. D. Thesis Cornell University, 1954.
67. - BOLT (G. H.) - Soil Sc., 79, 267, 1955.
68. - BOLT (G. H.) - J. Cell. Sc., 10, 206, 1955.

69. - LAGERWERFF (J. V.) - BOLT (G. H.) - Soil Sc. , 87, 217, 1959.
70. - VAN OLPHEN (H.) - in Clays and clay minerals, Natl. Acad. Sc. Natl. Res. Counc. Pub. 327, 418, 1954.
71. - VAN OLPHEN (H.) - in Clays and clay minerals, Natl. Acad. Sc. Natl. Res. Counc. Pub. 456, 204, 1956.
72. - VAN OLPHEN (H.) - in Clays and clay minerals, Pergamon, New-York, 1959.
73. - JAHNKE (E) - EMDE (F) - Tables de fonctions, Teubner, Leipzig, 1933.
74. - DELTHEIL (R.) - Compléments de Mathématiques Générales - II Calcul intégral - Fonctions d'une variable complexe - Baillière, Paris, 1954.
75. - Mc INNES (D. A.) - JONES (P. T.) - J. Am. Chem. Soc. 48, 2831 1926.
76. - Mc INNES (D. A.) - DOLE (M.) - J. Am. Chem. Soc. 51, 1119, 1928.
77. - BATES (R. G.) - Electrometric, pH determination - Wiley - New-York, 1954.
78. - KLAARENBECK (F. W.) - Thèse Utrecht 1946.
79. - LAUDELOUT (H.) - Bulletin du Groupe Français des Argiles - IX, 61, 1957.
80. - CHAUSSIDON (J.) - Bulletin du Groupe Français des Argiles - X, 36, 1958.
81. - WIEGNER (G.) - Trans. of the 3rd Intern. Congr. of Soil Sc. - 3, 5, 1936.
82. - MUKHERJEE (J. N.) - MITRA (R. P.) - MITRA (D. K.) - J. Phys. Chem. , 47, 543-549, 1943.
83. - MITRA (R. P.) - BAGCHI (S. N.) - RAY (S. P.) - J. Phys. Chem. 47, 549-553, 1943.

84. - GLAESER (R.) - C.R. Ac. Sc. , 222, 1179-1181, 1946.
85. - MARSHALL (C. E.) - Clays and clay minerals - Natl. Ac. Sci. Natl. Res. Council, Pub. 327, 364-384, 1954.
86. - BLANCHET (R.) - Ann. Agro., Série A, n°1, 5-52, 1959.
87. - CHAUSSIDON (J.) - C.R. Ac. Sc. , 244, 2798-2800, 1957.
88. - CHAUSSIDON (J.) - C.R. Ac. Sc. , 245, 305-307, 1957.
89. - SLATER (J. C.) - KIRKWOOD (J. G.) - Phys. Rev. 37, 682, 1931.
90. - DE BOER (J. H.) - Trans. Farad. Soc. 32, 21, 1936.
91. - HAMAKER (H. C.) - Rec. Trav. Chim. , 56, 727, 1937.
92. - SCHOFIELD (R. K.) - Nature, 160, 408, 1947.

DEUXIÈME THÈSE

Gr. 1110

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

LA SPECTROPHOTOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 Mars 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.