

Composition de Physique

Quelques aspects de l'interaction coulombienne

I. Suspension colloïdale et distribution de Maxwell-Boltzmann

1. n est la densité volumique de particules, il vient $P_c = n k_B T$.
2. L'équation de la statique des fluides est $\vec{\text{grad}} P = \rho \vec{g}$, où la pression totale est la somme des pressions partielles du fluide P_f et des colloïdes P_c , et la masse volumique ρ est donnée par

$$\rho = \rho_{or} nv + \rho_f(1 - nv) = \rho_f + nv\Delta\rho,$$

d'où

$$\vec{\text{grad}}(P_f + P_c) = \rho_f \vec{g} + nv\vec{g}\Delta\rho.$$

On projette cette relation vectorielle sur l'axe Oz , et on remplace la pression partielle P_c par son expression donnée à la question 1. :

$$\frac{dP_f}{dz} + k_B T \frac{dn}{dz} + \rho_f g + nv g \Delta\rho = 0. \quad (1)$$

3. Le fluide vérifie l'équation de la statique des fluides indépendante de la présence des colloïdes, soit $\frac{dP_f}{dz} + \rho_f g = 0$.

Il vient donc $k_B T \frac{dn}{dz} + nv g \Delta\rho = 0$.

4. La solution de l'équation précédente est $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{vg\Delta\rho}{k_B T} z\right)$.

La longueur caractéristique est donnée par $L = \frac{k_B T}{vg\Delta\rho} = 4,41 \times 10^{-5} \text{ m}$.

5. La distribution de MAXWELL-BOLTZMANN contient le terme $\exp(-E_p/k_B T)$ où $E_p = \Delta\rho v g z$ est la somme de l'énergie potentielle de pesanteur et de la poussée d'Archimède d'un colloïde dans le fluide, autrement dit l'énergie potentielle des forces mécaniques s'exerçant sur elle.

Le terme $k_B T$ est un terme proportionnel à l'énergie cinétique moyenne d'un colloïde à la température T .

La somme des probabilités sur l'ensemble des cas possibles doit être égale à 1. Il vient alors :

$$1 = \int \delta p = \int_0^H K n(z) dz = K n_0 \int_0^H \exp\left(-\frac{z}{L}\right) dz \simeq K n_0 L.$$

Ainsi, $K = \frac{1}{n_0 L}$ et $\delta p = \frac{1}{L} \exp\left(-\frac{z}{L}\right) \delta z$.

6. La taille critique est donnée par $a_c = L$ où $L = \frac{3k_B T}{4\pi a_c^3 g \Delta \rho}$, d'où

$$a_c = \left(\frac{3k_B T}{4\pi g \Delta \rho} \right)^{1/4} = 2,72 \times 10^{-7} \text{ m.}$$

Le rapport $\frac{L}{a} = \frac{3k_B T}{4\pi a^4 g \Delta \rho}$ est le quotient entre l'énergie cinétique moyenne et la variation d'énergie potentielle (pesanteur et Archimède) lorsque le colloïde monte d'une hauteur égale à son rayon a . Ainsi, si le terme d'énergie cinétique majore le terme d'énergie potentielle, le colloïde se déplace facilement dans toute l'étendue du fluide ; les colloïdes sont en suspension. Dans le cas contraire, les colloïdes restent au contact les uns des autres, au fond du récipient ; ces particules sédimentent. L'application numérique précédente montre que l'on est dans le cas d'une suspension.

7. Le modèle du gaz parfait suppose que la taille des particules est très faible devant la distance moyenne qui les sépare. S'il y a n particules dans un volume unité, et si les particules disposées aux sommets d'une structure cubique, chaque particule occupe un volume $1/n$. Alors, la condition s'écrit $a \ll \frac{1}{n^{1/3}}$. Ici, la condition s'écrit $a \ll 1\mu\text{m}$, qui est bien vérifiée pour des particules de rayon $a = 50 \text{ nm}$.

8. À l'échelle de la hauteur δz , la distribution de particules se doit d'être uniforme, c'est-à-dire

$$\exp(-z/L) \simeq \exp(-(z + \delta z)/L),$$

Ainsi, il faut que $\delta z \ll L$.

9. Il faut bien entendu que $\delta z \gg a$ pour que les fluctuations de densité soient négligeables ($\delta n \ll n$).

