

SESSION DE 2005

**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

section : sciences physiques

option : chimie

composition de physique

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

N.B. : *Hormis l'en-tête détachable, la copie que vous rendrez ne devra, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Les milieux colloïdaux sont constitués de particules de petite taille (échelle de longueur comprise entre 1 nm et 1 μm dans au moins une direction) dispersées dans un milieu qui sera considéré comme continu. Ce problème étudie quelques propriétés physiques des phénomènes qui se produisent au voisinage de l'interface particules colloïdales/solvant.

La température absolue est notée T et sera prise égale à 298 K (25°C) dans l'ensemble du problème. Les principales données numériques sont regroupées à la fin de l'énoncé.

I. Analogies électrocinétiques

I.1. Dipôle RC

I.1.a. Condensateur

I.1.a.1. Donner la définition d'un dipôle passif linéaire.

I.1.a.2. Décrire succinctement la constitution d'un condensateur.

I.1.a.3. Quel est le comportement du condensateur en régime continu ?

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

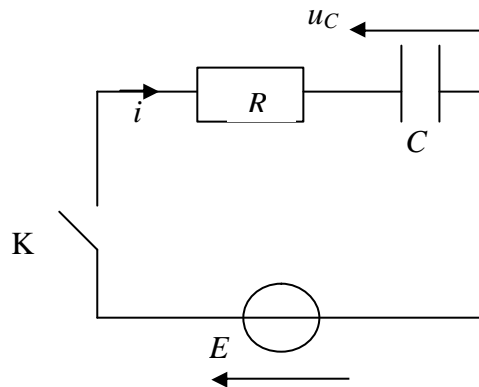


Figure 1

A l'instant $t = 0$, le condensateur est déchargé et on ferme l'interrupteur K (figure 1).

I.1.b.1. Établir l'équation différentielle à laquelle obéit la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur.

I.1.b.2. En déduire l'expression de la tension $u_C(t)$ et de l'intensité $i(t)$. Quel commentaire peut-on faire sur la continuité du courant et de la tension aux bornes du condensateur à la fermeture de l'interrupteur ?

I.1.b.3. Faire un bilan énergétique.

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

A l'instant $t = 0$, le condensateur est déchargé et on ferme l'interrupteur K (figure 2).

I.1.c.1. Établir l'équation différentielle à laquelle obéit la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur. En déduire l'expression de la tension $u_C(t)$ et des intensités $i_C(t)$ et $i_R(t)$.

I.1.c.2. Donner l'allure des courbes représentant les variations de u_C , i_R et i_C en fonction du temps.

I.1.c.3. A quelle condition peut-on considérer que $i_R \ll i_C$?

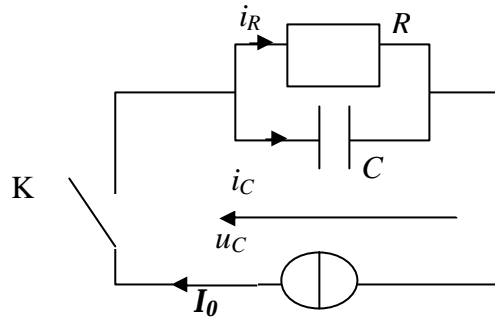


Figure 2

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

On considère une interface électrode-solvant dont un modèle équivalent possible est un dipôle D constitué d'un conducteur ohmique de résistance R_0 associé en série avec un dipôle R_1C (figure 3).

L'ensemble est branché aux bornes d'une source idéale de courant $h(t)$ délivrant une impulsion de courant telle que :

- $h(t) = I_0 = \text{constante}$ pour une date vérifiant : $-t_{imp} < t \leq 0$
- $h(t) = 0$ sinon, c'est-à-dire pour $t \leq -t_{imp}$ ainsi que pour $t > 0$.

Initialement ($t < -t_{imp}$), le condensateur est déchargé. On s'intéresse à la tension $u(t)$ aux bornes de ce dipôle pour $t > -t_{imp}$.

On note :

- i_f , l'intensité du courant, appelé courant faradique, traversant la résistance R_1
- i_c l'intensité du courant, appelé courant capacitif, traversant le condensateur C .

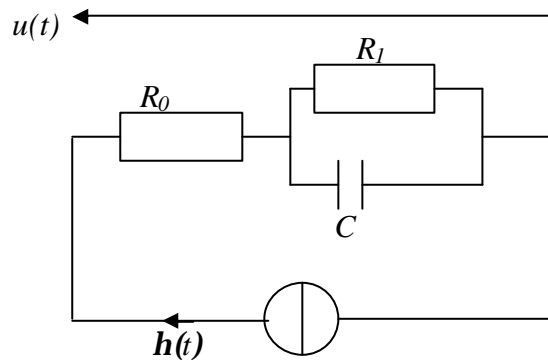


Figure 3

I.2.a. A quelle condition sur t_{imp} peut-on négliger i_f devant i_c pendant la durée de l'impulsion ? Cette condition sera respectée par la suite.

Que vaut alors la charge du condensateur à l'instant $t = 0$?

I.2.b. Montrer qu'à l'instant $t = 0$, la tension $u(t)$ passe de façon brutale d'une valeur u_1 à $t = 0^-$ à une valeur u_2 à $t = 0^+$. Donner les expressions de u_1 et de u_2 .

I.2.c. Etablir l'expression de $u(t)$ pour $t > 0$. On fera apparaître une constante de temps τ adaptée.

Tracer l'allure de la fonction $u(t)$ pour $t > -t_{imp}$.

Expliquer comment il est possible d'accéder aux valeurs de R_I et de C à partir de l'enregistrement de la fonction $u(t)$.

I.2.d. A.N. $t_{imp} = 10 \mu s$; $I_0 = 50 \text{ mA}$; $u_1 = 55 \text{ mV}$; $u_2 = 50 \text{ mV}$; au bout du temps $t_1 = 230 \mu s$ après l'impulsion, la tension $u(t_1)$ vaut $u_2/10$.

