

TD N° 11
Suspension colloïdale

①

① Densité de charge

1.1. Une particule est entourée d'ions positifs de densité N_+ et d'ions négatifs de densité N_- , leur charge est $\pm e$:

$$\rho(r) = N_+(+e) + N_-(-e), \text{ soit}$$

$$\rho(r) = N_0 e \left[\exp\left[-\frac{eV(r)}{kT}\right] - \exp\left[+\frac{eV(r)}{kT}\right] \right]$$

$$\text{soit } \rho(r) = -2N_0 e \operatorname{sh}\left(\frac{eV(r)}{kT}\right).$$

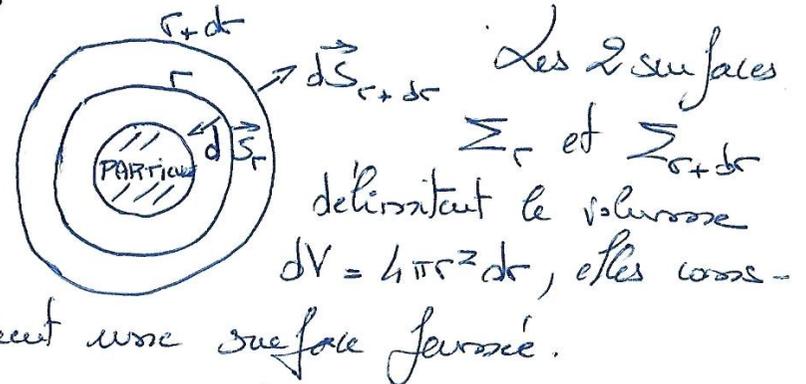
1.2. si $x \rightarrow 0$, $\operatorname{sh}(x) \sim x$,
d'où $\rho(r) = -2N_0 \frac{e^2 V(r)}{kT}$

② Potentiel électrostatique

2.1. Si $V(r)$ alors comme
 $\vec{E} = -\operatorname{grad} V$, $\vec{E} = E(r) \vec{e}_r$.

On peut raisonner avec ② les symétries: Une "particule" est supposée sphérique et porte une charge surfacique uniforme, les ions sont répartis de manière uniforme pour z donné autour de la "particule": tout plan passant par le centre de la "particule" est plan de symétrie de la distribution de charge d'où $\vec{E}(r) = E(r) \vec{e}_r$. Avec les coordonnées en φ et θ , $E(r) = E(r)$. On a donc bien $\vec{E} = -\operatorname{grad} V(r)$.

2.2.



Appliquons le théorème de Gauss:

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = -E(r) 4\pi r^2 + E(r+dr) 4\pi (r+dr)^2$$

Soit $\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = [E(r+dr) \cdot (r+dr)^2 - E(r) \cdot r^2] 4\pi$ (3)

$$= 4\pi \frac{d}{dr} (r^2 E(r)) dr$$

Or, $\frac{q_{int}}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{\rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr}{\epsilon_0 \epsilon_r}$

Donc $\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 E(r))$.

B; Ici correspond à l'écriture de M.G. en sphériques.

Comme $E(r) = -\frac{dV(r)}{dr}$,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right) + \frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r} = 0,$$

2.3. ce qui constitue l'équation de Poisson.

$$\Delta V(r) + \frac{\rho(r)}{\epsilon} = 0.$$

2.4. Comme $\rho(r) = -2 \frac{e^2 N_0}{k_T} V(r)$,

l'équation précédente devient:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right) - \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{2e^2 N_0}{k_T} V(r) = 0.$$

Posons $\lambda^2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_{BT}}{2e^2 N_0}$ (4)

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV}{dr} \right) = r^2 \frac{V}{\lambda^2}, \text{ soit}$$

