

# Corrigé de l'épreuve de physique de l'année 2005, agrégation de sciences physiques option chimie.

VÉROT Martin

28 janvier 2012

## I. ANALOGIES ÉLECTROCINÉTIQUES

### I.1. Dipôle RC

#### I.1.a. Condensateur

I.1.a 1. Un dipôle passif est un dipôle ne fournissant pas d'énergie au système.

Un dipôle linéaire est un dipôle pour lequel tension et intensité sont reliées par une équation différentielle à coefficients constants.

I.1.a 2. Un condensateur est constitué de deux armatures métalliques séparées par un milieu diélectrique.

I.1.a 3. En régime permanent, un condensateur est équivalent à un interrupteur ouvert.

#### I.1.b. Réponse à un échelon de tension

I.1.b 1. On applique la loi des mailles :

$$E = u_C(t) + Ri(t)$$

I.1.b 2. On utilise la relation  $q(t) = Cu_C(t)$  :

$$E = u_C(t) + RC \frac{du_C(t)}{dt} \quad (1)$$

–  $u_C(t) = E$  est une solution particulière de l'équation (1).

–  $u_C(t) = \alpha e^{-t/\tau}$  est une solution de l'équation homogène avec  $\tau = RC$ .

La tension est continue aux bornes d'un condensateur donc  $u_C(t = 0^-) = u_C(t = 0^+) = 0$  (conservation de l'énergie), on en déduit  $\alpha = E$  d'où :

$$u_C(t) = E \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

– pour  $t < 0$  :  $i_C(t) = 0$

– pour  $t > 0$  :  $i_C(t) = -\frac{CE}{\tau} e^{-t/\tau}$

Il y a discontinuité du courant lors de la fermeture de l'interrupteur.

I.1.b 3. On multiplie (1) par  $i$  :

$$E \cdot i(t) = \frac{1}{2} \frac{du_C^2(t)}{dt} + Ri(t)^2$$

On montre ainsi la conservation de l'énergie : la puissance fournie par le générateur ( $E \cdot i(t)$ ) est stockée sous forme d'énergie électrique dans le condensateur  $\left(\frac{1}{2} \frac{Cu_C(t)^2}{t}\right)$  ou dissipée par effet Joule dans la résistance  $(Ri(t)^2)$ .

#### I.1.c. Réponse à un échelon de courant

I.1.c 1. On applique la loi des mailles :

$$I_0 = i_C(t) + i_R(t) = C \frac{du_C(t)}{dt} + i_R(t)$$

de plus :  $u_C(t) = Ri_R(t)$ .

On en déduit :

$$RI_0 = RC \frac{du_C(t)}{dt} + u_C(t)$$

puis

$$u_C(t) = RI_0 \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \quad (2)$$

car par continuité de la tension :  $u_C(t = 0^-) = u_C(t = 0^+) = Ri_R(t = 0^-) = 0$ .  
On en déduit :

$$i_R(t) = I_0 \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

$$i_C(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

I.1.c 2.

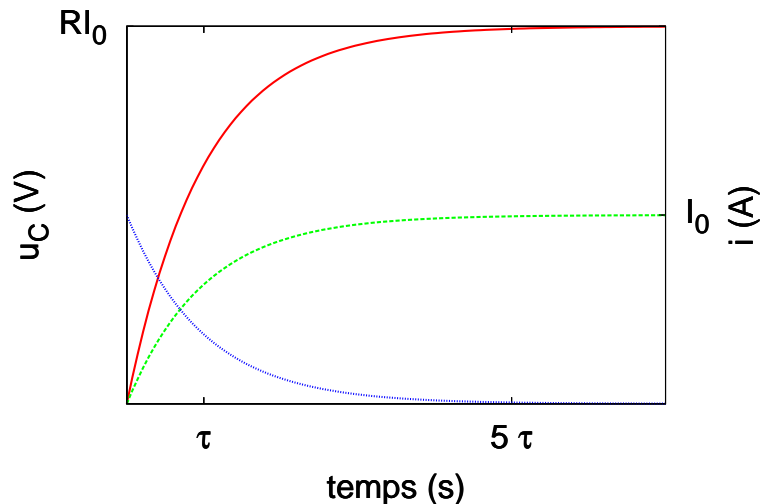


Figure 1 – Allure de  $u_C$  (en rouge),  $i_R$  (en vert) et  $i_C$  (en bleu)

I.1.c 3.  $i_R \ll i_C$  si

$$\frac{t}{\tau} \ll \ln(2)$$

## I.2. Décharge d'un dispositif électrochimique après une brève impulsion de courant

I.2.a. cf. question précédente : On a  $u_C(t = 0) = R_1 I_0 \left(1 - e^{-t_{imp}/\tau}\right)$  avec  $\tau = R_1 C$  donc une charge :

$$q(t = 0) = R_1 C I_0 \left(1 - e^{-t_{imp}/\tau}\right) \stackrel{D.L.1}{\approx} R_1 C I_0 \left(1 - \left(1 - \frac{t_{imp}}{\tau}\right)\right) = t_{imp} I_0$$

$$q(t = 0) = t_{imp} I_0$$

On retrouve le fait qu'en négligeant  $i_R$ , la charge du condensateur est proportionnelle au temps  $q(t) = It = \int C u_C(t') dt'$ .