Déterminer C , R_0 , R_I et t .

Etait-il légitime de négliger i_f devant i_c ?

I.2.e. Que représentent la capacité C ainsi que les résistances R_0 et R_I dans le cas où le dipôle D modélise l'interface électrode-solvant ?

II. Transport de matière diffusif

II.1. Profil de concentration en régime permanent

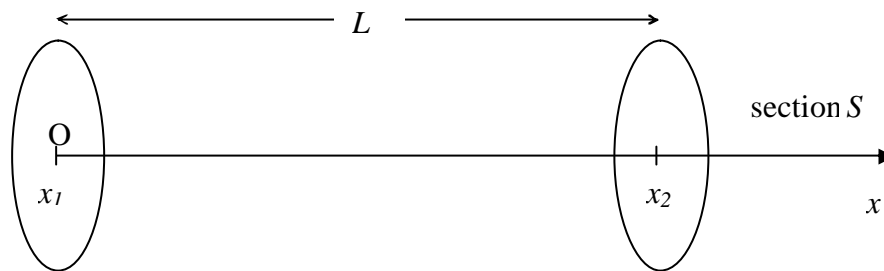


Figure 4

On étudie le transport diffusif unidirectionnel, parallèlement à Ox , de particules dans un cylindre de longueur L dans la direction Ox et de section S (figure 4). Ce cylindre est limité par les abscisses $x_1 = 0$ et $x_2 = L$. On note $c(x, t)$ la concentration des particules étudiées, D leur coefficient de diffusion et \vec{j}_n le vecteur densité volumique de courant de particules.

II.1.a. Quelle est la direction du vecteur \vec{j}_n dans le problème étudié ?

II.1.b. Rappeler la première loi de Fick. Qu'exprime-t-elle ?

II.1.c. Etablir l'expression de d^2N , variation de quantité de matière dans une tranche d'épaisseur dx pendant la durée dt . Etablir la seconde loi de Fick en utilisant la quantité de matière d^2N .

II.1.d. Quelle est l'expression de $c(x)$ en régime permanent ? Donner l'allure de la fonction $c(x)$ dans ce cas. On posera $c_1 = c(x_1)$ et $c_2 = c(x_2)$.

II.2. Profil de concentration en régime sinusoïdal forcé

Le milieu n'est plus limité à l'abscisse x_2 ($L \rightarrow +\infty$). On impose :

$$c(x=0, t) = c_0 + c_3 \cos \omega t,$$

avec $0 < c_3 < c_0$; ω représente la pulsation du régime sinusoïdal forcé. On prend comme condition aux limites lorsque $x \rightarrow +\infty$: $\lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c_0$.

On pose : $\Delta c(x, t) = c(x, t) - c_0$. On note :

- $\underline{\Delta c}(x, t)$ la grandeur complexe associée à $\Delta c(x, t)$ en régime sinusoïdal forcé : $\underline{\Delta c}(x, t) = \underline{\Delta c}(x) e^{i\omega t}$, avec $i^2 = -1$
- $\Re(\underline{\Delta c}(x, t)) = \Delta c(x, t)$.

II.2.a. Quelle est l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $\Delta c(x,t)$ et par $\underline{\Delta c}(x,t)$?

II.2.b. On cherche pour $\Delta c(x,t)$ une solution de la forme :

$$\Delta c(x,t) = [A \cos(\mathbf{w}t - kx) + B \sin(\mathbf{w}t - kx)] \exp(-x/d)$$

où k , d , A et B sont des constantes, k et d étant positives.

Quelle forme prend alors $\underline{\Delta c}(x,t)$?

II.2.c. Déterminer A et B en fonction de c_3 .

II.2.d. Montrer que $k = 1/d = (\mathbf{w}/D)^{1/2} / \sqrt{2}$.

Préciser la signification physique de k et d .

II.2.e. Soit $F_n(x,t)$ le flux de particules à travers la section S à l'abscisse x et au temps t . On note $\underline{F}_n(x,t)$ la grandeur complexe correspondante.

Quelle relation lie $F_n(x,t)$ et $\Delta c(x,t)$?

II.2.f. On pose $\underline{Z}_n = \underline{\Delta c}(x,t) / \underline{F}_n(x,t)$.

Préciser la dimension de \underline{Z}_n .

Etablir l'expression de \underline{Z}_n en fonction de S , D et \mathbf{w} .

II.2.g. Quelles sont en électrocinétique les grandeurs analogues de Δc , F_n et \underline{Z}_n ?

II.2.h. Comparer la dépendance en \mathbf{w} (exposant de \mathbf{w}) de $\underline{Z}_n(\mathbf{w})$ avec celles d'une bobine et d'un condensateur. Commenter.

Dans les parties qui suivent (parties III à VI), on considère une surface plane, infinie, perpendiculaire à l'axe Ox , d'abscisse $x = 0$, correspondant à une interface entre une solution aqueuse (demi-espace $x > 0$) et une électrode métallique (demi-espace $x < 0$) (figure 5). On décrit ce système à l'aide du modèle électrostatique de la **double couche électrique de Gouy-Chapman** :

- l'électrode, qui constitue la 1^{ère} couche chargée, possède une densité surfacique de charge uniforme s_0 ;
- il existe au voisinage de l'électrode une couche de solvant neutre d'épaisseur d , neutre, ne contenant pas d'ions ;
- pour $x > d$, la solution aqueuse contenant des ions constitue une 2^{ème} couche chargée, appelée **couche diffuse**. L'abscisse $x = d$ correspond à l'origine de cette couche diffuse.

