DD-DR 16 + de Physique du 28/03/25

Quelques aspects de l'interaction coulombienne

X-ENS MP 2013 (Durée 4 heures)

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.
On se contentera de donner un unique chiffre significatif aux résultats des applications numériques.

L'interaction coulombienne joue un rôle important dans de nombreux systèmes physiques et chimiques tels que les plasmas, les gaz d'électrons ou les électrolytes. Nous nous proposons d'en étudier quelques aspects.

Cette étude comprend trois parties. La première introduit la notion de suspension colloïdale. La deuxième aborde les phénomènes d'écrantage électrique et de double couche. Enfin, la troisième traite de l'interaction entre colloïdes.

Données numériques, formulaire et notations

Charge électrique élémentaire :	e	$= 1,60 \times 10^{-19}$	C
Permittivité diélectrique du vide :	ε_0	$= 8,85 \times 10^{-12}$	$\mathrm{F{\cdot}m^{-1}}$
Constante de Boltzmann :	k_B	$= 1,38 \times 10^{-23}$	$\mathrm{J{\cdot}K^{-1}}$
(Pour $T = 300$ K, $k_BT/e \simeq 26$ mV)			
Nombre d'Avogadro :	$\mathcal{N}_A$	$= 6,02 \times 10^{23}$	$\mathrm{mol^{-1}}$
Masse volumique de l'or (300 K) :	ρ_{or}	$= 19,30 \times 10^{3}$	$\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$

$2(\sinh x)^2 = \cosh(2x) - 1$

La mobilité μ d'un ion en solution relie sa vitesse de dérive au champ électrique selon la relation $\vec{v}_{\text{ion}} = \mu\vec{E}$ (c'est une grandeur algébrique du même signe que celui de la charge de l'ion).

La permittivité diélectrique d'un milieu s'exprime par la relation $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$, où ε_r désigne sa permittivité relative ($\varepsilon_r \geq 1$). Dans notre étude, nous admettrons qu'il suffira de remplacer ε_0 par ε, dans les formules établies pour le vide.

I- Suspension colloïdale et loi de Boltzmann.

Un milieu fluide, de température uniforme T et de masse volumique ρ_f, contient des particules solides en suspension (que nous appellerons également colloïdes), en régime dilué. Cette solution est soumise au champ de pesanteur $\vec{g} = -g\,\vec{u}_z$. Les colloïdes sont sphériques, de rayon a, de volume v et de masse m. Nous notons $n = n(z) \equiv \delta N/\delta V$ leur nombre, par unité de volume, à l'altitude z (la grandeur n sera appelée concentration).
Pour les ordres de grandeurs, les colloïdes sont en or ($a = 50$ nm, $n = 10^{18}$ particules $\cdot\ \mathrm{m^{-3}}$) et le fluide est de l'eau à $T = 300$ K.

1. Dans la limite du régime dilué nous admettons que l'équation d'état du gaz colloïdal est celle du gaz parfait. En notant P_c la pression du gaz colloïdal, préciser cette équation en faisant intervenir n (et k_B).

2. Établir l'équation différentielle traduisant l'équilibre mécanique d'un élément de volume de solution (cette équation fait notamment intervenir n, ρ_f et la pression P_f du fluide). Vérifier qu'elle se met sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}P_f}{\mathrm{d}z} + g\rho_f + k_B T\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} + nvg\Delta\rho = 0 \quad (\Delta\rho \equiv \rho_{or} - \rho_f)\,. \tag{1}$$

3. Nous supposons que le fluide est un liquide d'équation d'état $\rho_f = \text{Cste}$ et, qu'en régime dilué, il vérifie l'équation de l'hydrostatique, indépendamment de la présence des colloïdes. En déduire l'équation différentielle vérifiée par n.

4. Nous notons $n_0 \equiv n(0)$. Déterminer $n(z)$ et exprimer sa longueur caractéristique de variation, L. Calculer L.

5. La relation $n = n(z)$ trouvée est la loi de BOLTZMANN. La commenter sur le plan énergétique.
D'un point de vue statistique, la probabilité élémentaire qu'une particule quelconque se situe dans l'intervalle $[z, z+\delta z]$ s'écrit : $\delta p = K\, n(z)\, \delta z$ où K est un facteur de proportionnalité. Exprimer δp en fonction de z, L et δz, dans le cas d'une solution de hauteur H telle que $H \gg L$.