I.2.b. à  $t = 0^-$  :  $u_1 \approx R_0 I_0 + u_C(0)$

$$u_1 \approx R_0 I_0 + \frac{I_0}{C} t_{imp}$$

à  $t = 0^+$  :  $u_2 = u_C(0)$

$$u_2 \approx \frac{I_0}{C} t_{imp}$$

I.2.c. On revient à la décharge du condensateur dans  $R_1$  :  $u(t) = u_2 \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$ .

On a une mesure de  $\tau$  donc une mesure du produit  $R_1 C$ .

I.2.d.

$$u_1 - u_2 = R_0 I_0 \implies R_0 = 0,1 \Omega$$

$$u_2 \approx \frac{I_0}{C} t_{imp} \implies C = 1 \mu F$$

$$e^{-t_1/\tau} = 0,9 \implies \tau = 2,2 ms, R_1 = 2,2 \cdot 10^3 \Omega$$

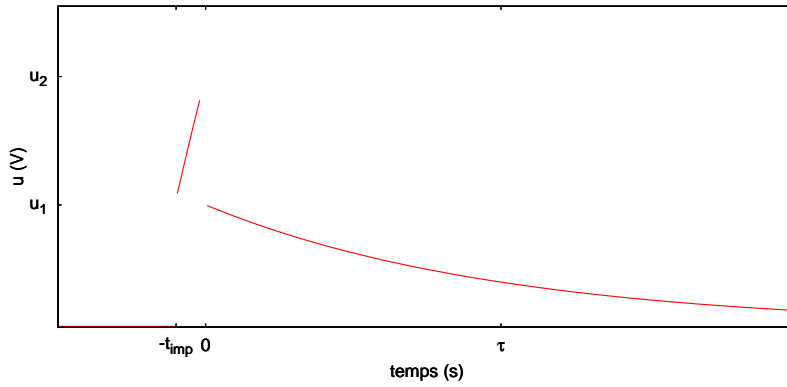


Figure 2 – Allure de  $u(t)$

$$u_2 = R_1 i_f \Rightarrow i_f = 22 \cdot 10^{-3} \text{ mA}$$

$$i_c = C \left. \frac{du_C(t)}{dt} \right|_{t=0} \approx I_0 \gg i_f$$

On pouvait effectivement négliger  $i_f$  lors de la charge du condensateur.

I.2.e.  $R_0$  représente la résistance de l'électrode,  $C$  est là pour modéliser la double couche.  $R_1$  modélise la résistance de la solution, qui est très souvent élevée pour une solution ionique (faible mobilité des porteurs de charge que sont les ions).

## II. TRANSPORT DE MATIÈRE DIFFUSIF

### II.1. Profil de concentration en régime permanent

II.1.a. Ici, on ne précise pas où est la concentration la plus élevée, on peut donc seulement dire que  $\vec{j}_n$  est dirigé des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées.

II.1.b.

$$\vec{j}_n = -D \overrightarrow{\text{grad}}(n) \quad (3)$$

C'est une loi phénoménologique qui traduit la tendance du système à vouloir être homogène.

II.1.c. On effectue un bilan de matière sur une tranche d'épaisseur  $dx$  de surface  $S$  pendant  $dt$  :

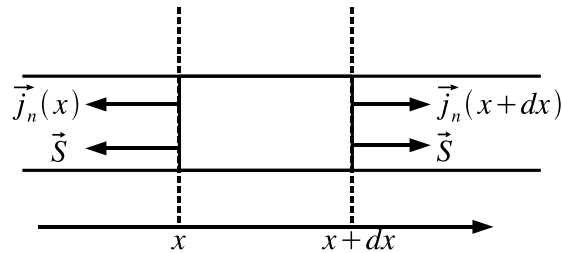


Figure 3 – Bilan sur une tranche d'épaisseur  $dx$ . Attention aux signes, ici, on choisit de prendre  $\vec{j}_n$  orienté selon la normale sortante et on s'intéresse à la grandeur  $\vec{j}_n \cdot \vec{S}$ .

$$S dx n(t+dt) = S dx n(t) - j_n(x+dx) S dt + j_n(x) S dt$$

$$\Leftrightarrow \boxed{d^2 N = S dx n(t+dt) - S dx n(t) = -j_n(x+dx) S dt + j_n(x) S dt}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x} \quad (4)$$

En utilisant (3) dans (4) on obtient la seconde loi de Fick :