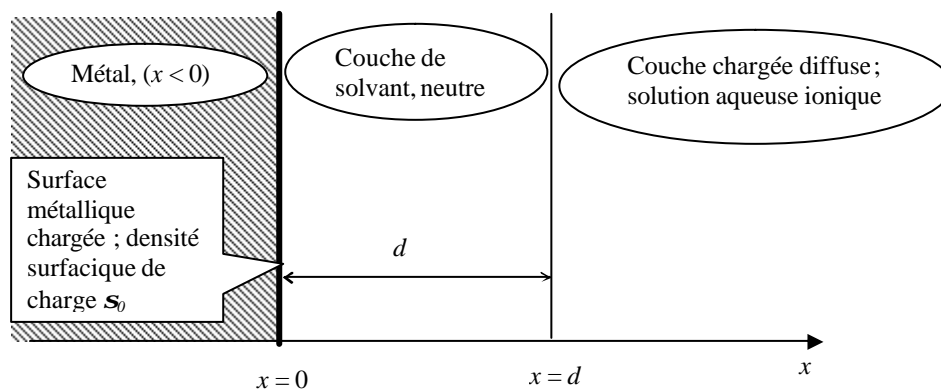


Figure 5

III. Equation de Poisson-Boltzmann

Dans cette partie, on étudie l'influence d'une surface chargée (électrode ou surface solide d'une particule colloïdale par exemple) sur la répartition des concentrations et des charges ioniques dans une solution.

On cherche à établir les expressions des concentrations ioniques, du potentiel électrostatique ψ et de la densité volumique de charge ρ dans cette couche diffuse.

On note n_a et n_c les concentrations particulières respectivement en anions et en cations.

On considère une solution aqueuse contenant uniquement un électrolyte du type z - z , où z représente la charge commune à chacun des deux ions (ex : $z = 1$ pour le chlorure de sodium ; $z = 2$ pour le sulfate de magnésium).

On suppose que les grandeurs ψ , ρ , n_c et n_a ne dépendent que de l'abscisse x .

On choisit l'origine des potentiels de façon que ψ soit nul à l'infini.

On cherche à déterminer la fonction $\psi(x)$ lorsque la répartition des deux types d'ions correspond à l'équilibre thermodynamique.

Pour les cations, on a ainsi :

$$n_c(x) = n_0 \exp\left(-\frac{E_{p,c}}{k_B T}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{z e \psi(x)}{k_B T}\right) \quad (\text{relation 1}),$$

avec :

- $E_{p,c}$ = énergie potentielle des cations
- e = charge élémentaire
- k_B = constante de Boltzmann
- n_0 = concentration particulière en cations loin de l'électrode, dans la solution non perturbée.

III.1. Proposer un ordre de grandeur pour l'épaisseur d de la couche de solvant.

III.2. Ecrire la relation (1'), analogue à la relation (1), pour la concentration $n_a(x)$ en anions.

III.3. Densité volumique de charge

III.3.a. Exprimer la densité volumique de charge $\rho(x)$ en fonction de e , z , $n_c(x)$ et $n_a(x)$.

III.3.b. Que vaut cette densité dans la solution non perturbée ?

On suppose $z_i e \psi(x) \ll k_B T$ (approximation de Debye-Hückel).

III.3.c. Effectuer un développement limité à l'ordre 1 de $\rho(x)$.

III.3.d. Que peut-on dire du terme d'ordre zéro ? Commenter.

III.4. Longueur de Debye

On pose :

$$\kappa = \sqrt{\frac{2 z^2 n_0 e^2}{\epsilon k_B T}} \quad (\text{relation 2}),$$

où $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ représente la permittivité de l'eau.

III.4.a. Rappeler l'équation de Poisson reliant le potentiel électrostatique ψ à la densité volumique de charge ρ , dans un milieu de permittivité $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$.

Ecrire cette équation à une seule dimension (x) en faisant apparaître κ .

III.4.b. Quelle est la dimension de $1/k$?

Quelle signification physique peut-on lui donner ?

Expliquer les variations de $1/k$ avec n_0 et z .

III.4.c. Calculer numériquement $1/k$ pour de l'eau salée à 25°C , renfermant 7 g de chlorure de sodium par litre. Commenter.

On donne : $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$; permittivité relative de l'eau à 25°C : $\epsilon_r = 78,3$.

III.5. Potentiel électrique dans la double couche

On note y_d le potentiel électrostatique à l'origine de la double couche diffuse.

III.5.a. Intégrer l'équation de Poisson et montrer que pour $x > d$,
 $y(x) = y_d \exp(-k(x-d))$.

On pose $s_d = \int_d^{+\infty} r dx$.

III.5.b. Quelle est la signification physique de s_d ? Donner son unité.

III.5.c. Montrer que $s_d = -e k y_d$. Commenter.

III.5.d. Etablir la relation entre s_d et la densité surfacique de charge s_0 de l'électrode ?

III.5.e. Soit y_0 le potentiel électrostatique à la surface de l'électrode. On pose $C_i = s_0 / (y_0 - y_d)$.

Exprimer y_0 en fonction de y_d , k et d .

Quelle est la signification physique de C_i ?

Exprimer C_i en fonction de e et de d . Commenter ce résultat.

IV. Pression osmotique

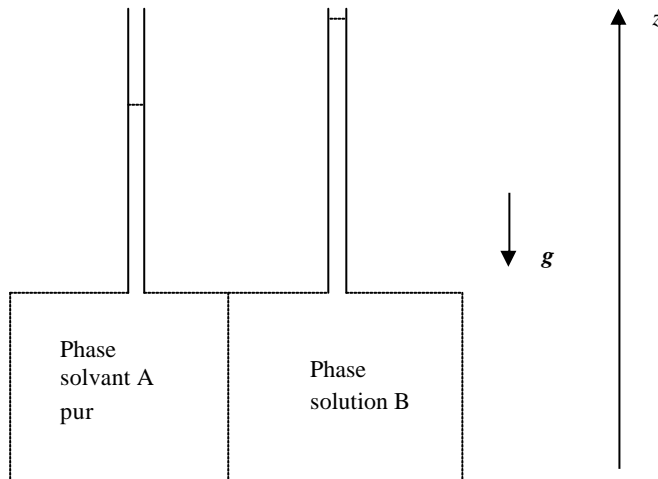


Figure 6

On considère le système (figure 6) thermostaté à la température T constitué :

- d'une phase A : le solvant 1 pur
- d'une phase B supposée idéale, renfermant n constituants i : le solvant 1 et $n-1$ solutés.