6. Nous convenons que la comparaison du rapport $L(a)/a$ à l'unité définit une frontière entre un état de suspension et celui d'un sédiment. Exprimer, en fonction de $k_B T$ et $g\Delta\rho$, la taille critique a_c associée à cette frontière. Proposer une interprétation énergétique de ce seuil et justifier le choix du critère adopté. Calculer a_c.

7. Indiquer à quelle condition, sur a et n, le gaz de colloïdes peut être effectivement considéré comme un gaz parfait. Est-elle, ici, satisfaite ?

8. La définition de la concentration locale $n(z)$, donnée dans l'introduction, présuppose une uniformité des grandeurs à l'échelle de δV. Indiquer comment doivent alors se situer la longueur caractéristique L et l'extension δz de l'élément de volume δV.

9. Indiquer quelle autre contrainte borne δz, cette fois inférieurement.

10. La solution préparée est de concentration initiale n_i homogène. Nous admettons qu'une particule, dans son mouvement au sein du fluide, subit de sa part une force $\vec{F}_\eta = -6\pi\eta a\vec{v}_{\text{col}}$ (force de STOKES). η désigne la viscosité dynamique du liquide et $\vec{v}_{\text{col}}$ la vitesse du colloïde par rapport au fluide. Exprimer le temps caractéristique τ nécessaire à l'obtention du profil d'équilibre de la concentration, dans une solution de hauteur H. Estimer τ pour de l'eau de viscosité $\eta = 10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et $H = 10$ cm. Quelle conclusion pratique tire-t-on de ce résultat ?

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

Le phénomène de double couche apparaît au voisinage d'une surface chargée, immergée dans un électrolyte. Sous certaines conditions, il se forme une première couche d'ions adsorbés à la surface, suivie d'une seconde couche, dite diffuse, où les ions conservent leur propriété migratoire. Ce phénomène fut découvert au XIX^{e} siècle et sa première modélisation est attribuée à HELMHOLTZ (1879). Nous nous proposons de l'étudier au voisinage de la surface d'un colloïde métallique chargé.

L'électrolyte est une solution globalement neutre, de permittivité diélectrique ε, contenant des cations et des anions de charges respectives $q^+ = Ze$ et $q^- = -Ze$ ($Z \in \mathbb{N}$). Cette solution est maintenue à la température T.

Des colloïdes métalliques sphériques, de rayon a, sont dispersés dans cet électrolyte (en régime dilué). Nous supposons que chaque colloïde porte une charge surfacique uniforme, notée σ_0. À l'échelle considérée, la surface d'une telle particule est localement assimilable à un plan infini (figure 1).

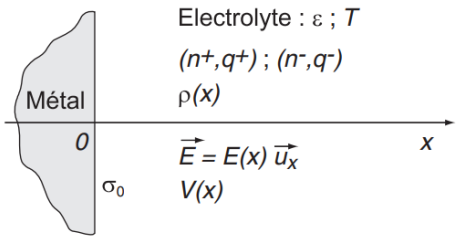

Figure 1 – Voisinage immédiat de la surface d'un colloïde métallique chargé.

Nous notons $V(x)$ le potentiel et $\vec{E} = E(x)\,\vec{u}_x$ le champ électrique dans la solution, à la distance x de la surface du colloïde ($x \geq 0$). La référence de potentiel est fixée par une électrode, plongeant dans la solution loin de la particule (c'est-à-dire où la solution demeure neutre, à l'échelle locale). Nous admettrons que le potentiel est uniforme dans le colloïde ($x \leq 0$).

Les grandeurs $n^+(x)$, $J^+(x)$ et $n^-(x)$, $J^-(x)$ désignent respectivement les concentrations et densités volumiques de courants particulaires, des ions positifs et négatifs, dans la solution. Nous notons μ^+ et μ^- les mobilités (grandeur définie en début de problème), D^+ et D^- les coefficients de diffusion, de ces ions en solution. n_∞ désigne la concentration de chacune des espèces ioniques, loin du colloïde. Nous convenons que l'absence d'exposant $(+)$ ou $(-)$ aux grandeurs ioniques d'une relation signifiera qu'elle se rapporte indifféremment à un cation ou un anion (par exemple "$\rho = nq$").