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}} \quad (5)$$

II.1.d. En régime permanent,  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ .  $c(x,t) = c(x)$  est une fonction affine. En utilisant les conditions aux limites données dans l'énoncé on déduit :

$$\boxed{c(x) = c(x_1) + \frac{c(x_2) - c(x_1)}{L} (x - x_1)}$$

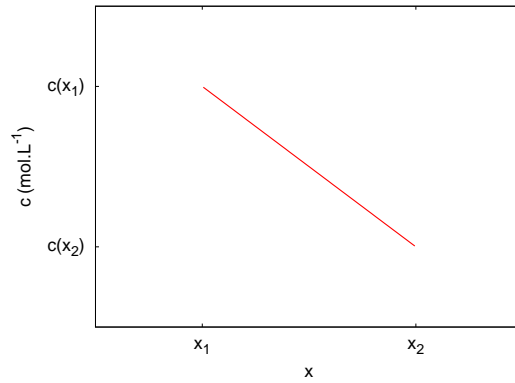


Figure 4 – Profil de concentration en régime permanent.

## II.2. Profil de concentration en régime sinusoïdal forcé

II.2.a.

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} \implies \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} \quad (6)$$

II.2.b.

$$\Delta c(x, t) = (A + iB) \exp\left(i\left(\omega t - kx - \frac{x}{\delta}\right)\right)$$

avec A, B, k réels.

II.2.c.

$$\begin{cases} \Delta c(x=0, t) = c_3 \cos(\omega t) \\ \frac{\partial \Delta c(x=0, t)}{\partial t} = -c_3 \omega \sin(\omega t) \end{cases}$$

On en déduit  $A = c_3$ ,  $B = 0$ .

II.2.d.

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta c}{\partial t} = i\omega \Delta c \\ \frac{\partial \Delta c}{\partial x} = \left(-ik - \frac{1}{\delta}\right) \Delta c \\ \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} = \left(-ik - \frac{1}{\delta}\right)^2 \Delta c \end{cases} \quad (7)$$

$$(6) + (7) \implies i\omega \Delta c = D \left(-k^2 + \frac{1}{\delta^2} + 2i\frac{k}{\delta}\right) \Delta c$$

On en déduit que  $k = \frac{1}{\delta}$  car k et  $\delta$  sont positifs et que  $\omega = 2Dk^2 \implies k = \sqrt{\frac{\omega}{D}} \frac{1}{\sqrt{2}}$ .

$\frac{2\pi}{k}$  est la longueur d'onde des oscillations amorties et  $\delta$  est une distance caractéristique de l'amortissement, au delà de quelques  $\delta$  :  $\Delta c(x, t) \approx 0$ .

II.2.e.

$$\Phi_n = -SD \frac{\partial \Delta c}{\partial x} = -c_3 \sin(\omega t - kx) \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right)$$

$$\text{II.2.f. } [Z_n] = \frac{[\Delta c]}{\frac{[\Delta c][S][D]}{L}} = \frac{L}{[S]L^2 T^{-1}} = \frac{T}{L^3}$$

On peut l'interpréter comme le temps caractéristique que passe une particule dans un volume V.

$$\Phi_n = SDk(i+1)\Delta c$$

$$Z_n = \frac{1}{SDk(1+i)} = \sqrt{\frac{1}{\omega D}} \frac{\sqrt{2}}{S} \frac{1}{1+i}$$

II.2.g.  $Z_n \equiv$  impédance,  $\Delta c \equiv$  Différence de potentiel,  $\Phi_n \equiv$  Intensité

II.2.h. On voit que  $Z_n \propto \omega^{-1/2}$  Alors que pour une bobine et un condensateur :  $Z \propto \omega^z, z \in \mathbb{Z}$ . Le comportement étudié pour la diffusion n'est pas linéaire.

### III. ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN

1.  $d \approx 1 \text{ nm}$  de l'ordre d'une dizaine de molécules.
- 2.

$$n_a(x) = n_0 \exp\left(\frac{ze\Psi(x)}{k_B T}\right) \quad (8)$$

#### III.3. Densité volumique de charge

III.3.a.  $\rho = zen_c - zen_a$

III.3.b. Dans une solution non perturbée, il y a neutralité de la solution en tout point :  $\rho(x) = 0$

III.3.c.

$$\rho(x) \stackrel{D.L.1}{\approx} zen_0 \left(1 - \frac{ze\Psi(x)}{k_B T} - \left(1 + \frac{ze\Psi(x)}{k_B T}\right)\right) = -\frac{z^2 e^2 n_0}{k_B T} \Psi(x) = -\kappa^2 \epsilon \Psi(x)$$

III.3.d. Le terme d'ordre zéro est nul, on retrouve le fait que pour une solution non perturbée :  $\rho(x) = 0$ .

#### III.4. Longueur de Debye

III.4.a.

$$\text{div}(\vec{E}) = \text{div}(-\vec{\text{grad}}(\Psi)) = -\Delta\Psi = \frac{\rho}{\epsilon} \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \kappa^2 \Psi \quad (9)$$

III.4.b.  $\frac{1}{\kappa}$  est une distance, on peut l'interpréter comme une distance caractéristique sur laquelle il peut y avoir un excès de charge (positive ou négative) local. Cet effet est lié au fait qu'au voisinage d'une électrode de fort potentiel, les anions sont attirés et les cations sont repoussés. Cette distance caractéristique diminue avec  $n_0$  (écranage de l'excès de charge plus rapidement) où  $z$  (idem).