On se place dans le cas où la fraction molaire x_1 du solvant dans la phase B est voisine de 1. Les deux phases sont séparées par une membrane semi-perméable, plane, qui autorise le passage du solvant 1, mais pas celui des solutés 2 à n . Soit P_A (resp. P_B) la pression, supposée uniforme, dans le compartiment A (resp. B). On cherche à établir la relation entre P_A et P_B lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

IV.1. Equation de la statique des fluides

On considère un fluide homogène, incompressible, au repos, de masse volumique ρ , placé dans le champ de pesanteur supposé uniforme $\mathbf{g} = -g \mathbf{e}_z$.

IV.1.a. Etablir l'équation fondamentale de la statique des fluides et en déduire les relations existant entre les dérivées $\partial P / \partial x$, $\partial P / \partial y$, $\partial P / \partial z$, ρ et g .

IV.1.b. En déduire l'expression du champ de pression $P(x, y, z)$, puis la relation entre les pressions P_A , P_B , et la différence de niveau h entre les surfaces libres du liquide dans les tubes A et B ci-dessus. On supposera pour simplifier que la masse volumique ρ du fluide est la même dans les deux compartiments.

IV.2. Potentiel chimique

IV.2.a. Rappeler la définition de l'enthalpie libre G d'un système monophasé. Quelle est l'expression de sa différentielle dG ?

IV.2.b. Rappeler la définition du potentiel chimique $\mu_{i,j}$ du constituant i dans la phase j . Quelle est l'unité de $\mu_{i,j}$?

IV.2.c. Dans la phase j , à quelle grandeur $\left(\frac{\partial \mu_{i,j}}{\partial P_j} \right)_T$ correspond-elle ?

Pourquoi peut-on dire que $\left(\frac{\partial \mu_{i,A}}{\partial P_A} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial \mu_{i,B}}{\partial P_B} \right)_T$ sont indépendants de la pression ?

IV.3. Pression osmotique

A l'équilibre, on a la relation : $\mu_{1,A} = \mu_{1,B}$

On pose $P = P_B - P_A$.

On rappelle l'expression du potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange supposé idéal à la température T et à la pression P :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad (\text{relation 3})$$

où $\mu_i^*(T, P)$ représente le potentiel chimique du constituant i pur et x_i sa fraction molaire dans le mélange.

IV.3.a. Montrer que la pression osmotique s'écrit : $P = RT c$ avec $c = \sum_{i \neq 1} c_i$, où c_i représente la concentration molaire du soluté i .

IV.3.b. Exprimer P en fonction des concentrations particulières notées n_i des solutés, de la constante de Boltzmann k_B et de la température T .

IV.3.c. Déterminer la différence de niveau de liquide h .

IV.3.d. A.N. Calculer P pour de l'eau salée (25°C) renfermant 7 g de chlorure de sodium par litre. Commenter.

IV.3.e. Quelle est la force exercée sur la paroi de la membrane dont la surface est S ?

IV.3.f. Citer au moins une conséquence importante de la notion de pression osmotique.

V. Interaction entre particules colloïdales. Coagulation.

Dans cette partie, on se propose d'aborder une version simplifiée du problème de la stabilité des solutions colloïdales. Pour cela, on étudie l'interaction de deux particules colloïdales identiques (double couches identiques notamment), immobiles et sphériques, de rayon a . On fait l'hypothèse que deux forces prédominent dans cette interaction :

- une force attractive de Van der Waals
- une force électrostatique répulsive, entre leurs deux doubles couches chargées.

On veut déterminer à quelles conditions cette dernière interaction cesse d'être suffisamment répulsive. La coagulation est alors rendue possible (théorie DLVO de Deryaguin, Landau, Vervey et Overbeck).

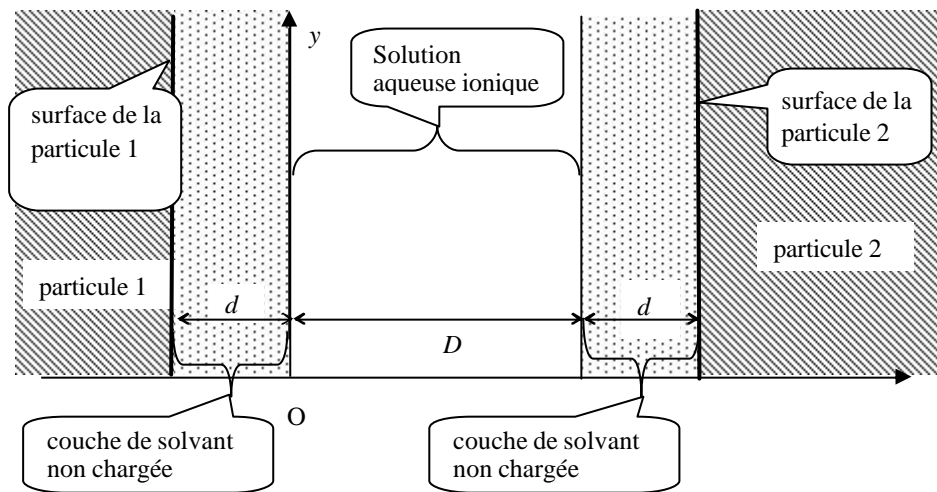


Figure 7

Le rayon a de chaque particule est grand. Donc le problème se ramène à une interaction entre deux plaques planes parallèles (figure 7). Chaque particule de colloïde est entourée d'une double couche électrique diffuse (Gouy Chapman), chargée, dont l'origine est à une distance d de sa surface. On note D la distance entre l'origine des deux couches diffuses. On suppose que le potentiel électrostatique est le même à l'origine de chacune des deux couches diffuses : $\psi(x=0) = \psi(x=D) = \psi_d$.