N.B. : Nous ne tenons désormais plus compte de la pesanteur. D'autre part, les concentrations "n" qui interviennent se rapportent ici aux ions et non plus aux colloïdes.

Pour les applications numériques nous adopterons :
$T = 300\,\mathrm{K}$, $Z = 1$, $\varepsilon_r = 80$, $n_\infty = 0,01\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \sim 6\times10^{24}\,\mathrm{ions}\cdot\mathrm{m}^{-3}$ et $a = 50$ nm.

II.A Équations générales.

11. Nous admettons que le courant particulaire J $[\mathrm{m}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}]$ (entendons J^+ ou J^-) est la somme des courants de conduction J_C et de diffusion J_D. Exprimer ce courant en fonction de $\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ et $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ et de n, μ et D.

Indication : le courant de diffusion est donné par la loi de Fick (hors programme en MP en 2025 comme en 2013) :

$$J_D = -D\frac{dn}{dx}$$

12. En régime stationnaire, établir que n et V sont liés par la relation :

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

13. Exprimer l'énergie potentielle électrostatique $U(x)$ d'un ion en solution. Nous admettons que la relation (2) coïncide avec la loi de Boltzmann introduite question (**5**), mais transposée du domaine gravitationnel au domaine électrostatique. En déduire la relation liant k_BT, q, D et μ (relation de Einstein).
Nous adoptons désormais l'expression de n faisant intervenir explicitement k_BT.

14. Exprimer la densité volumique de charge $\rho_{\mathrm{sol}}(x)$ dans la solution. Établir ensuite l'équation différentielle non linéaire (EDV) dont le potentiel V est solution.

15. Nous posons $\Psi \equiv V/V_T$ et $X \equiv x/\lambda_D$ où V_T et λ_D sont respectivement un potentiel et une longueur caractéristiques. Donner les expressions de V_T et $(\lambda_D)^2$ pour que l'équation EDV prenne la forme :

$$\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}X^2} = \sinh\Psi \quad (X \geq 0)\,, \tag{3}$$

Préciser l'intérêt d'une telle écriture.

16. Évaluer V_T, λ_D et $A^\star \equiv a/\lambda_D$.

II.B Approximation linéaire.

17. Indiquer à quelle condition l'équation (3) tend vers une équation linéaire que l'on précisera. C'est cette forme approchée que nous adopterons dans cette partie.

18. Exprimer $V(x)$ et $E(x)$ en faisant intervenir σ_0.
L'énoncé suppose connue la discontinuité du champ électrique à la traversée d'une surface chargée.

19. Esquisser la représentation graphique de E (on supposera $\sigma_0 > 0$). Interpréter ce tracé en comparant cette situation à celle pour laquelle l'électrolyte serait remplacé par le vide. Commenter la dépendance de λ_D avec la température. Quelle approximation le rapport $A^\star$, calculé question (**16**), permet-il de contrôler ?

20. Exprimer la capacité C_c d'un colloïde de surface d'aire A ($C_c \equiv \partial Q_c/\partial V_c$ où Q_c est la charge du colloïde et V_c son potentiel). Commenter ce résultat.

21. Évaluer σ_0 (exprimée en $e \cdot \text{Å}^{-2}$) pour $V(0) = V_T$. Préciser l'intérêt de ce choix d'unité. Commenter ce résultat.
(1 Å = 10^{-10} m)

II.C Solution générale.

Nous considérons ici l'équation (3) dans le cadre général. Nous notons $E^\star \equiv -\mathrm{d}\Psi/\mathrm{d}X = E/E_c$ le champ électrique adimensionnalisé.

22. Expliciter le champ caractéristique E_c. Indiquer pourquoi ce résultat pouvait être attendu (à un préfacteur numérique près).

23. En déterminant l'intégrale première associée à l'équation (3), établir que $E^\star$ s'écrit (on supposera $\sigma_0 \geq 0$) :

$$E^\star = 2\sinh(\Psi/2)\,. \tag{4}$$

24. Exprimer la densité volumique de charge ρ_{sol}, dans la solution, en fonction de Ψ. Interpréter son signe.

25. Exprimer la charge surfacique σ_0 du colloïde, en fonction de $\Psi_0 \equiv \Psi(0)$.

26. Déterminer la capacité C_c d'un colloïde de surface d'aire A, en fonction de Ψ_0 (C_c est définie question (**20**)).