III.4.c.

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_B T}{2z^2 n_0 e^2}} = \sqrt{\frac{8,85 \cdot 10^{-12} \times 78,3 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 298}{2 \times 1^2 \times \frac{7}{58,5} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 10^3 \times (1,6 \cdot 10^{-19})^2}} = 8,79 \text{ \AA}$$

$\kappa$  est de l'ordre de grandeur de quelques molécules d'eau.

#### III.5. Potentiel électrique dans la double couche

III.5.a. On résout l'équation (9) :

$$\Psi(x) = A \exp(-\kappa(x-d)) + B \exp(\kappa(x-d))$$

$$\begin{cases} \Psi(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0 \\ \Psi(d) = \Psi_d \end{cases}$$

On en déduit  $A = \Psi_d, B = 0$ .

$$\Psi(x) = \Psi_d \exp(-\kappa(x-d)) \quad (10)$$

*Remarque :* En utilisant  $x-d$  au lieu de  $x$ , cela revient à changer les constantes  $A$  et  $B$ , on peut s'inspirer de la forme proposée pour simplifier le raisonnement sur les conditions aux limites.

III.5.b.  $\sigma_d$  est la charge surfacique que porterait une armature métallique en  $d$  qui modéliserait le comportement de la solution. Son unité est le coulomb par mètre carré.

III.5.c. On utilise l'équation de Poisson (9) pour connaître  $\rho(x)$  :

$$\sigma_d = \int_d^\infty \rho(x) dx = \int_d^\infty -\epsilon \kappa^2 \Psi_d \exp(-\kappa(x-d)) dx = \int_0^\infty -\epsilon \kappa^2 \Psi_d \exp(-\kappa u) du = -\epsilon \kappa \Psi_d$$

On voit que si  $\Psi_d$  est positif, on a localement un excès d'anions à proximité de l'électrode. On retrouve le fait que les anions vont vers les zones de potentiel élevé et vice-versa pour les cations.

III.5.d. On veut que le système électrode + solution soit neutre, on en déduit que  $\sigma_0 = -\sigma_d$

III.5.e. On résout l'équation de Poisson (9) sauf qu'ici, il n'y pas de charge dans la couche de solvant neutre.

Pour  $0 < x < d$  :  $\Psi(x) = A + Bx$  or  $\Psi(0) = \Psi_0$  et  $\Psi(d) = \Psi_d$  (le potentiel est continu) on en déduit :

$$\Psi(x) = \Psi_0 + \frac{\Psi_d - \Psi_0}{d}x \quad (11)$$

La dérivée du potentiel doit également être continue, on prend la dérivée de  $\Psi(x)$  en  $d$  dans les équations (10) et (11) :

$$\frac{\Psi_d - \Psi_0}{d} = -\kappa\Psi_d$$

On en déduit :

$$\Psi_0 = \Psi_d(1 + \kappa d)$$

$$C_i = \frac{\epsilon}{d}$$

C'est la capacité équivalente au système "électrode+solution".

## IV. PRESSION OSMOTIQUE

### IV.1. Équation de la statique des fluides

IV.1.a. On applique le principe fondamental de la dynamique une tranche de fluide de volume  $dx dy dz$  dans un référentiel galiléen :

$$\begin{aligned} & \left( P\left(x - \frac{dx}{2}, y, z\right) - P\left(x + \frac{dx}{2}, y, z\right) \right) dy dz \vec{e}_x \\ + & \left( P\left(x, y - \frac{dy}{2}, z\right) - P\left(x, y + \frac{dy}{2}, z\right) \right) dx dz \vec{e}_y \\ + & \left( P\left(x, y, z - \frac{dz}{2}\right) - P\left(x, y, z + \frac{dz}{2}\right) \right) dx dy \vec{e}_z + \rho_v \vec{g} dx dy dz = \vec{0} \end{aligned}$$

$$-\vec{\text{grad}}(P) + \rho_v \vec{g} = \vec{0}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial P}{\partial z} = -\rho_v g \end{cases}$$

IV.1.b. On en déduit que  $P(x, y, z) = P(z) = \alpha - \rho_v g z$ .

Pour le compartiment A, on considère que la hauteur d'eau est  $z_0$ .

$$P_A(z) = P_0 + \rho_v g (z_0 - z) \quad \text{car} \quad P_A(z_0) = P_0$$

de même pour le compartiment B :

$$P_B(z) = P_0 + \rho_v g (z_0 + h - z) \quad \text{car} \quad P_B(z_0 + h) = P_0$$

À  $z \leq z_0$  fixé, on a donc

$$P_A(z) - P_B(z) = -\rho_v g h$$

L'énoncé n'est pas très clair, la pression ne peut pas être uniforme dans les compartiments, mais la différence de pression à une altitude donnée est constante.