V.1. A quelle condition portant sur k et a , l'approximation passant d'un problème à symétrie sphérique à un problème plan est-elle justifiée ?

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

L'énergie associée à l'interaction de Van der Waals entre deux atomes ou molécules peut prendre la forme simplifiée :

$$V_a = -B/r^n$$

r est la distance séparant les deux particules.

B et n sont deux constantes positives.

V.2.a. Justifier le signe $-$ dans l'expression de V_a .

V.2.b. Quelle est la valeur de l'exposant n ?

V.2.c. Quelle est l'expression de la force correspondante ?

V.2.d. Comparer V_a et l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre deux charges ponctuelles.

V_A' est l'énergie potentielle d'interaction de Van der Waals entre une paroi solide plane (occupant un demi-espace plan) et un atome situé à une distance D de cette paroi. Elle peut être obtenue à partir de l'expression précédente :

$$V_A' = -\frac{\mathbf{p} B \mathbf{r}_s}{6D^3},$$

\mathbf{r}_s désignant la densité de particules dans le solide.

L'énergie potentielle surfacique d'interaction de Van der Waals entre deux plaques planes infinies, parallèles, situées à une distance D s'écrit quant à elle :

$$V_A(D) = -\frac{A}{12\mathbf{p} D^2},$$

où A est une constante appelée constante de Hamaker.

V.2.e. Sans effectuer de calcul complet, retrouver les deux exposants de D dans les expressions de V_A et de V_A' ci-dessus.

V.2.f. Citer un phénomène physico-chimique dont l'étude peut faire intervenir l'énergie V_A' .

V.3. Interaction électrostatique entre deux particules colloïdales

On évalue l'énergie correspondant à l'interaction entre deux particules colloïdales à partir de la pression osmotique qui règne dans l'espace situé entre les deux particules. On se limite toujours à l'interaction entre deux doubles couches planes, situées à une distance D l'une de l'autre (figure 7). On suppose que les résultats de la partie III obtenus pour une interface électrode-solution s'appliquent également pour une interface colloïde-solution. On considère que l'interpénétration entre les deux couches diffuses est faible. En particulier, on admet que le potentiel électrostatique $\mathbf{y}_i(x)$ ($i = 1 ; 2$) créé au niveau de la $i^{\text{ème}}$ couche diffuse a la même structure que celui obtenu à la question III.5. et que le potentiel résultant est : $\mathbf{y}(x) = \mathbf{y}_1(x) + \mathbf{y}_2(x)$. On pose $\mathbf{y}_m = \mathbf{y}(x = D/2)$.

V.3.a. Exprimer \mathbf{y}_m en fonction de \mathbf{y}_d , D et \mathbf{k} . On rappelle que l'on considère que les deux particules colloïdales ont le même potentiel \mathbf{y}_d à l'origine de leur couche diffuse et le même paramètre \mathbf{k} .

V.3.b. Dans le cas $\mathbf{y}_d > 0$, représenter sur un même schéma l'allure des fonctions $\mathbf{y}_1(x)$, $\mathbf{y}_2(x)$ et $\mathbf{y}(x)$. On fera apparaître le potentiel \mathbf{y}_d .

V.4. Pression osmotique

Soient :

- p_m la pression qui règne entre les deux particules colloïdales dans le plan médian d'abscisse $x = D/2$
- p_{ext} la pression dans la solution non perturbée, loin des particules
- $\Delta p_m = p_m - p_{ext}$.

La grandeur Δp_m peut être assimilée à une pression osmotique – comme la pression \mathbf{P} de la partie IV – causée par une variation de la concentration en ions.

V.4.a. En effectuant un développement limité au 2^{ème} ordre des concentrations particulières en ions, montrer que :

$$\Delta p_m = \frac{1}{2} k^2 e y_m^2$$

V.4.b. Vérifier l'homogénéité de la relation précédente.

V.4.c. On note $V_R(D)$ l'énergie potentielle d'interaction électrostatique par unité de surface entre les deux plaques et prenant en compte l'existence des deux doubles couches. Montrer qu'elle a pour expression :

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

V.4.d. En déduire l'expression de $V_R(D)$ en fonction de D , k , e et y_d .

V.5. Energie potentielle totale

Montrer que l'énergie potentielle surfacique totale $V_T(D)$ à prendre en compte pour cette étude de stabilité a pour expression :

$$V_T(D) = -\frac{A}{12pD^2} + 2k e y_d^2 \exp(-kD)$$

V.6. Métastabilité de la solution colloïdale

L'allure de la courbe $V_T(D)$ permet de déterminer si la suspension colloïdale est, d'un point de vue thermodynamique, stable, métastable ou instable (coagulation possible). On s'intéresse à l'influence de deux facteurs : la concentration molaire $c_i = n_i / N_A$ en sel et la valence z . Comme dans la partie III, on suppose que la solution aqueuse contient uniquement un électrolyte du type z - z . On appelle concentration critique de coagulation c_c la concentration en sel pour laquelle la fonction $V_T(D)$ vérifie les deux conditions suivantes :

- $V_T(D_l) = 0$
- $\left(\frac{dV_T}{dD} \right)_{D=D_l} = 0$.

V.6.a. Déduire de ces conditions une relation entre D_l et k lorsque $c_i = c_c$.

V.6.b. Montrer que $c_c = \frac{4608 p^2 e^3 ?^4 k_B T \exp(-4)}{z^2 e^2 A^2 N_A}$

On donne figure 8 l'allure de la courbe V_T en fonction de D dans les 3 cas suivants :

- (a) $c_i = c_c$ (b) $c_i < c_c$ (c) $c_i > c_c$.