10. L'équation du mouvement de la particule colloïdale est, au début de l'expérience, de la forme :

$$m \frac{d\vec{v}_{or}}{dt} = -6\pi\eta a \vec{v}_{or} - v g \Delta \rho \vec{u}_z.$$

La vitesse du régime permanent est atteinte au bout d'une durée de l'ordre de

$$t' = \frac{m}{6\pi\eta a} \simeq 10^{-8} \text{ s},$$

ce qui est quasi instantané.

Les colloïdes sont, à l'instant initial, répartis uniformément. Dans l'état final, ils sont répartis sur une hauteur de l'ordre de $L \simeq 10^{-4} \text{ m}$ au fond de l'éprouvette. Les colloïdes qui étaient au sommet de la solution ont donc parcouru la hauteur H à la vitesse du régime permanent, soit $v_{or} = \frac{v g \Delta \rho}{6\pi\eta a}$. Le temps caractéristique est alors

$$\tau = \frac{H}{v_{or}} = \frac{6\pi\eta a H}{v g \Delta \rho} = 1,0 \times 10^6 \text{ s} \simeq 11,6 \text{ jours}.$$

Cette durée est longue lorsqu'on veut étudier expérimentalement la répartition d'équilibre. On peut la raccourcir en procédant par centrifugation, ce qui augmente le facteur g du dénominateur.

II. Double couche électrique à la surface d'un colloïde chargé

II.A Équations générales

11. Le courant de conduction est donné par $J_C = nv = n\mu E = -n\mu \frac{dV}{dx}$. Le courant de diffusion est donné par la loi de Fick (**hors programme en MP !**), $J_D = -D \frac{dn}{dx}$. Ainsi,

$$J = -n\mu \frac{dV}{dx} - D \frac{dn}{dx}.$$

12. En régime stationnaire, le courant de particule est nul et l'équation précédente devient :

$$-n\mu \frac{dV}{dx} - D \frac{dn}{dx} = 0,$$

soit, après séparation des variables : $\frac{n'}{n} = -\frac{\mu V'}{D}$, qui s'intègre selon $\ln n = -\frac{\mu V}{D} + cte$.

La constante d'intégration est fixée par la valeur du potentiel et de la densité de particules à l'infini d'une distribution bornée de charges : $V(+\infty) = 0$, $n(+\infty) = n_\infty$, d'où le résultat de la question,

$$n(x) = n_\infty \exp \left[-\frac{\mu V(x)}{D} \right]. \quad (2)$$

13. L'énergie potentielle d'un ion de charge q en solution dans un potentiel électrostatique V est $U(x) = qV(x)$.

L'identification suggérée est celle qui consiste à écrire $n(x) = n_\infty \exp \left[-\frac{U(x)}{k_B T} \right]$. On en déduit la relation d'EINSTEIN : $\mu k_B T = qD$.

14. La densité volumique de charge est donnée par $\rho_{sol}(x) = +Zen^+(x) - Zen^-(x)$, donc

$$\rho_{sol}(x) = Zen_\infty \left(\exp \left[-\frac{ZeV(x)}{k_B T} \right] - \exp \left[\frac{ZeV(x)}{k_B T} \right] \right) = -2Zen_\infty \sinh \left[\frac{ZeV(x)}{k_B T} \right].$$

L'équation vérifiée par le potentiel est l'équation de Poisson $\Delta V = -\frac{\rho_{sol}}{\varepsilon}$, soit

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{2Zen_\infty}{\varepsilon} \sinh \left[\frac{ZeV(x)}{k_B T} \right].$$

15. L'argument de la fonction sinus hyperbolique fournit la constante $V_T : \Psi = \frac{ZeV}{k_B T}$, d'où $V_T = \frac{k_B T}{Ze}$. L'identification $\frac{V_T}{\lambda_D^2} = \frac{2Zen_\infty}{\varepsilon}$ conduit à $\lambda_D^2 = \frac{\varepsilon k_B T}{2Z^2 e^2 n_\infty}$.

Cette écriture permet d'établir la forme des solutions indépendamment des échelles de longueurs et de potentiel.