(1) $2r \frac{dV}{dr} + r^2 \frac{d^2 V}{dr^2} = r^2 \frac{V}{\lambda^2}$, or $U = rV$, d'où

$$\frac{dU}{dr} = V(r) + r \frac{dV}{dr} \text{ et } \frac{d^2 U}{dr^2} = \frac{dV}{dr} + \frac{dV}{dr} + r \frac{d^2 V}{dr^2}$$

$$\frac{d^2 U}{dr^2} = 2 \frac{dV}{dr} + r \frac{d^2 V}{dr^2}, \text{ donc (1) devient:}$$

$$r \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right) = r \frac{U}{\lambda^2} \text{ ou } \frac{d^2 U}{dr^2} - \frac{U}{\lambda^2} = 0.$$

2.4. d' intégration donne

$$U(r) = A \exp(-r/\lambda) + B \exp(r/\lambda), \text{ soit}$$

$$V(r) = A \frac{e^{-r/\lambda}}{r} + B \frac{e^{+r/\lambda}}{r} \text{ or } V(r)$$

traduit l'influence de la "particule" et de la distribution ionique au voisinage de celle-ci: donc qd $r \gg \lambda$, $V(r) \rightarrow 0$,

ce qui impose $B=0$ et (5)

$$V(r) = A \frac{e^{-r/\lambda}}{r}$$

2.5. λ est une distance (r/λ est sans dimension). C'est la distance caractéristique d'influence de la "particule" sur le milieu électrolytique.

$\lambda \approx 1 \mu\text{m}$ pour l'eau pure.

B: Pour un solvant organique pour lequel ϵ_r n'est pas l'unité (CCl_4 , benzène, ...)

$\lambda \approx 50 \text{ nm}$: le type de solvant est d'une grande importance sur le phénomène.

③ Le champ électrostatique

3.1. $\vec{E} = -\text{grad } V$, soit après calcul:

$$\vec{E} = \frac{A}{r} e^{-r/\lambda} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\lambda} \right) \vec{e}_r$$

3.2. On aurait alors

$$\vec{E} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{1}{r^2} \vec{e}_r \text{ (valeur)}$$

ou, près de la particule quand (6)

$$r \rightarrow r_0^+, \quad E(r) \approx E(r_0) = \frac{A}{r_0} \left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{\lambda} \right) e^{-r_0/\lambda}$$

$$\text{d'où } A = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} e^{r_0/\lambda} \cdot \frac{1}{1 + r_0/\lambda}$$

$$\text{3.3. } \vec{E} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r r^2} \frac{1 + r/\lambda}{1 + r_0/\lambda} e^{-(r-r_0)/\lambda} \vec{e}_r$$

$$V(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_r r} \frac{e^{-(r-r_0)/\lambda}}{1 + r_0/\lambda}$$

④ Force d'interaction.

4.1. $\|\vec{F}\| = Q\|\vec{E}\|$ en considérant que deux "particules" + leur cortège ionique interagissent entre elles.

4.2. Sans les ions: $F_0 = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon d^2}$

4.3. $\frac{F}{F_0} = \exp\left(-\frac{d-r_0}{\lambda}\right) \cdot \frac{1 + d/\lambda}{1 + r_0/\lambda}$

$F/F_0 = 0,7$ dans l'eau pure; $5 \cdot 10^{-4}$ si $100 \text{ N}_{\text{H}_2\text{O}}$.

- Le schéma de la structure des micelles et sous-micelles fait apparaître une organisation où la surface est recouverte d'ions phosphates PO_4^{3-} ; on retrouve donc une charge surfacique négative comme décrit dans la modélisation de la partie I.

Les structures micellaires se repoussent donc permettant à la suspension colloïdale d'exister.

- L'action des bactéries lactiques permet la transformation du lactose en acide lactique ; le milieu va donc s'acidifier lors de cette transformation.
- La réaction acido-basique qui se produit entre les phosphates et l'acide lactique permet de neutraliser les micelles : elles ne se repoussent plus électriquement et lorsqu'elles se rapprochent les unes des autres, elles s'agglomèrent : c'est bien une coagulation.
- Lors de la fabrication des fromages ou des yaourts, cette étape de fermentation permet l'obtention d'une pâte qui est séparée du petit lait (liquide). C'est cette pâte qui est à la base du fromage ; l'opération porte le nom de caillage.