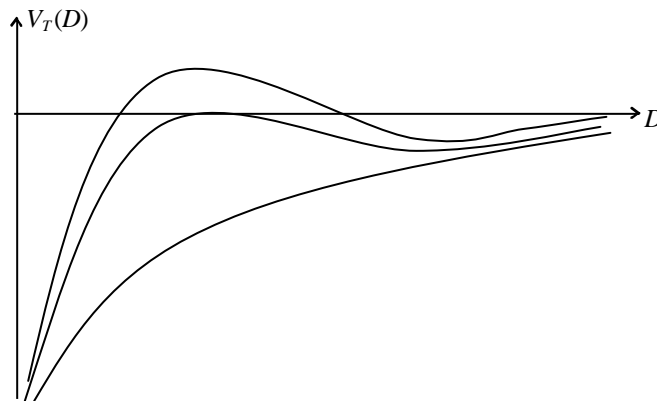


Figure 8

V.6.c. Identifier chaque courbe avec l'un des 3 cas mentionnés.

V.6.d. Que peut-on dire de la stabilité des solutions colloïdales ?

Discuter leur métastabilité selon les cas mentionnés ci-dessus.

Préciser dans quel(s) cas la coagulation est possible.

V.6.e. Commenter l'influence de la valence z des ions sur c_c .

La loi expérimentale de Schulze-Hardy selon laquelle c_c varie comme $1/z^6$ est-elle vérifiée ?

Quel facteur non pris en compte pourrait permettre de s'en rapprocher ?

V.6.f. Peut-on prévoir quel sera, du chlorure de sodium ou du sulfate d'aluminium, le meilleur agent coagulant ? Qu'en est-il en réalité ?

V.6.g. L'étude qui vient d'être faite permet-elle d'expliquer la formation de boues à l'embouchure de certains fleuves ?

V.6.h. Application numérique

Pour la coagulation à la température ambiante de particules colloïdales, de sulfure d'arsenic As_2S_3 , on observe que :

- $c_c = 58 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ lorsque l'électrolyte est le chlorure de lithium
- $c_c = 51 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ lorsque l'électrolyte est le chlorure de sodium
- $c_c = 0,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ lorsque l'électrolyte est le sulfate de magnésium.

Commenter l'évolution de c_c lorsque l'électrolyte est modifié.

On prend la valeur suivante pour la constante de Hamaker : $A = 10^{-20} \text{ J}$.

Déterminer, pour chacun des 3 électrolytes ci-dessus, la valeur du potentiel électrostatique ψ_d à la limite de la double couche diffuse. Commenter.

V.7. Expliquer en quoi il serait intéressant de comparer $k_B T$ avec la valeur de la barrière énergétique à franchir lorsque deux particules coagulent.

VI. Mesure de potentiel de surface. Potentiel zêta

La détermination du potentiel électrostatique à la surface, ou au voisinage immédiat de la surface, d'une particule colloïdale est intéressante, notamment parce que ce potentiel est lié à plusieurs phénomènes de transport : diffusion, conductivité électrique et propriétés hydrodynamiques. De plus, ce potentiel intervient lorsqu'on analyse des expériences d'électrophorèse, de sédimentation ou d'écoulement dans un capillaire par exemple.

Une bonne approximation du potentiel ψ_d de la couche diffuse est le potentiel électrocinétique, ou potentiel zêta, noté ζ . Il peut être déduit de mesures de mobilité électrique.

VI.1. Calcul du potentiel zêta. Electro-osmose

On étudie dans cette partie l'écoulement induit par un champ électrique dans la couche diffuse. On envisage tout d'abord une surface chargée, immobile, représentant la surface d'une particule colloïdale. On considère que cette surface est localement plane (plan yOz , figures 9 et 10). Un champ électrique extérieur uniforme $\vec{E}_0 = E_z \vec{e}_z$ est appliqué dans la direction Oz . Sous l'action de ce champ électrique, les ions de la couche diffuse se mettent en mouvement, entraînant avec eux le solvant.

On fait les hypothèses suivantes pour le profil de vitesse (figure 9) :

- le liquide reste immobile dans une couche d'épaisseur d au voisinage de la surface

- l'écoulement du fluide est unidirectionnel (direction Oz)
- la vitesse ne dépend que de x : $\vec{v} = v_z(x) \vec{e}_z$.

L'origine de l'axe Ox est à la distance d de la surface ; le plan $x = 0$ correspond donc à l'interface hydrodynamique liquide-solide.

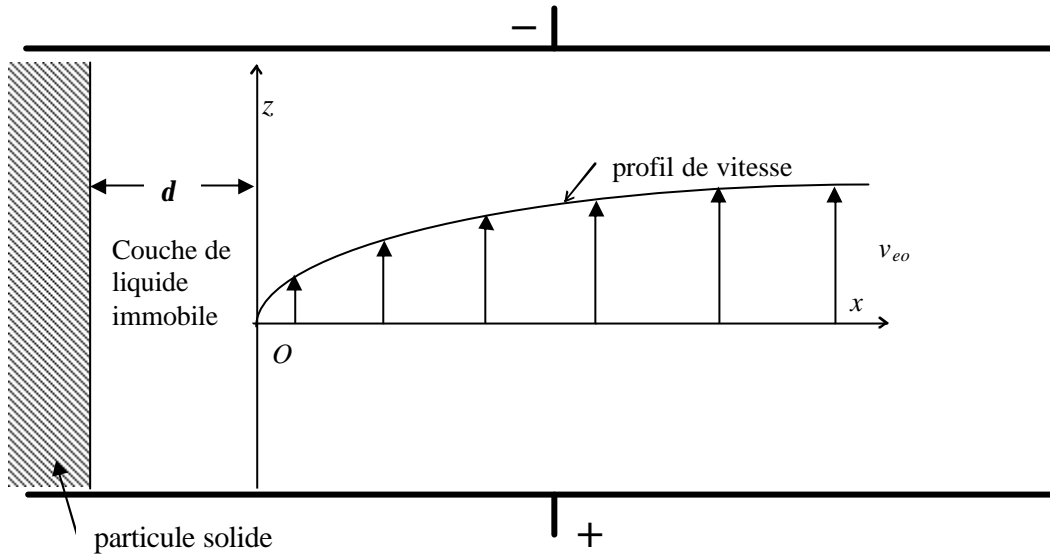


Figure 9

Le problème étant invariant suivant Oy , on note $y(x, z)$ le potentiel électrostatique ; sa variation selon Oz ne dépend que du champ appliqué E_0 : $\partial y / \partial z = -E_z$. L'origine des potentiels est prise de façon que $\lim_{x \rightarrow +\infty} y(x, 0) = 0$ (figure 10).

