

## TD 7 Agrégation de colloïdes

Les colloïdes sont des particules solides ou liquides, de taille de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , dispersées dans un milieu fluide. Ces particules sont chargées en surface et leur répulsion électrostatique assure la stabilité des suspensions. Cependant, dans le cas où le solvant est ionisé, des ions de charges opposées peuvent suffisamment écranter la répulsion électrostatique pour restaurer l'attraction de van der Waals.

### 1 Phénomène de double couche

On considère un modèle unidimensionnel très simple. La surface du colloïde est assimilée à un plan infini (plan  $yz$ ) portant une densité de charge uniforme  $\sigma$ . Le colloïde, supposé être un conducteur parfait, occupe tout le demi-espace  $x < 0$ , alors que la solution électrolytique occupe l'autre demi-espace ( $x > 0$ ). On suppose que dans la solution le potentiel électrostatique  $V(x)$  et la densité volumique de charges  $\rho(x)$  ne dépendent que de la variable  $x$ . On admet enfin que la permittivité électrique du solvant est égale à celle du vide,  $\epsilon_0$ .

- (a) Donnez une équation liant  $V(x)$  et  $\rho(x)$  pour  $x > 0$ . Quelle relation relie la densité surfacique de charges  $\sigma$  et le champ électrique  $E(0)$  au voisinage de la surface ?
- (b) Le solvant est constitué d'une solution d'ions positifs et négatifs, de même valence  $z$ . On posera que loin du colloïde le potentiel électrique est nul. À l'équilibre thermique, montrez que

$$\rho(x) = -2\nu z e \sinh\left(\frac{zeV(x)}{k_B T}\right)$$

pour  $x \geq 0$ . En déduire une équation différentielle vérifiée par  $V(x)$ . Que représente  $\nu$  ? Quel type d'approximation a-t-on réalisé ?

- (c) En faisant l'hypothèse que le potentiel électrique  $V_0$  à la surface du colloïde est faible (devant quoi ?), linéarisez puis résolvez l'équation vérifiée par  $V(x)$ . Quelle est la relation entre  $V_0$  et  $\sigma$  ? Montrez que l'on retrouve le cas d'un condensateur plan d'épaisseur  $\xi = (\epsilon_0 k_B T / 2\nu z^2 e^2)^{1/2}$ . Que représente  $\xi$  ?
- (d) Évaluez  $\xi$  pour  $T = 300\text{ K}$  dans le cas d'une solution d'ions monovalents à la concentration de  $10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$ , pour  $V_0 = 200\text{ mV}$ .<sup>1</sup> Que penser des hypothèses du modèle sachant qu'il s'agit de colloïdes d'or de  $0.5\ \mu\text{m}$  de rayon ? Discutez l'approximation de la question (c).
- (e) On va résoudre maintenant l'équation vérifiée par  $V(x)$  sans faire d'approximation. En l'intégrant une première fois, obtenir une équation différentielle reliant  $V(x)$  à sa dérivée première. Montrez que

$$E(x) = \sqrt{\frac{8\nu k_B T}{\epsilon_0}} \sinh\left(\frac{zeV(x)}{2k_B T}\right).$$

Exprimez  $\sigma$  en fonction de  $V_0$ .

- (f) On pose  $y(x) = \tanh(zeV(x)/4k_B T)$ . Montrez que  $y(x)$  est solution de l'équation différentielle du premier ordre

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{y(x)}{\xi}. \tag{1}$$

En déduire  $V(x)$  en fonction de  $x$ .

1. On donne  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\text{ JK}^{-1}$ ,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}\text{ Fm}^{-1}$  et  $e = 1.60 \times 10^{-19}\text{ C}$ .

