

Corrigé du DM 14

MP*

Purification par décantation en bassin : X 2001



1. (a) Les particules en suspension décantent sous l'effet de la gravité; il faut prendre en compte la poussée d'Archimède et la viscosité pour estimer la vitesse de décantation. La décantation n'est possible que si la résultante du poids et la poussée d'Archimède est vers le bas.

$$\vec{f} = (\mu_{sol} - \mu)V\vec{g}$$

Il faut donc : $\mu_{sol} > \mu$

- (b) A l'aide de l'expression de la force de Stokes, on trouve que ν s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
La vitesse de décantation est atteinte lorsque la force de Stokes équilibre la force résultante vers le bas, donc :

$$(\mu_{sol} - \mu)Vg = 6\pi\mu\nu Rv$$

puis , avec $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, $v_d = \frac{2}{9\nu}(d-1)gR^2$

- (c) Application numérique : cf Table 1

La durée de décantation pour les particules de $0,5 \mu\text{m}$ de rayon est rédhitoire. La décantation ne peut servir qu'à éliminer les plus grosses particules. Il faut employer une autre méthode que la décantation simple pour éliminer les petites particules.

TABLE 1 – durée de décantation

R (μm)	50	5	0,5
v_d ($\mu\text{m/s}$)	$6,9 \cdot 10^3$	69	0,69
T 1 mètre	2,4 minutes	4h	16,9 jours

2. Pour les particules plus petites, la méthode par décantation nécessite un préalable : la coagulation.

- (a) Le champ électrique est dû à une densité $\sigma > 0$, donc il est dirigé de la surface de la particule vers la solution, c'est-à-dire selon les x croissants.

Dans la solution : $\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$ avec $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}V$, donc :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon}$$

- (b) Soient $n_+(x)$ et $n_-(x)$ les nombres volumiques d'ions respectivement positifs et négatifs à l'abscisse x . En exploitant la statistique de Boltzmann, on peut écrire :

$$n_+(x) = A_+ \exp\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right) \text{ et } n_-(x) = A_- \exp\left(\frac{-ZeV(x)}{k_B T}\right)$$

or, puisqu'on choisit $V(\infty) = 0$, $n_+(\infty) = n_-(\infty) = A_+ = A_- = n$

Donc :

$$\rho(x) = +Zen_+(x) - Zen_-(x) = -2nZ \text{esh}\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right)$$

Le potentiel $V(x)$ vérifie donc l'équation différentielle :

$$\boxed{V''(x) = \frac{2nZe}{\epsilon} \text{sh}\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

3. L'énergie potentielle des ions est ici supposée faible devant l'énergie d'agitation thermique.

- (a) Le potentiel décroît depuis la surface où il vaut V_0 jusqu'à l'infini où il est nul. Donc, si $eV_0 \ll k_B T$, on a aussi pour tout x : $eV(x) \ll k_B T$. L'équation différentielle précédente se simplifie alors selon :

$$V''(x) = \frac{2n(Ze)^2}{\epsilon} \left(\frac{V(x)}{k_B T}\right) = \frac{V(x)}{\lambda^2}$$

avec $\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2nZ^2 e^2}}$. Comme $V(\infty) = 0$ et $V(0) = V_0$, on a immédiatement :

$$\boxed{V(x) = V_0 \exp(-x/\lambda)}$$

λ apparaît comme une distance caractéristique de la décroissance de $V(x)$.

- (b) $E(x) = -\frac{dV}{dx} = \frac{V_0}{\lambda} \exp(-x/\lambda)$. A la surface de la particule : $E_0 = \frac{V_0}{\lambda} = \frac{\sigma}{\epsilon}$ Donc :

$$\boxed{V_0 = \frac{\lambda \sigma}{\epsilon}}$$

Pour un condensateur plan dont une des armatures (de surface S , distantes de e) serait au potentiel nul, et l'autre au potentiel V_0 , on aurait $CV_0 = Q = \sigma S$ avec $C = \epsilon S/e$. V_0 représente donc la différence de potentiel aux bornes d'un condensateur plan plongé dans un milieu de permittivité ϵ et dont l'épaisseur serait λ .

- (c) Application numérique : Avec une concentration d'ions de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, on trouve $\lambda = 3,1 \text{ nm}$. Cette distance est très petite devant le rayon de courbure des particules, donc les hypothèses du modèle plan sont valables.
4. L'énergie potentielle des ions ne peut plus être négligée devant l'énergie d'agitation thermique.
- (a) L'équation (1) est une équation différentielle autonome, c'est-à-dire une équation portant sur $V(x)$ qui ne contient pas explicitement x . On la multiplie par $V'(x)$ pour pouvoir intégrer l'équation de Poisson entre l'infini et x :

$$\frac{1}{2}V'^2(x) = \int_{\infty}^x \frac{2nZe}{\varepsilon} \text{sh} \left(\frac{ZeV(x)}{k_B T} \right) V'(x) dx = \frac{2nk_B T}{\varepsilon} \left[\text{ch} \left(\frac{ZeV(x)}{k_B T} \right) - 1 \right]$$