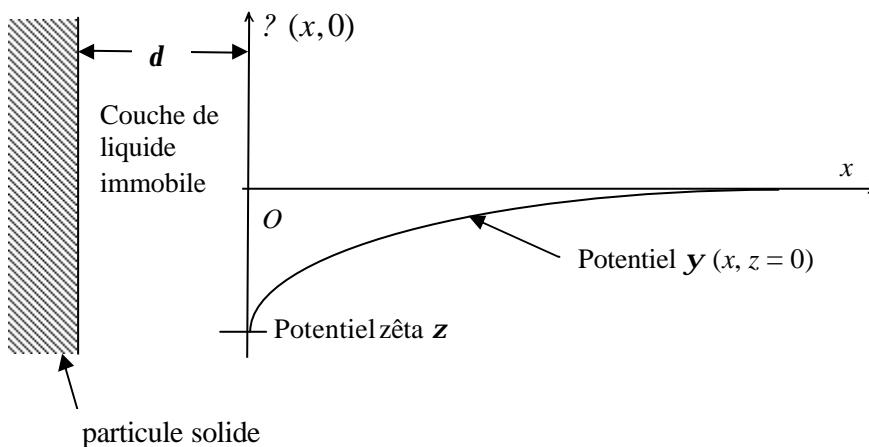


Figure 10

On définit le potentiel zêta par :

$$z = y(0, z) - \lim_{x \rightarrow +\infty} y(x, z).$$

z représente la différence de potentiel entre l'interface hydrodynamique où le fluide se met en mouvement et la solution non perturbée ($x \rightarrow +\infty$).

VI.1.a. Justifier que z est indépendant de z et que $z = y(0, 0)$.

VI.1.b. Bilan des forces

Le fluide possède une viscosité dynamique h égale à celle de l'eau pure.

La pression est uniforme dans la couche diffuse. On néglige les forces de pesanteur.

On considère une particule de fluide de volume $d^3t = dx dy dz$, de charge $d^3q = \mathbf{r} d^3t$ (\mathbf{r} = densité volumique de charge), centrée en un point $M(x, y, z)$ de la couche diffuse.

Cette particule de fluide est soumise :

- à une force électrostatique : $\vec{F}_{el} = \mathbf{r} E_z d^3t \cdot \vec{e}_z$.
- et à une force de frottement visqueux \vec{F}_v .

Montrer que :
$$\vec{F}_v = h \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} d^3t \cdot \vec{e}_z$$

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

Pour une particule de fluide, définir :

- l'accélération locale
- l'accélération convective
- l'accélération totale

On se place en régime permanent.

Que valent les 3 accélérations ci-dessus dans ce cas ?

VI.1.d. En utilisant l'équation de Poisson (question III.4.a.), montrer que :

$$E_z \mathbf{e} \frac{\partial^2 \mathbf{y}}{\partial x^2} = h \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2}$$

VI.1.e. On appelle :

- vitesse électro-osmotique la vitesse v_{eo} dans le solvant non perturbé par la couche diffuse, loin de la particule colloïdale
- mobilité électro-osmotique la quantité $u_{eo} = v_{eo} / E_z$.

Déterminer le profil de vitesse $v_z(x)$ en fonction de x et de v_{eo}

Exprimer v_{eo} en fonction de \mathbf{z} , \mathbf{e} , h et E_z .

Montrer que $u_{eo} = -\mathbf{e} \cdot \mathbf{z} / h$. Interpréter.

VI.1.f. Sur quelle échelle de distance le profil de vitesse varie-t-il de façon appréciable ?

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

On considère un tube capillaire en verre, cylindrique, d'axe Oz , de rayon r , dans lequel s'écoule, sous l'action d'un champ électrique extérieur $\vec{E}_0 = E_z \vec{e}_z$ une solution aqueuse contenant un électrolyte $z-z$, mais ne renfermant pas de particules colloïdales. En raison de la charge portée par la surface du verre, il se forme, à cette surface, une double couche diffuse de paramètre k . On définit un potentiel zêta $\mathbf{z} = \mathbf{y}_{\text{surface du verre}} - \mathbf{y}_{\text{solution non perturbée}}$

VI.2.a. Montrer que les résultats de la question précédente (VI.1.) peuvent être adaptés à cette nouvelle situation.

VI.2.b. Dans le cas où $r \gg 1/k$, tracer l'allure du profil de vitesse dans le capillaire.

Comparer ce profil avec celui de l'écoulement de Poiseuille dont on rappellera succinctement les principales caractéristiques.

Pourquoi parle-t-on dans ce cas d'écoulement « bouchon » ?

VI.2.c. Calculer le débit en volume Q_v dans le capillaire.

VI.2.d. A.N. On considère dans cette question que la paroi du tube capillaire est plane. On a créé par évaporation deux microélectrodes distantes de $d' = 100 \mu\text{m}$ et soumises à une différence de potentiel $U = 1\text{V}$. On mesure une vitesse d'écoulement $v_{eo} = 0,5 \text{ mm/s}$.

Calculer le champ E_z et le potentiel z associés à cet écoulement. Conclusion.