27. Exprimer la charge totale σ_{sol}, de la solution, enrobant le colloïde, ramenée à l'unité de surface de ce dernier. Commenter la comparaison de σ_{sol} à σ_0. La solution demeure-t-elle globalement neutre ? Pourquoi ?

28. L'intégration de l'équation (4), conduit à l'expression du potentiel (GOUY 1910, CHAPMAN 1913) :

$$\Psi = 2\ln\left[\frac{1+\theta_0\,\exp(-X)}{1-\theta_0\,\exp(-X)}\right] \quad \text{où} \quad \theta_0 = \tanh(\Psi_0/4)\,. \tag{5}$$

Vérifier la compatibilité, avec cette expression générale, de la relation correspondante établie dans le cadre linéaire.

29. La figure (2) représente la dépendance spatiale de ρ_{sol} obtenue par ce modèle (voir légende). Analyser cette évolution en considérant que les ions ont une taille de l'ordre de l'angström.

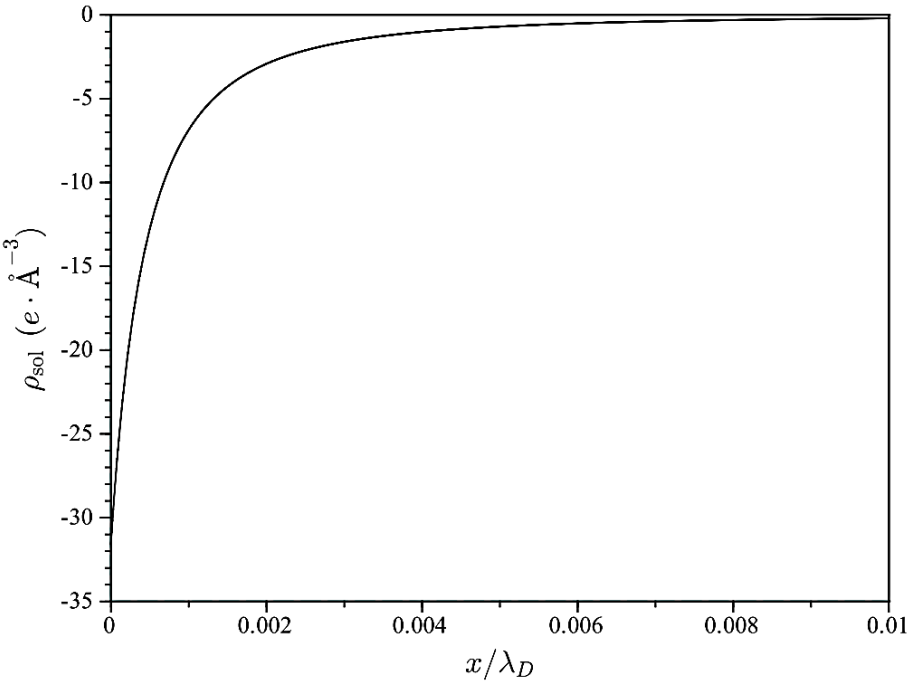

Figure 2 – Dépendance spatiale de ρ_{sol} $(e\cdot\text{Å}^{-3})$ calculée pour $T = 300\,\text{K}$, $n_\infty = 0,01\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Z = 1$, $V(0) = 400\,\text{mV}$ ($\lambda_D \simeq 30\,\text{Å}$).

30. En s'appuyant sur la figure (2), justifier qu'il se forme, près de la surface du colloïde, une couche compacte d'ions, précédant une seconde couche, dite diffuse, où les ions conservent leur mobilité (il s'agit du phénomène de double couche évoqué en introduction).

31. Ce modèle donne les résultats suivants :
- Pour $V(0) = 400\,\text{mV}$; $\sigma_0 \simeq 0,85\,e\cdot\text{Å}^{-2}$ et $\rho_{\text{sol}}(0) \simeq -32\,e\cdot\text{Å}^{-3}$;
- Pour $V(0) = 310\,\text{mV}$; $\sigma_0 \simeq 0,15\,e\cdot\text{Å}^{-2}$ et $\rho_{\text{sol}}(0) \simeq -1\,e\cdot\text{Å}^{-3}$.

En déduire l'ordre de grandeur de l'épaisseur δ de la couche compacte, pour $V(0) = 400\,\text{mV}$. Préciser à combien de couches d'ions adsorbés elle correspond.