Mais $V'(x) = -E(x) < 0$. On a donc :

$$E(x) = \sqrt{\frac{8nk_B T}{\varepsilon} \text{sh} \left(\frac{ZeV(x)}{2k_B T} \right)} \quad (2)$$

A la surface, on aura donc :

$$\varepsilon E_0 = \sigma = \sqrt{8nk_B T \varepsilon} \text{sh} \left(\frac{ZeV_0}{2k_B T} \right)$$

- (b) Application numérique : Avec $V_0 = 0,1 \text{ V}$ et $T = 300 \text{ K}$, on obtient $eV_0/k_B T = 3,86$. Cette valeur montre que l'approximation de la question 3. n'est pas valable dans ces conditions. On utilise donc l'expression exacte pour trouver $\sigma = 0,04 \text{ C.m}^{-2}$ et la charge totale Q d'une particule sphérique de rayon $R = 0,5 \mu\text{m}$ $Q = 1,26 \cdot 10^{-13} \text{ C} = 7,9 \cdot 10^5 e$.
5. (a) On a vu (équation (2)) que

$$-\frac{dV}{dx} = E(x) = \sqrt{\frac{8nk_B T}{\varepsilon} \text{sh} \left(\frac{ZeV(x)}{2k_B T} \right)}$$

que l'on peut réécrire :

$$\frac{dV}{\text{sh} \left(\frac{ZeV}{2k_B T} \right)} = -\sqrt{\frac{8nk_B T}{\varepsilon}} dx$$

On peut intégrer cette équation entre $x = 0$ et x pour obtenir :

$$\frac{2k_B T}{Ze} \left[\ln \left| \text{th} \left(\frac{ZeV(x)}{4k_B T} \right) \right| - \ln \left| \text{th} \left(\frac{ZeV_0}{4k_B T} \right) \right| \right] = -\sqrt{\frac{8nk_B T}{\varepsilon}} x$$

De ceci on constate que $V(x)$ ne s'annule qu'à l'infini, donc $V(x) > 0$ pour tout x . On a donc :

$$\ln \text{th} \left(\frac{ZeV(x)}{4k_B T} \right) - \ln \text{th} \left(\frac{ZeV_0}{4k_B T} \right) = -\sqrt{\frac{2n(Ze)^2}{\varepsilon k_B T}} x = -\frac{x}{\lambda}$$

et finalement,

$$V(x) = \frac{4k_B T}{Ze} \text{Argth} \left[\text{th} \left(\frac{ZeV_0}{4k_B T} \right) \exp(-x/\lambda) \right]$$

Ce qui redonne bien $V(x) = V_0 \exp(-x/\lambda)$ dans le cas $eV_0 \ll k_B T$

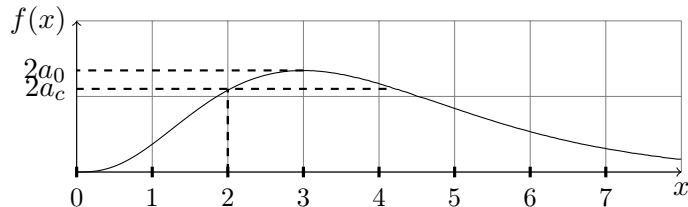
- (b) Puisque l'énergie d'interaction est par unité de surface, B s'exprime en joule, c'est une énergie. $W > 0$ correspond à une interaction répulsive, lié au fait que les particules colloïdales portent des charges de même signe. La dépendance de $W_R(l)$ en $\exp(-l/\lambda)$ est lié au phénomène d'écrantage de la charge de la particule par les ions de la solution.

6. L'énergie totale d'interaction entre les particules est $W(l) = -\frac{A}{l^2} + \frac{B}{\lambda^2} \exp(-l/\lambda)$.

(a) Les extrema de W vérifient : $W'(l) = 0 = \frac{2A}{l^3} - \frac{B}{\lambda^3} \exp(-l/\lambda)$, donc

$$\boxed{\frac{A}{B} = \frac{l^3}{2\lambda^3} \exp(-l/\lambda)}$$

La fonction $f(x) = x^3 \exp(-x)$ est positive et s'annule en $x = 0$ et $x = \infty$. $f'(x) = (3x^2 - x^3) \exp(-x)$ s'annule en $x = 0$ et en $x_0 = 3$. On a alors $f(3) = 27 \exp(-3)$ et $\forall x > 0$, $f(x) < f(3) = 27 \exp(-3)$.