VI.3. Expériences d'électrophorèse

On étudie maintenant l'électrophorèse de particules colloïdales. z représente le potentiel zêta à la surface de la particule colloïdale. Le champ électrostatique extérieur est toujours appliqué dans la direction Oz : $\vec{E}_0 = E_z \vec{e}_z$. La solution colloïdale est placée dans un tube de verre d'axe Oz (parallèle au champ), fermé à ses deux extrémités, de section rectangulaire $2hb$ (largeur $2h$ dans la direction Ox et b dans la direction Oy). On considère dans la suite que $b \gg 2h$, de façon que les effets de paroi sont négligés dans la direction Oy . Le rayon a de la particule colloïdale est supposé suffisamment grand pour que l'écoulement soit considéré comme localement plan au voisinage de cette particule : on peut par conséquent appliquer les résultats de la question VI.1. On se place en régime permanent, dans le référentiel du tube.

Dans la partie du tube qui est éloignée de ses deux extrémités, les vitesses \vec{v}_l du solvant et \vec{v}_p des particules sont dirigées suivant Oz et ne dépendent que de x (figure 11) :

- $\vec{v}_l = v_l(x) \vec{e}_z$ pour le solvant
- $\vec{v}_p = v_p(x) \vec{e}_z$ pour les particules colloïdales.

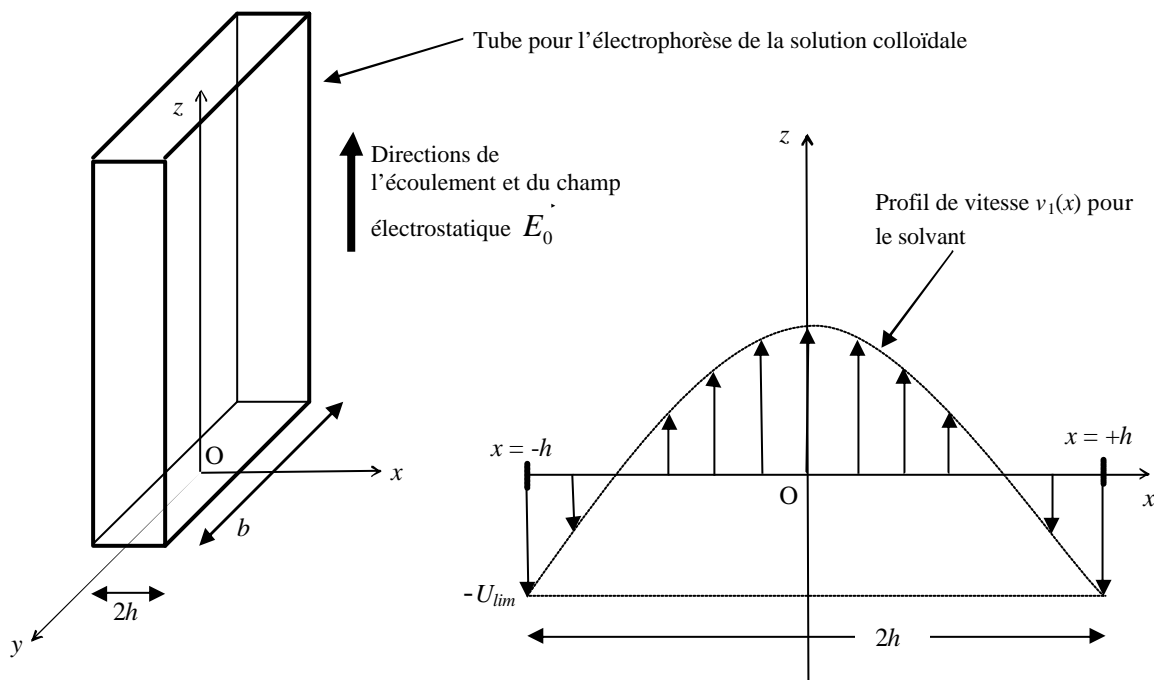


Figure 11

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

On suppose que $v_l(x)$ peut se mettre sous la forme : $v_l(x) = a x^2 + b$, a et b étant deux constantes. Sur les parois du tube ($x = -h$ et $x = +h$), la vitesse est égale à une vitesse électro-osmotique $-U_{lim}$ non nulle, caractéristique de l'interface solvant/verre.

Exprimer \mathbf{a} , \mathbf{b} et $v_I(x)$ en fonction de U_{lim} et de h .

On tiendra notamment compte du fait que le tube est bouché à ses extrémités.

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

On pose $v_{eo} = v_p(x) - v_I(x)$, vitesse électrophorétique dans le référentiel du solvant.

Exprimer v_{eo} en fonction de \mathbf{e} , \mathbf{z} , \mathbf{h} et E_z et en déduire le profil de vitesse $v_p(x)$.

VI.3.c. Tracer sur la même figure l'allure des deux profils de vitesse $v_I(x)$ et $v_p(x)$.

VI.3.d. On souhaite mesurer la vitesse v_{eo} à l'aide d'un microscope, en s'affranchissant de U_{lim} , qui est indéterminée. Montrer que le microscope doit être mis au point sur une région du liquide que l'on précisera.

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

On donne la relation entre la charge Q et le potentiel \mathbf{z} à la surface d'une particule sphérique de rayon a : $Q = 4\pi a e z$.

On se place en régime permanent.

Calculer la vitesse électrophorétique v_E d'une particule chargée plongée dans un champ électrostatique \vec{E}_0 qui est soumise à la force électrique et à la force visqueuse donnée par la loi de Stokes. Comparer v_E et v_{eo} .

Récapitulation des principales données numériques

- Accélération de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$
- Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- Pression atmosphérique normale $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Masse volumique de l'eau à 25°C $m = 997 \text{ kg.m}^{-3}$
- Viscosité dynamique de l'eau à 25°C $h = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$
- Charge élémentaire $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Boltzmann $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- Permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
- Permittivité relative de l'eau à 25°C $\epsilon_r = 78,3$
- Masse molaire de l'eau $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masses atomiques molaires Na : 23 g.mol^{-1} ; Cl : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$
- La température T est prise égale à 298 K dans l'ensemble du problème