

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  $\pm e$ :

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

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

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

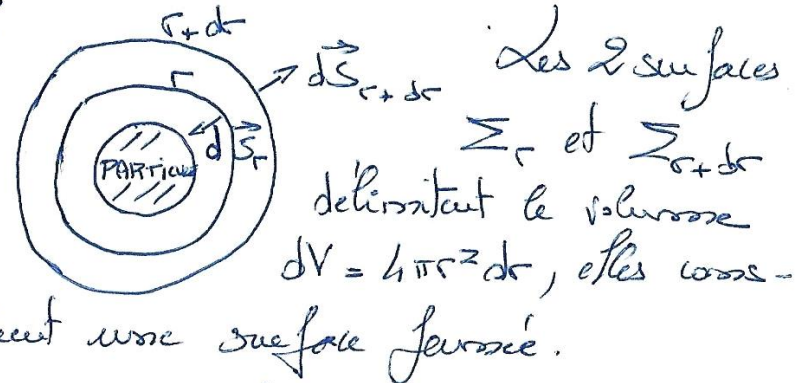
1.2. si  $x \rightarrow 0$ ,  $\sinh(x) \sim x$ ,  
d'où  $\underline{\rho(r) = -2N_0 \frac{e^2 V(r)}{kT}}$

② Potentiel électrostatique

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

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  $\varphi$  et  $\theta$ ,  $E(r) = E(r)$ . On a donc bien  $\vec{E} = -\text{grad} V(r)$ .

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)

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

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

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

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

2.4. d' intégration donne

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

$V(r) = A \frac{e^{-r/\lambda}}{r} + B \frac{e^{+r/\lambda}}{r}$  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.  $\lambda$  est une distance ( $r/\lambda$  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  $\epsilon_r$  n'est pas l'infini ( $\text{CCl}_4$ , 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)

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

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

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

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

### 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  $\text{PO}_4^{3-}$  ; 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.