### IV.2. Potentiel chimique

IV.2.a.

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

IV.2.b.

$$\mu_{i,\phi} = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{n_{j \neq i}, P, T}$$

$\mu_{i,\phi}$  s'exprime en joule par mole.

IV.2.c. Il s'agit du volume molaire du constituant  $i$ . Les volumes molaire sont indépendants de la pression car on est en phase condensée.

### IV.3. Pression osmotique

IV.3.a.

$$\mu_i = \mu_i^0 + V_i^* (P - P^0) + RT \ln(x_i)$$

On en déduit (égalité des potentiels chimiques) :

$$\mu_1^0 + V_1^* (P_A - P^0) = \mu_1^0 + V_1^* (P_B - P^0) + RT \ln(x_{1,B})$$

$$V_1^* (P_A - P_B) = RT \ln(x_{1,B}) = RT \ln\left(1 - \sum_{j \neq 1} x_j\right) \stackrel{D.L.1}{\approx} -RT \sum_{j \neq 1} x_j$$

$$\Pi = RT \frac{\sum_{j \neq 1} x_j}{V_1} = RTc$$

IV.3.b.

$$\Pi = k_B T \sum_{j \neq 1} n_j \quad (12)$$

IV.3.c.

$$h = \frac{k_B T}{\rho g} \sum_{j \neq 1} n_j$$

IV.3.d.

$$\Pi = RTc = 8,314 \times 298 \times 2 \times \frac{7}{58,5} \times 10^3 = 5,93 \text{ bar}$$

Attention, ici, il faut multiplier par deux la concentration car les deux ions comptent comme des solutés.

La pression trouvée est très élevée, mais la concentration est très élevée et on peut penser que le modèle des solutions idéales n'est plus valable (et le développement limité aussi).

IV.3.e.

$$\vec{F} = \Pi \vec{S}$$

IV.3.f. La pression osmotique contribue à la montée de l'eau dans les arbres, on l'utilise pour la dessalinisation de l'eau où purifier l'eau distillée. Elle peut également faire éclater les cellules (utilisation d'alcool sur des cellules végétales).

## V. INTERACTION ENTRE PARTICULES COLLOÏDALES. COAGULATION

1. Si  $a \gg \frac{1}{\kappa}$  l'hypothèse est valable.

### V.2. Interaction de Van der Waals entre les deux particules.

V.2.a. Le signe - traduit le fait que les forces à longue distance sont attractives. (Forces de Van der Waals)

V.2.b. La valeur de n est 6.

$$V.2.c. \vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}(V) = \frac{-nB}{r^{n+1}} \vec{e}_r = \frac{-6B}{r^7} \vec{e}_r$$

V.2.d. Pour deux charges  $V \propto \frac{1}{r}$  Le potentiel est à longue portée alors que les forces de Van der Waals diminuent beaucoup plus rapidement.

V.2.e.

V.2.f. Pour l'absorption d'une molécule sur une surface, le potentiel  $V_A'$  doit être pris en compte.

### V.3. Interaction électrostatique entre deux particules colloïdales.

V.3.a. En utilisant la symétrie du problème :

$$\Psi_m = 2\Psi_1(x) = 2\Psi_d \exp\left(-\kappa \frac{D}{2}\right)$$

V.3.b.

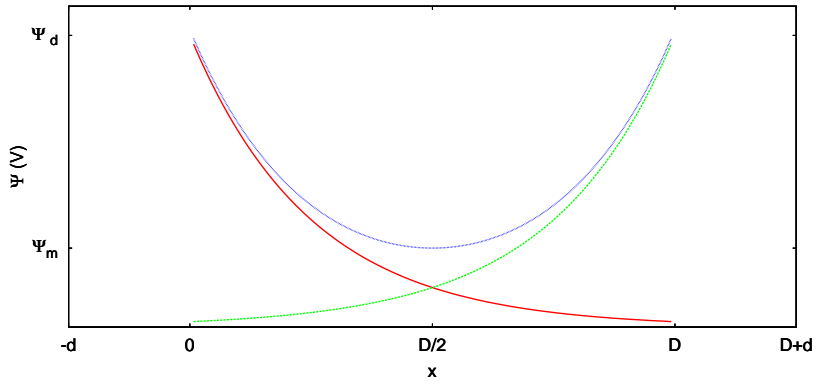


Figure 5 – Allure de  $\Psi_1$  (en rouge),  $\Psi_2$  (en vert) et  $\Psi$  (en bleu)

