

# AGRÉGATION DES COLLOÏDES

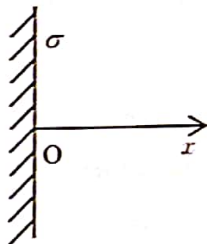
Les colloïdes sont des particules, généralement sphériques, solides ou liquides, dispersées dans un milieu fluide. Leur taille (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) est intermédiaire entre la taille atomique et les distances macroscopiques. Ces particules sont chargées en surface et leur répulsion électrostatique empêche leur agglomération. Cependant, dans le cas où le solvant est ionisé, des ions de charges opposées aux charges de surface s'approchent de la surface du colloïde et peuvent suffisamment écranter la répulsion pour que l'attraction de Van der Waals permette aux colloïdes de se rapprocher et de s'agglomérer.

Valeurs numériques :	- permittivité du vide	$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
	- charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
	- constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
	- nombre d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Formulaire mathématique :	$\text{ch } x = 1 + 2 \text{sh}^2 \left( \frac{x}{2} \right)$	$\int \frac{dx}{\text{sh}(x)} = \ln \left( \text{th} \left( \frac{x}{2} \right) \right)$
	Lorsque $x \rightarrow 0$	$\text{sh } x \sim x \quad \text{th } x \sim x \quad \text{Arg th } x \sim x$

## I LE PHÉNOMÈNE DE DOUBLE COUCHE

Pour étudier le potentiel électrostatique dans un solvant ionisé, près de la surface d'un colloïde, on considère un modèle unidimensionnel très simple :



La surface du colloïde est assimilée à un plan infini ( $yOz$ ) portant une densité surfacique de charge uniforme  $\sigma$ . Le colloïde occupe tout le demi-espace  $x < 0$  où le champ électrique est nul alors que la solution occupe le demi-espace  $x > 0$ . Dans la solution la densité de charge volumique  $\rho(x)$  ne dépend que de  $x$ . La permittivité diélectrique du solvant est celle du vide.

I.1. Quelle est la direction du champ électrique  $\vec{E}$  ? Que peut-on dire du potentiel  $V(x, y, z)$  ? Quelle est la relation entre  $E(x)$  (composante selon  $Ox$  de  $\vec{E}$ ) et  $V$  ?

I.2. Le champ électrique étant nul dans le colloïde, montrer que le champ électrique  $E(x = 0^+)$  dans la solution au voisinage de la surface vaut  $\frac{\sigma}{\varepsilon_0}$  (on pourra utiliser le théorème de Gauss).

I.3. Le solvant est constitué d'une solution d'ions positifs et négatifs, de charges  $q_+ = +ze$  et  $q_- = -ze$  où  $z$  est un entier positif. À l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , les nombres d'ions positifs et négatifs par unité de volume (densités particulières  $n_+$  et  $n_-$ ) obéissent à la loi statistique de Maxwell-Boltzmann qui se traduit ici par  $n_{\pm}(x) = n_0 \exp\left(-\frac{q_{\pm}V(x)}{k_B T}\right)$  où  $n_0$  est la densité particulière d'ions positifs (ou négatifs) loin du colloïde ( $x \rightarrow +\infty$ ) où l'on suppose le potentiel nul.

Montrer que la densité volumique de charge s'exprime sous la forme  $\rho(x) = -2n_0ze \text{sh}\left(\frac{zeV(x)}{k_B T}\right)$ .

- I.4. Exprimer, pour  $x > 0$ ,  $\frac{dE}{dx}$  en fonction de  $\rho(x)$  (on pourra utiliser le théorème de Gauss).
- I.5. On pose  $U(x) = \frac{zeV(x)}{k_B T}$  et  $\xi = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{2n_0 z^2 e^2}}$ . Écrire l'équation différentielle vérifiée par  $U(x)$ .
- I.6. On suppose (uniquement pour cette question) que le potentiel électrique  $V_0$  à la surface du colloïde est assez faible devant  $\frac{k_B T}{e}$  pour que l'on puisse linéariser l'équation du I.5. Expliciter alors  $U(x)$ ,  $V(x)$  et  $E(x)$ . Donner une interprétation physique de  $\xi$ .  
A.N. Évaluer  $\xi$  à la température ordinaire ( $T = 300$  K) dans le cas d'une solution d'ions monovalents ( $z = 1$ ) de concentration  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Que penser du modèle sachant qu'il s'agit de colloïdes d'or sphériques de rayon  $0,5 \mu\text{m}$  ?
- I.7. Malheureusement l'approximation linéaire précédente n'est pas toujours justifiée et il faut résoudre telle quelle l'équation du I.5. En l'intégrant, obtenir une équation différentielle reliant  $U(x)$  à sa dérivée première. Montrer que :
- $$E(x) = \sqrt{\frac{8n_0 k_B T}{\epsilon_0}} \operatorname{sh}\left(\frac{U(x)}{2}\right)$$
- I.8. En déduire l'expression de  $\sigma$  en fonction de  $V_0$ .  
A.N. Calculer  $\sigma$  pour  $V_0 = 100 \text{ mV}$ . L'approximation linéaire du I.6 serait-elle justifiée ici ?
- I.9. En utilisant le théorème de Gauss, montrer que  $\int_0^{+\infty} \rho(x) dx = -\sigma$ .
- I.10. Justifier le titre de cette première partie.
- I.11. Résoudre l'équation du I.7 liant  $U(x)$  à sa dérivée première et exprimer  $U(x)$  puis  $V(x)$  en fonction de  $x$ . Retrouver le cas du I.6 dans le cas où  $eV_0$  est petit devant  $k_B T$ .