On en déduit que W présente un extremum si :

$$0 \leq \frac{A}{B} \leq a_0 = \frac{27}{2} \exp(-3) \approx 0,672$$

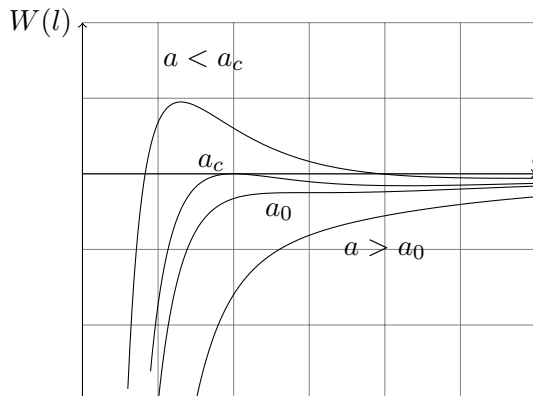
Lorsque $a = \frac{A}{B} < a_0$, W présente deux extrema pour deux valeurs distinctes de $x = l/\lambda$. Lorsque $a = a_0$, W présente un point d'inflexion en $l = 3\lambda$, avec $W_0(3\lambda) = -\frac{B}{2e^3\lambda^2} < 0$.

Pour $a < a_0$, puisque $W(l=0) = -\infty$, le premier extremum, obtenu pour la plus petite racine de $2a = f(x)$, est un maximum ; le second est un minimum. Puisque $W(\infty) = 0$, ce minimum est forcément négatif.

Le maximum peut être positif ou négatif selon la valeur de a . Cherchons la valeur a_c de a telle que le maximum de W soit nul. Il faut pour cela avoir simultanément $2a_c = x^3 e^{-x}$ et $a_c = x^2 e^{-x}$. Ceci se produit pour $x = 2$ soit $l = 2\lambda$. On a alors $a_c = 4e^{-2} \approx 0,541$. Alors

$$W_c(l) = \frac{B}{\lambda^2} \left(\exp(-l/\lambda) - \frac{4\lambda^2}{e^{2l/2}} \right)$$

Les différentes courbes possibles sont les suivantes :



(b) Si les particules sont initialement très éloignées, leur énergie d'interaction est nulle. L'attraction les met en mouvement l'une vers l'autre, mais la conservation de l'énergie impose que jamais W ne deviendra positive. Ainsi :

- si $A/B = a < a_c$ les particules ne coaguleront jamais : le colloïde est stable ;
- si $A/B = a > a_c$ les particules coaguleront : le colloïde est instable.

(c) Quand $n = n_c$, on a $A = Ba_c$, donc A vaut :

$$A = 64a_c n_c k_B T \lambda_c^3 \text{th}^2 \left(\frac{ZeV_0}{4k_B T} \right)$$

où on n'oublie pas que $\lambda \propto n^{-1/2}$. On a donc pour n quelconque :

$$a = \frac{A}{B} = a_c \frac{n_c \lambda_c^3}{n \lambda^3} = a_c \sqrt{\frac{n}{n_c}}$$

La coagulation aura lieu si $n > n_c$. On a

$$n_c \lambda_c^3 \text{th}^2 \left(\frac{ZeV_0}{4k_B T} \right) = \frac{A}{64a_c k_B T} = cte$$

Si $eV_0 \ll k_B T$, on a $Zn_c \lambda_c^3 = cte$, soit $Z^2 \sqrt{n_c} = cte$. n_c varie donc en $1/Z^4$.

Si $eV_0 \gg k_B T$, on a $n_c \lambda_c^3 = cte$, soit $Z^3 \sqrt{n_c} = cte$. n_c varie donc en $1/Z^6$.

(d) En calculant $n_c Z^4$ et $n_c Z^6$ pour chaque type d'ion, on aboutit aux résultats reportés dans le tableau 2.

TABLE 2 – Test des deux lois de puissance

Z	$n_c Z^4$ (mol/L)	$n_c Z^6$ (mol/L)
1	25 .10 ⁻³ à 150 .10 ⁻³	25 .10 ⁻³ à 150 .10 ⁻³
2	8 .10 ⁻³ à 32 .10 ⁻³	32 .10 ⁻³ à 128 .10 ⁻³
3	4 .10 ⁻³ à 12 .10 ⁻³	36 .10 ⁻³ à 110 .10 ⁻³

Les ordres de grandeurs expérimentaux semblent indiquer une loi de dépendance de n_c en $1/Z^6$, ce qui s'accorde avec le cas $eV_0 \gg k_B T$. On est d'ailleurs très content d'arriver à cette conclusion sinon on aurait eu l'impression de faire tous ces calculs pour rien !!

L'eau de mer contient entre 15 et 30 g de sel par litre, donc entre 0,25 et 0,5 mol/L d'ions monovalents Na^+ et Cl^- . Elle se trouve donc bien au delà de la limite de stabilité colloïdale et les particules en suspension se coagulent spontanément : l'eau de mer est donc limpide. A noter d'ailleurs que l'eau de l'estuaire des grands fleuves (Amazone) est très turbide.



L'estuaire du fleuve Betsiboka et son "éventail turbiditique" vu de satellite (le 2 août 2002 / Nasa).