32. L'hypothèse implicitement adoptée qui a conduit à considérer l'électrolyte comme un milieu continu est-elle vérifiée dans la situation illustrée figure (2) ?

III- Quelques aspects de l'interaction entre colloïdes.

Nous considérons deux colloïdes (1) et (2) situés à une distance telle que l'on ne peut plus négliger leur influence réciproque. À l'échelle de notre étude nous considérons toujours que la géométrie sphérique peut être, localement, approchée par une géométrie plane et notons A l'aire de leur surface effective d'interaction. Nous notons $\vec{\ell} = \ell\,\vec{u}_x$ le vecteur distance (orienté de 1 vers 2) entre les deux surface des colloïdes. Nous souhaitons exprimer la force d'interaction, de (1) sur (2), $\vec{F} = F\,\vec{u}_x$. Ces colloïdes sont connectés à un générateur imposant leur potentiel V_c (relativement à une électrode de référence). Chaque colloïde porte alors la densité surfacique de charge $\sigma_0(V_c, \ell, T)$ et la charge $Q_c = A\sigma_0$. Enfin, un opérateur mécanique exerce sur (2) la force $\vec{F}_{\text{op}} = F_{\text{op}}\,\vec{u}_x$, nécessaire au maintien de l'équilibre mécanique des colloïdes ((1) étant supposé immobilisé par un autre opérateur mécanique).

33. Donner les allures de $V(x)$ et $E(x)$ entre les colloïdes ($0 \leq x \leq \ell$), pour $V_c > 0$.

34. Nous considérons le système thermodynamique Σ constitué des deux surfaces (1) et (2) et de l'électrolyte compris entre ces deux surfaces. Nous notons T sa température et S son entropie.

a) Exprimer le travail élémentaire δW fourni par le générateur et l'opérateur mécanique lors d'une transformation élémentaire réversible $(Q_c, \ell) \mapsto (Q_c + \mathrm{d}Q_c, \ell + \mathrm{d}\ell)$.

b) En déduire l'expression de la différentielle $\mathrm{d}U(\ell, Q_c, S)$ de l'énergie interne du système.

c) Déduire de cette différentielle celle de la fonction d'état dont les variables sont V_c, ℓ et T (nous notons G cette fonction d'état).
Indication : $G = U - TS - 2V_cQ_c$

d) Nous considérons la variation $\Delta G_{EI \mapsto EF}$, de la fonction $G(V_c, \ell, T)$, entre les états initial $EI(0, \ell \mapsto \infty, T)$ et final $EF(V_0, \ell_0, T)$. En empruntant, dans le plan isotherme (V_c, ℓ), deux chemins bien choisis que l'on décrira, établir l'égalité :

$$\int_{\ell_\infty}^{\ell_0} F_{\text{op}}(V_0, \ell)\,\mathrm{d}\ell = 2A \int_0^{V_0} [\sigma_0(\ell_\infty, V_c) - \sigma_0(\ell_0, V_c)]\,\mathrm{d}V_c\,. \tag{6}$$

Donner l'expression de $\sigma_0(\ell_\infty, V_c)$.

e) Exprimer F sous forme intégrale (que l'on ne cherchera pas à expliciter). Préciser son signe.

35. Parallèlement à l'interaction électrostatique due à la charge des colloïdes, ceux-ci sont également soumis à une interaction due aux forces de van der Waals (conséquence des interactions dipôle–dipôle des atomes formant les colloïdes). Celle-ci est attractive, faible, variant avec la distance comme $1/\ell^3$, mais n'est pas écrantée. En admettant que F varie comme $\exp(-\ell/\lambda_D)$, expliquer pourquoi la suspension colloïdale est susceptible de former des agrégats, lorsque la concentration ionique augmente.

36. Nous supposons que des agrégats se forment à partir de colloïdes identiques (sphériques de rayon a) portant tous la même charge Q_1. En considérant que les agrégats sont sphériques et compacts, exprimer la charge surfacique σ_N d'un agrégat formé de N colloïdes.
Dans le cadre de ce modèle, et en ne considérant que le seul effet de la charge, le processus d'agrégation est-il favorisé par leur croissance ?

37. Nous supposons que la condition d'agrégation est satisfaite. Discuter les grandeurs (ou paramètres) influençant la cinétique d'agrégation.