- (g) Le système (colloïde+solution) peut être considéré comme un système électrostatique caractérisé par la température  $T$  et, soit le potentiel  $V_0$  soit la charge  $q$  de la surface (ces deux paramètres étant reliés). Exprimez le travail électrostatique à fournir lorsque l'on amène une charge depuis l'infini jusqu'à sa position dans la solution. En déduire la différentielle de l'énergie interne  $E$ , de l'énergie libre  $F$ , et de « l'énergie de Gibbs » définie par  $G = F - qV_0$ . Quelle est l'utilité de cette fonction ?
- (h) Justifiez l'emploi de la formule suivante pour calculer l'énergie de Gibbs du système (colloïde+solution) par unité de surface  $\mathcal{A}$  du colloïde,  $g = G/\mathcal{A}$  :

$$g = - \int_0^{V_0} dV \sigma(T, V).$$

En déduire que

$$g = -16\nu k_B T \zeta \sinh^2 \left( \frac{zeV_0}{4k_B T} \right).$$

Vérifiez que l'on retrouve l'équivalence avec un condensateur.

## 2 Interactions entre colloïdes et conditions d'agrégation

On veut calculer l'énergie d'interaction entre deux colloïdes sphériques ① et ②, de rayon  $a$ , et dont les centres sont distants de  $r$ . On se limite au cas où ces colloïdes sont très proches l'un de l'autre en généralisant le modèle précédent à deux surfaces planes parallèles de même densité surfacique  $\sigma$  et de même potentiel  $V_0$  par rapport à l'infini. Le colloïde ① occupe l'espace  $x < 0$  alors que le colloïde ② occupe l'espace  $x > \ell$ , avec  $\ell = r - 2a$ .

- (a) Quelle est l'équation différentielle vérifiée par  $V(x)$  pour  $0 \leq x \leq \ell$ ? On appelle  $V_0$  et  $V_m$  le potentiel en  $x = 0$  et  $x = \ell/2$ , respectivement. Montrez que

$$E(x) = E_1 \left[ \cosh \left( \frac{zeV(x)}{k_B T} \right) - \cosh \left( \frac{zeV_m}{k_B T} \right) \right]^{1/2}, \quad 0 \leq x \leq \ell/2,$$

où  $E_1$  est une constante que l'on précisera. En déduire une relation entre  $\sigma$ ,  $V_0$  et  $V_m$ .

- (b) À température fixée, on cherche à calculer l'énergie électrostatique d'interaction par unité de surface entre les deux colloïdes. Justifiez que le travail à fournir pour rapprocher les deux colloïdes a pour expression

$$W = -2 \int_0^{V_0} dV [\sigma(V) - \sigma_\infty(V)].$$

Que représente  $\sigma_\infty(V_0)$  et quelle est son expression ?

- (c) On se place dans une situation où  $\ell/\zeta$  est suffisamment grand pour pouvoir considérer que  $zeV_m$  est très petit devant  $k_B T$ . Donnez l'expression de  $\sigma - \sigma_\infty$  à l'ordre le plus bas en  $zeV_m/k_B T$ . On suppose que  $V_m$  peut être remplacé par deux fois le potentiel créé par un colloïde unique de potentiel  $V_0$  pour  $x = \ell/2$ . Calculez alors  $\sigma(V) - \sigma_\infty(V)$ . En déduire que

$$W = \frac{B}{\zeta^2} e^{-\ell/\zeta}, \quad \text{avec} \quad B = 64\nu k_B T \zeta^3 \tanh^2 \left( \frac{zeV_0}{4k_B T} \right).$$

- (d) On peut montrer<sup>2</sup> que l'énergie d'interaction de van der Waals entre deux plans infinis se met sous la forme  $U_{vdW}(\ell) = -A/\ell^2$ , où  $A$  est une constante. Tracez l'allure de l'énergie d'interaction en fonction du rapport  $\alpha = A/B$ . En particulier, montrez que pour  $\alpha = A/B < \alpha_c$ , l'énergie présente un maximum et un minimum. Pour quelle valeur de  $\alpha$  ce maximum s'annule-t-il ? Discutez de la stabilité de la solution colloïdale.

2. On peut le faire à partir de l'interaction entre deux atomes  $u(r) = -a/r^6$  en commençant par calculer l'énergie d'interaction entre un milieu semi-infini et un atome, puis avec un cylindre de section  $dS$  et d'épaisseur  $dx$  et enfin deux milieux semi-infinis.