## V.4. Pression osmotique

V.4.a. On utilise les équations (8) et (12) :

$$p_m = k_B T (n_c + n_a) = k_B T n_0 \left( \exp\left(-\frac{ze\Psi_m}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{ze\Psi_m}{k_B T}\right) \right)$$

$$p_m \stackrel{D.L.1}{\approx} k_B T n_0 \left( 1 - \frac{ze\Psi_m}{k_B T} + \frac{1}{2} \frac{z^2 e^2 \Psi_m^2}{k_B^2 T^2} + 1 + \frac{ze\Psi_m}{k_B T} + \frac{1}{2} \frac{z^2 e^2 \Psi_m^2}{k_B^2 T^2} \right) = k_B T n_0 \left( 2 + \frac{z^2 e^2 \Psi_m^2}{k_B^2 T^2} \right)$$

$$p_{ext} = 2k_B T n_0$$

$$\Delta p_m = n_0 \frac{z^2 e^2 \Psi_m^2}{k_B T} = \frac{1}{2} \kappa^2 \varepsilon \Psi_m^2$$

V.4.b.

$$[p] = \frac{[Force]}{[surface]} = \frac{MLT^{-2}}{L^2}$$

$$[\varepsilon \kappa^2 \Psi^2] = [\varepsilon][\vec{E}^2] = [Énergie volumique électrique] = \frac{[Énergie]}{[volume]} = \frac{ML^2T^{-2}}{L^3}$$

V.4.c.  $V_R(D)$  est le travail par unité de surface à fournir pour approcher une plaque de surface  $S$  de l'infini à  $D$  :

$$V_R(D)S = - \int_{\infty}^D \vec{F} \cdot d\vec{D}'$$

$$\Rightarrow V_R(D) = - \int_{\infty}^D \Delta p_m dD'$$

V.4.d.

$$V_R(D) = - \int_{\infty}^D \frac{1}{2} \kappa^2 \varepsilon \Psi_m^2 dD' = - \int_{\infty}^D \frac{1}{2} \kappa^2 \varepsilon 4 \Psi_d^2 \exp(-\kappa D') dD'$$

$$V_R(D) = 2\kappa \varepsilon \Psi_d^2 \exp(-\kappa D)$$

## V.5. Énergie potentielle totale

Il faut prendre en compte l'effet de la pression osmotique et des forces de Van der Waals :

$$V_T(D) = V_A(D) + V_R(D)$$

## V.6. Métastabilité de la solution colloïdale

V.6.a. La concentration  $c_c$  correspond à la courbe du milieu sur le schéma 8.

$$-\frac{A}{12\pi D_1^2} + 2\kappa \varepsilon \Psi_d^2 \exp(-\kappa D_1) = 0 = -\frac{A}{12\pi D_1^2} + V_R(D_1)$$

$$\frac{2A}{12\pi D_1^3} - 2\kappa^2 \varepsilon \Psi_d^2 \exp(-\kappa D_1) = 0 = \frac{2A}{12\pi D_1^3} - \kappa V_R(D_1)$$

$$\frac{2}{D_1} V_R(D_1) - \kappa V_R(D_1) = 0 \Rightarrow D_1 = \frac{2}{\kappa}$$

V.6.b.

$$V_T(D_1) = 0 = -\frac{A}{12\pi} \frac{\kappa^2}{4} + 2\kappa \varepsilon \Psi_d^2 \exp(-2)$$

On en déduit  $\kappa = 0$  (physiquement impossible si on a bien des ions en solution) où :



$$c_c = \frac{n_0}{\mathcal{N}_A} = \frac{4608\pi^2 \epsilon^3 \Psi_d^4 k_B T \exp(-4)}{z^2 e^2 A^2 \mathcal{N}_A}$$

V.6.c. – Courbe (a) : courbe du milieu

– Courbe (b) : courbe sans extremum

– Courbe (c) : courbe avec le maximum le plus élevé

V.6.d. La solution est métastable s'il existe un domaine pour lequel  $V_T$  présente un extremum (stabilité) et si  $V_T < 0$  (énergie du système plus faible à distance finie qu'à l'infini). On en déduit que la solution colloïdale est métastable si  $c \leq c_c$ . Pour  $c > c_c$ , on cherche à rapprocher des particules qui ont la même charge en surface, ce qui est défavorable.

V.6.e. Si  $z$  augmente,  $c_c$  diminue car les interactions électrostatiques sont plus importantes. La loi de Schulz-Hardy n'est pas vérifiée :  $c_c \propto z^{-2}$ . Le fait qu'on ait négligé la géométrie des particules peut expliquer cette différence.

V.6.f. Pour le sulfate d'aluminium, les charges des ions sont plus élevées, on s'attend donc à avoir un meilleur pouvoir coagulant. Mais le sel n'est plus stœchiométrique..

V.6.g. On peut penser que lors de son écoulement, le fleuve s'enrichit en sels minéraux (grâce à l'érosion des sols), à l'embouchure des fleuves, on peut dépasser la concentration critique ce qui génère des boues (par coagulation des particules).