16. Application numérique :

$$V_T = 2,58 \cdot 10^{-2} \text{ V}$$

$$\lambda_D = 3,1 \text{ nm} ; A^* = 16,2$$

II.B Approximation linéaire

17. Si $\Psi \ll 1$, alors l'équation s'écrit

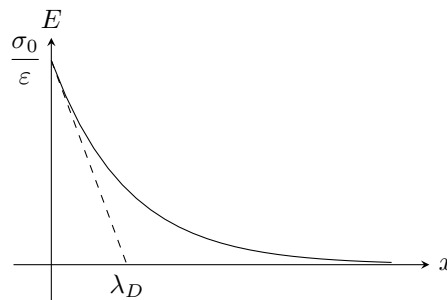
$$\frac{d^2\Psi}{dX^2} = \Psi.$$

18. La solution s'écrit dans ce cas, $\Psi(X) = A \exp(X) + B \exp(-X)$. Le champ électrique reste borné quand X devient arbitrairement grand, donc la constante $A = 0$. La constante B est fixée par la valeur du champ électrique en $X = 0$ grâce au théorème de Coulomb, $E(0) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon}$.

Écrivons $V(x) = B' \exp(-x/\lambda_D)$. Alors $E = -\frac{dV}{dx} = B'/\lambda_D \exp(-x/\lambda_D)$ d'où $B' = \lambda_D \sigma_0/\varepsilon$. Ainsi,

$$V(x) = \frac{\lambda_D \sigma_0}{\varepsilon} \exp(-x/\lambda_D) ; E(x) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \exp(-x/\lambda_D).$$

19. Dans le cas où il n'y a que le vide devant le plan chargé, le champ électrique est uniforme, de valeur $E_{vide} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$. En présence de l'électrolyte, il y a un écrantage des charges portées par le plan par les ions de la solution; λ_D (longueur de DEBYE) est la longueur caractéristique de la chute de la charge volumique. Lorsque la température croît, l'agitation thermique augmente, ce qui augmente la longueur λ_D : l'agitation thermique inhibe l'écrantage par destruction de la couche ionique. À température nulle, il y aurait écrantage parfait.



Le paramètre A^* permet de contrôler le rapport entre le rayon de courbure de la surface métallique (pris infini dans le modèle actuel) et la longueur λ_D . Ainsi, plus A^* est élevé, plus le modèle du plan infini chargé est proche de la réalité.

20. Le potentiel V_c du colloïde est donné par la valeur en 0 de l'expression de la question 18, soit $V_c = \frac{\lambda_D \sigma_0}{\varepsilon}$. La charge électrique Q_c est donnée par $Q_c = A \sigma_0$ d'où $Q_c = \frac{A \varepsilon}{\lambda_D} V_c$ et la capacité s'écrit donc :

$$C_c = \frac{\varepsilon A}{\lambda_D}.$$

L'expression ci-dessus est analogue à celle d'un condensateur plan, contenant un diélectrique de permittivité ε , dont les armatures sont d'aire A et séparées par une épaisseur λ_D .

21. La charge surfacique est donnée par l'expression $\sigma_0 = \frac{\varepsilon}{\lambda_D} V_T$.

$$\sigma_0 = 5,9 \times 10^{-3} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ e} \cdot \text{\AA}^2$$

L'unité choisie (même si l'angström n'est plus une unité S.I.) permet d'exprimer le nombre de charges élémentaires portées par une surface à l'échelle des molécules.

La valeur numérique extrêmement faible par rapport à la charge élémentaire indique que chaque atome d'or de la surface du colloïde est porteur d'une très faible charge.

II.C Solution générale

22. $\frac{d\Psi}{dX} = \frac{V}{dx} \frac{\lambda_D}{V_T}$, d'où $E_c = \frac{V_T}{\lambda_D}$. Le résultat s'obtient par analyse dimensionnelle, l'échelle des potentiels étant V_T et celle des longueurs λ_D .

23. On multiplie l'équation $\frac{d^2\Psi}{dX^2} = \sinh \Psi$ par $\frac{d\Psi}{dX}$ puis on intègre : $\frac{1}{2} \left(\frac{d\Psi}{dX} \right)^2 = \cosh \Psi + cte$

La constante est déterminée en $X = \infty$, où le champ électrique et le potentiel sont nuls tous deux. Ainsi,

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\Psi}{dX} \right)^2 = \cosh \Psi - 1$$

Selon la formule de trigonométrie hyperbolique, il vient, le signe du champ électrique étant positif, car la charge surfacique est positive :

$$E^* = 2 \sinh(\Psi/2) \quad (3)$$

24. D'après la question 14, la charge volumique est donnée par

$$\rho_{sol}(x) = -2Zen_\infty \sinh \Psi.$$

La charge volumique est négative, car la charge portée par la surface conductrice étant positive, elle attire les anions et repousse les cations.