## II FORCES SUBIES PAR UNE SURFACE CHARGÉE

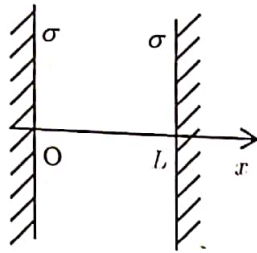
Sauf pour la question II.3, cette partie II est indépendante de la partie I. Aucun des raisonnements utilisés en I n'est utile ici.

On étudie un plan chargé uniformément en surface (densité surfacique  $\sigma$ ). Il s'agit du plan  $x = 0$ . Dans le demi-espace  $x > 0$  existe une répartition volumique de charge de densité  $\rho(x)$ .

- II.1. Exprimer le champ créé dans le plan  $x = 0$  par la distribution volumique en fonction de  $\int_0^{+\infty} \rho(x) dx$
- II.2. Exprimer alors la force subie par l'unité de surface du plan chargé.
- II.3. En déduire la force subie par unité de surface du colloïde étudié au I. Exprimer le résultat en fonction de  $\sigma$  puis de  $V_0$ .
- II.4. Comment est modifié le résultat du II.2 si on superpose à la distribution volumique un plan chargé (de densité surfacique uniforme  $\sigma'$ ) à l'abscisse  $x' > 0$  ?

### III INTERACTION ENTRE DEUX COLLOÏDES

Pour décrire l'interaction entre deux colloïdes très proches, on utilise le modèle suivant :



Les surfaces des deux colloïdes sont assimilées à deux plans parallèles, portant la même charge surfacique uniforme  $\sigma$ . Les deux colloïdes sont au même potentiel ( $V_0$ ) et le champ électrique est nul à l'intérieur des colloïdes (zones hachurées) c'est à dire pour  $x < 0$  (premier colloïde) et  $x > L$  (second colloïde).

**III.1.** En raisonnant comme au I.7 montrer que  $E(x) = \pm E_1 \sqrt{\text{ch}(U(x)) - \text{ch}(U_m)}$  où  $U_m$  est la valeur de  $U$  en  $L/2$  et  $E_1$  une constante à préciser.

Exprimer alors  $\sigma$  en fonction de  $U(0)$  et de  $U_m$ .

**III.2.** Montrer que  $\int_0^L \rho(x) dx = -2\sigma$  et exprimer la force subie par l'unité de surface du premier colloïde de la part de l'ensemble des autres charges du système en fonction de  $U(0)$ ,  $U_m$ ,  $n_0$ ,  $k_B$  et  $T$ .

**III.3.** On définit la force d'interaction entre les deux colloïdes (par unité de surface) comme étant égale à la différence entre la force calculée au III.2 (en présence du second colloïde) et celle du II.3 (absence du second colloïde). Exprimer cette force  $\vec{f}$  en fonction de  $U_m$ . Cette force est-elle répulsive ou attractive ?

**III.4.** On se place dans une situation où  $L/\xi$  est assez grand pour pouvoir considérer que  $U_m$  (mais pas  $U(0)$ ) est petit devant 1. Donner alors l'expression approchée de  $\vec{f}$ .

On suppose que, dans cette situation,  $U_m$  peut être remplacé en première approximation par deux fois la valeur en  $x = L/2$  associée à un colloïde unique de potentiel  $V_0$  (situation du I.11 sans l'approximation  $eV_0 \ll k_B T$ ). Montrer que :

$$\vec{f} = -64n_0k_B T \text{th}^2\left(\frac{zeV_0}{4k_B T}\right) \exp\left(-\frac{L}{\xi}\right) \vec{u}_x$$

**III.5.** Au vu de ces résultats et, sachant que les interactions de Van der Waals se traduisent par des forces (par unité de surface) attractives en  $1/L^3$ , commenter le préambule du problème.