V.6.h. Comme attendu quand  $z$  augmente,  $c_c$  diminue car la charge est plus vite écrantée.

$$\Psi_d = \sqrt[4]{\frac{c_c z^2 e^2 A^2 \mathcal{N}_A}{4608\pi^2 \epsilon^3 k_B T \exp(-4)}}$$

	$z$	$\psi_d(V)$
<i>LiCl</i>	1	$2,98 \cdot 10^{-3}$
<i>NaCl</i>	1	$2,88 \cdot 10^{-3}$
<i>MgSO<sub>4</sub></i>	2	$1,45 \cdot 10^{-3}$

V.7.  $k_B T$  est l'ordre de grandeur de l'énergie que peut avoir une molécule. Si l'énergie d'une particule est supérieure à la barrière de potentiel, la particule n'est plus dans un état lié, la coagulation n'a plus lieu.

## VI. MESURE DE POTENTIEL DE SURFACE. POTENTIEL ZÊTA

### VI.1. Calcul de potentiel zêta. Electro-osmose

VI.1.a.

$$\frac{\partial \Psi(x, z)}{\partial z} = -E_z \Rightarrow \Psi(x, z) = \Phi(x) - E_z z$$

$$\zeta = \Psi(0, z) - \lim_{x \rightarrow \infty} \Psi(x, z) = \Phi(0) - E_z z - \left( \lim_{x \rightarrow \infty} \Phi(x) - E_z z \right)$$

$\zeta$  ne dépend donc pas de  $z$ .

De plus vu que  $\Psi(x, 0) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$ ,  $\boxed{\zeta = \Psi(0, 0)}$ .

VI.1.b. *Bilan des forces*

La question est un peu "brutale", en général, on donne l'expression de la force de frottement visqueux du plan supérieur sur le plan inférieur pour arriver à l'expression demandée.

$$\vec{F}_{v, plan} = \eta \frac{\partial v_z}{\partial x} dx dy \vec{e}_z$$

On fait un bilan sur une particule de fluide de volume  $dx dy dz$  ayant une vitesse  $\vec{v} = v(x) \vec{e}_z$  :

$$\vec{F}_v = \left( \eta \frac{\partial v_z}{\partial x} \Big|_{x+\frac{dx}{2}} - \eta \frac{\partial v_z}{\partial x} \Big|_{x-\frac{dx}{2}} \right) dx dy \vec{e}_z$$

Les termes sur  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$  sont nuls car  $\vec{v} = v(x) \vec{e}_z$

$$\vec{F}_v = \eta \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} dx dy dz \vec{e}_z$$

VI.1.c. *Accélération de la particule de fluide*

- L'accélération locale est le terme  $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$  elle indique une dépendance explicite du temps dans l'accélération totale.
  - L'accélération convective est le terme  $(\vec{v} \cdot \text{grad})(\vec{v})$ , c'est un terme non linéaire dû au fait qu'une particule de fluide est déformable.
  - L'accélération totale est la somme des deux accélérations précédentes et s'écrit  $\frac{D\vec{v}}{Dt}$ , c'est l'accélération Eulérienne avec laquelle on peut écrire la seconde loi de Newton.
- Ici, elles sont toutes les trois nulles car le problème est indépendant du temps et le seul terme qui pourrait ne pas être nul :  $v_z \frac{\partial v_z}{\partial z}$  est nul car  $v_z$  ne dépend pas de  $z$ .

VI.1.d. On applique le principe fondamental de la dynamique :

$$\frac{D\vec{v}}{Dt} = \vec{F}_{el} + \vec{F}_v = \vec{0} \Rightarrow -\rho E_z \stackrel{(9)}{=} \boxed{E_z \varepsilon \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \eta \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2}} \quad (13)$$

VI.1.e. On déduit de la question précédente (13) que :

$$\frac{E_z \varepsilon}{\eta} \Psi(x, 0) = v_z(x) + Ax + B$$

De plus  $\Psi(x, 0) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$  et  $v_z(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} v_{eo}$  On en déduit que  $A = 0$  et  $B = -v_{eo}$

$$\boxed{v_z(x) = \frac{E_z \varepsilon}{\eta} \Psi(x, 0) + v_{eo}}$$

On a également  $v_z(0) = 0$  (continuité de la vitesse), on exprime  $v_z$  en  $x = 0$  :

$$v_z(0) = 0 = \frac{E_z \varepsilon}{\eta} \zeta + v_{eo} \Rightarrow \boxed{v_{eo} = -\frac{E_z \varepsilon}{\eta} \zeta}$$

On trouve ensuite facilement l'expression demandée pour  $u_{eo}$ . On voit que la mobilité est proportionnelle à la constante diélectrique du milieu et inversement proportionnelle à la viscosité.

VI.1.f.  $v_z$  varie significativement sur la même échelle que  $\Psi$  donc  $\frac{1}{\kappa}$

## VI.2. Expérience d'électro-osmose sur un tube capillaire

VI.2.a. Dans ce cas on a une situation symétrique ou les deux bords du capillaire jouent le rôle de particule solide.

VI.2.b.