25. Le théorème de Coulomb permet d'écrire $\sigma_0 = \varepsilon E(0) = \varepsilon E_c E^*(0)$ donc

$$\sigma_0 = 2 \frac{\varepsilon V_T}{\lambda_D} \sinh(\Psi_0/2).$$

26. La charge totale portée par le colloïde est $Q_c = A\sigma_0 = 2A \frac{\varepsilon V_T}{\lambda_D} \sinh(\Psi_0/2)$. La capacité s'en déduit :

$$C_c = \frac{\varepsilon A}{\lambda_D} \cosh(\Psi_0/2).$$

27. La charge totale de la solution, rapportée à une surface unité, est donnée par l'intégrale $\sigma_{sol} = \int_0^\infty \rho_{sol}(x) dx$. D'après l'équation de MAXWELL-GAUSS, $\frac{dE}{dx} = \frac{\rho_{sol}}{\varepsilon}$. On en déduit

$$\sigma_{sol} = \varepsilon \int_0^\infty \frac{dE}{dx} dx = -\varepsilon E(0) = -\varepsilon E_c E^*(0) = -\sigma_0.$$

La charge du colloïde est entièrement compensée par la charge de la solution. L'ensemble reste globalement neutre car la charge du colloïde a pour origine certains ions de la solution adsorbés à la surface ou des électrons échangés avec des ions.

28. L'approximation linéaire correspond à l'hypothèse $\Psi \ll 1$, c'est-à-dire aux grandes valeurs de x (ou X). Ainsi, si $X \gg 1$, on peut écrire

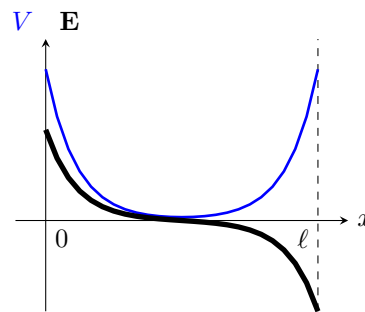
$$\Psi = 2 \ln \left[\frac{1 + \theta_0 \exp(-X)}{1 - \theta_0 \exp(-X)} \right] \simeq 4\theta_0 \exp(-X) \simeq \Psi_0 \exp(-X).$$

On retrouve bien la solution linéaire de la question 18.

29. La courbe possède bien l'allure attendue, elle est négative et tend rapidement vers zéro. Elle marque une rapide décroissance sur une échelle de l'ordre de $\lambda_D/1000$.
30. La courbe décrit une variation rapide et intense près de la surface. La valeur $-32 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ de la charge volumique est aberrante. Elle est due au modèle de GOUY-CHAPMAN qui décrit des ions ponctuels. La variation rapide décrit la couche compacte, puis la variation lente la couche diffuse, très diluée.
31. Pas de solution satisfaisante : on cherche δ tel que $\sigma_0 = -\rho_{sol}(0)\delta$, soit $\delta = 0,9 \text{ pm}$. Cette valeur est ridiculement faible devant la taille d'un ion ! De même, si l'on calcule la capacité surfacique avec les données, $C_{mes} = \frac{\Delta\sigma_0}{\Delta V} \simeq 1,24 \times 10^{-18} \text{ F} \cdot \text{\AA}^{-2}$ et la valeur $C_c \simeq 2,6 \times 10^{-18} \text{ F} \cdot \text{\AA}^{-2}$, on peut en déduire, par association série, une capacité d'une couche compacte C_{comp} telle que $1/C_{mes} = 1/C_c + 1/C_{comp}$. En posant $C_{comp} = \frac{\varepsilon}{\delta}$, on trouve $\delta = 3 \text{ pm}$, qui est trop faible aussi. Il est curieux de vouloir déterminer l'épaisseur d'une couche compacte à partir d'un modèle (GOUY-CHAPMAN) qui ne la prévoit pas !
32. Les distances de l'échelle de la figure 2 sont très faibles devant la taille d'un ion. Le modèle continu n'est donc pas adapté. On ne peut en effet obtenir une charge volumique supérieure, en valeur absolue, à $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

III. Quelques aspects de l'interaction entre colloïdes

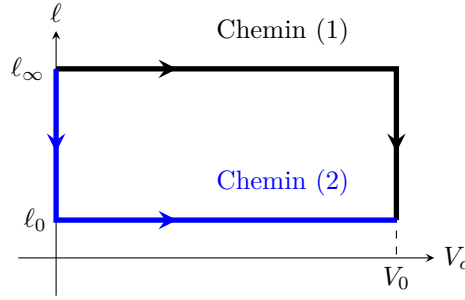
33. Il s'agit d'un potentiel symétrique par rapport à $\ell/2$, qui est décroissant pour $0 \leq x \leq \ell/2$:



34. a) La charge est apportée aux deux colloïdes, ainsi $\delta W = 2V_c dQ_c + F_{op}d\ell$.
- b) On en déduit $dU = T dS + 2V_c dQ_c + F_{op}d\ell$.
- c) Il s'agit d'une transformée de Legendre : $G = U - TS - 2V_c Q_c$ d'où

$$dG = -S dT - 2Q_c dV_c + F_{op}d\ell.$$

d) Les transformations à envisager sont les transformations à ℓ constant puis à $V_c = V_0$ constant :



Sur le premier chemin, $\Delta_1 G = -2A \int_0^{V_0} \sigma_0(\ell_\infty, V_c) dV_c + \int_{\ell_\infty}^{\ell_0} F_{op}(V_0, \ell) d\ell$,

sur le second, $\Delta_2 G = \int_{\ell_\infty}^{\ell_0} F_{op}(0, \ell) d\ell - 2A \int_0^{V_0} \sigma_0(\ell_0, V_c) dV_c$. La première partie du second chemin a lieu à potentiel nul, donc lorsqu'il n'y a aucune force exercée entre les colloïdes. Ainsi, $F_{op}(0, \ell) = 0$.

Les variations $\Delta_1 G$ et $\Delta_2 G$ sont égales, car G est une fonction d'état. Alors :

$$\int_{\ell_\infty}^{\ell_0} F_{op}(V_0, \ell) d\ell = 2A \int_0^{V_0} [\sigma_0(\ell_\infty, V_c) - \sigma_0(\ell_0, V_c)] dV_c$$

L'expression de $\sigma_0(\ell_\infty, V_c)$ est celle donnée à la question 25 :

$$\sigma_0(\ell_\infty, V_c) = 2 \frac{\varepsilon V_T}{\lambda_D} \sinh \left(\frac{V_c}{2V_T} \right).$$

e) À l'équilibre, $F = -F_{op}$. La force de l'opérateur est donnée par $F_{op} = \frac{d}{d\ell_0} \int_{\ell_\infty}^{\ell_0} F_{op}(V_0, \ell) d\ell$. On en déduit

$$F = 2A \int_0^{V_0} \left(\frac{\partial \sigma_0}{\partial \ell_0} \right)_{V_c} (\ell_0, V_c) dV_c$$

Le signe de la force F est positif, car les colloïdes de même charge se repoussent.

35. La longueur λ_D diminue quand la concentration ionique augmente. Ainsi la force répulsive F décroît. La force de Van der Waals, attractive, l'emporte à très courte portée et stabilise les agrégats.

36. Les N agrégats ont une charge NQ_1 , et forment une boule de volume $N \frac{4}{3} \pi a^3$, de rayon $aN^{1/3}$, de surface

$$4\pi a^2 N^{2/3}. \text{ La charge surfacique est donc } \sigma_N = \frac{Q_1}{4\pi a^2} N^{1/3}.$$

La charge surfacique augmentant avec le nombre N de colloïdes, la force répulsive F en sera augmentée. Le processus de croissance *défavorise* l'agrégation.

37. La cinétique d'agrégation dépend de la température. Une augmentation de la température permet aux colloïdes de vaincre en plus grand nombre la barrière de répulsion entre charges de même signe et favorise donc la vitesse d'agrégation.

Cette barrière est abaissée par l'augmentation de la concentration ionique, d'après la question 35, ce qui favorise aussi la cinétique.

On peut aussi augmenter la charge Z des ions, ce qui diminue λ_D et augmente la vitesse d'agrégation.