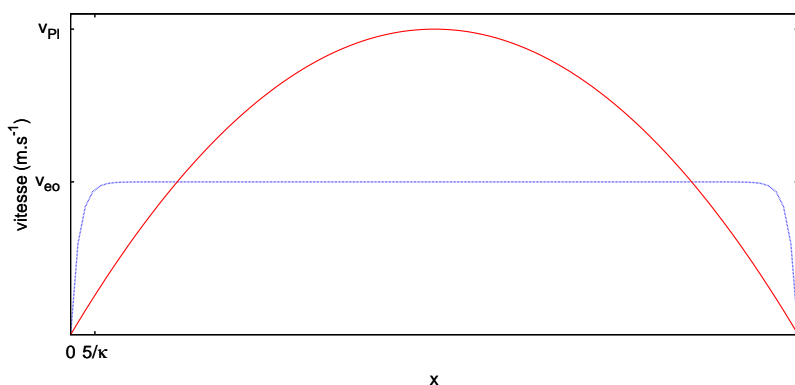


Figure 6 – Allure de la vitesse pour l'électro osmose (en bleu) et de la vitesse pour un écoulement de Poiseuille (en rouge)

Pour un écoulement de Poiseuille, l'écoulement à un profil parabolique, pour l'électro osmose, au delà de  $\frac{5}{\kappa}$  la vitesse est quasiment uniforme. Pour l'écoulement électro-osmotique la vitesse tend très rapidement vers  $v_{eo}$ , comme s'il y avait un piston qui faisait bouchon.

VI.2.c.

$$Q_v \approx \pi r^2 v_{eo}$$

VI.2.d.

$$\boxed{E_z = \frac{U}{d'} = 10000 V.m^{-1}}$$

$$\boxed{\zeta = -\frac{\eta v_{eo}}{\varepsilon E_z} = \frac{9.10^{-4} \times 0,5.10^{-3}}{78,3 \times 8,85.10^{-12} \times 10000} = -6,5.10^{-2} V}$$

Malgré un champ très élevé,  $\zeta$  reste faible.

### VI.3. Expérience d'électrophorèse

#### VI.3.a. Profil de vitesse $v_l(x)$ pour le solvant

$$v_l(h) = \alpha h^2 + \beta = -U_{lim}$$

Le tube est fermé aux extrémités donc le débit volumique dans un plan à  $z$  fixé doit être nul :

$$\int_{-h}^h (\alpha x^2 + \beta) dx = 0$$

$$\alpha = -\frac{3}{2h^2} U_{lim}, \beta = \frac{1}{2} U_{lim}$$

#### VI.3.b. Profil de vitesse $v_p(x)$ pour les particules colloïdales

voir la question VI. 1. e. pour l'expression de  $v_{eo}$ . On en déduit

$$v_p(x) = -\frac{3}{2h^2} U_{lim} x^2 + \frac{1}{2} U_{lim} - \frac{E_z \epsilon}{\eta} \zeta$$

#### VI.3.c.

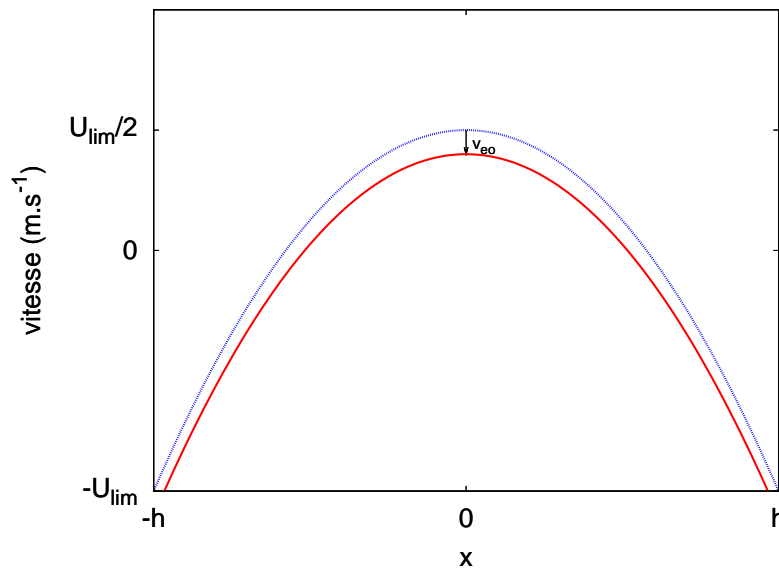


Figure 7 – Allure de  $v_l$  (en bleu) et de  $v_p$  (en rouge)

VI.3.d. En regardant en  $x=0$ , si on peut mesurer la vitesse du solvant et des particules, la différence des deux nous donne  $v_{eo}$

#### VI.3.e. Comparaison avec la loi de Stokes

On applique le principe fondamental de la dynamique sur la particule dans un écoulement permanent :

$$m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \vec{0} = Q \vec{E} - 6\pi\eta a \vec{v}_E$$

$$\vec{v}_E = \frac{Q \vec{E}}{6\pi\eta a}$$

$$\vec{v}_{eo} = \frac{Q \vec{E}}{4\pi\eta a}$$

Il y a un facteur de proportionnalité entre les deux vitesses, la présence de la couche diffuse ne change pas la nature de l'écoulement.