

Étude d'une suspension colloïdale

Un milieu fluide, de température uniforme $T = 300 \text{ K}$ et de masse volumique ρ_f , contient en régime dilué des particules solides en suspension (« colloïdes »). 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 volumique ρ_c . Nous notons $n(z) = \delta N / \delta V$ 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 : $\rho_c = 19,30 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, avec $a = 50 \text{ nm}$ et la solution contient au total $n = 10^{18} \text{ particules}\cdot\text{m}^{-3}$.

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) Montrer que l'équation différentielle traduisant l'équilibre mécanique d'un élément de volume de solution se met sous la forme :

$$\frac{dP_f}{dz} + k_B T \frac{dn}{dz} + g\rho_f + nvg\Delta\rho = 0 \quad \text{avec : } \Delta\rho = \rho_c - \rho_f$$

3) Nous supposons que le fluide est un liquide d'équation d'état $\rho_f = \text{cte}$ et, qu'en régime dilué, il est régi par la même équation différentielle qu'en l'absence de colloïde. En déduire l'équation différentielle vérifiée par $n(z)$.

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

5) La relation trouvée pour $n(z)$ est la distribution de Maxwell-Boltzmann. La commenter sur le plan énergétique. En déduire l'expression de la probabilité δp qu'une particule quelconque se situe entre z et $z + \delta z$, dans le cas d'une solution de hauteur $H \gg L$.

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.

6) Exprimer 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.

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 de frottement $\vec{F} = -6\pi\eta a \vec{v}$ où η désigne la viscosité du fluide et \vec{v} la vitesse du colloïde par rapport au fluide.

10) 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 $H = 10 \text{ cm}$. Quelle conclusion pratique tire-t-on de ce résultat ?



Correction

1) Loi d'état des GP sur un volume infinitésimal :

$$P_c \delta V = \delta N k_B T \Rightarrow P_c = nk_B T$$

2) Système : tranche de fluide d'épaisseur dz et de surface S (donc de volume $dV = S dz$).

Bilan des forces :

○ Force de pression du fluide :

$$\left[P_f(z) - P_f(z + dz) \right] S = -\frac{dP_f}{dz} S dz$$

○ Force de pression des colloïdes :

$$\left[P_c(z) - P_c(z + dz) \right] S = -\frac{dP_c}{dz} S = -k_B T \frac{dn}{dz} S dz$$

○ Poids de la tranche (contenant le fluide et les colloïdes) :

$$-g (dm_f + dm_c) = -g (\rho_f dV_f + \rho_c dV_c)$$

Or, par définition de n et v :

$$n = \frac{\delta N_c}{dV} = \frac{dV_c/v}{dV} \Rightarrow dV_c = nvS dz$$

et ainsi :

$$dV_f = dV - dV_c = (1 - nv) S dz$$

Bilan : expression du poids de la tranche :

$$-g \left[(1 - nv) \rho_f + nv \rho_c \right] S dz = -g \left[\rho_f + nv \Delta \rho \right] S dz$$

En appliquant le PFD à l'équilibre sur une tranche (somme des forces nulles), on retrouve bien l'expression demandée (après avoir simplifié par $-S dz$) :

$$\frac{dP_f}{dz} + k_B T \frac{dn}{dz} + g \rho_f + nv g \Delta \rho = 0$$

3) En l'absence de colloïde, le fluide est seul et au repos. On reprend le résultat de la question précédente en posant simplement $n = 0$.

$$\frac{dP_f}{dz} + g \rho_f = 0$$

On en déduit :

$$k_B T \frac{dn}{dz} + nv g \Delta \rho = 0 \Rightarrow \frac{dn}{dz} + \frac{n}{L} = 0 \quad \text{avec : } L = \frac{k_B T}{v g \Delta \rho} = 44,1 \mu\text{m}$$

4) La solution de l'équation précédente s'écrit :

$$n(z) = n_0 e^{-z/L} \quad \text{avec : } L = \frac{k_B T}{v g \Delta \rho} = 44,1 \mu\text{m}$$

5) La distribution de Maxwell-Boltzmann contient le terme $\exp(-\mathcal{E}_p/K_B T)$ où $\mathcal{E}_p = v g z \Delta \rho$ est la somme de l'énergie potentielle de pesanteur et de la poussée d'Archimède d'un colloïde dans le fluide, autrement dit l'énergie potentielle totale des forces mécaniques s'exerçant sur elle.

Le terme $k_B T$ est un terme proportionnel à l'énergie cinétique moyenne d'un colloïde à la température T .

$$\delta p = A n_0 e^{-z/L} \delta z$$

La somme des probabilités sur l'ensemble des cas possibles doit être égale à 1. Il vient alors :

$$1 = A n_0 \int_0^H e^{-z/L} \delta z = A n_0 \left[-L e^{-z/L} \right]_0^H \simeq \infty \simeq A n_0 L \Rightarrow A = \frac{1}{n_0 L}$$

Ainsi,

$$\delta p = \frac{e^{-z/L}}{L} \delta z$$

6) La taille critique est donnée par :

$$a_c = L = \frac{k_B T}{v g \Delta \rho} \quad \text{avec : } v = \frac{4\pi a_c^3}{3}$$

Ainsi,

$$a_c = \left(\frac{3k_B T}{4\pi g \Delta \rho} \right)^{1/4} = 272 \text{ nm}$$

Le rapport L/a est le quotient entre l'énergie cinétique moyenne et la variation d'énergie potentielle (pesanteur et Archimède) lorsque le colloïde monte d'une hauteur égale à son rayon a . Ainsi,

- si le terme d'énergie cinétique majore le terme d'énergie potentielle ($a < a_c$), le colloïde se déplace facilement dans toute l'étendue du fluide : les colloïdes sont en suspension.
- Dans le cas contraire ($a > a_c$), les colloïdes restent au contact les uns des autres, au fond du récipient : ces particules sédimentent.

L'application numérique précédente montre que l'on est dans le cas d'une suspension ($a < a_c$).

7) Le modèle du gaz parfait suppose que la taille des particules est très faible devant la distance moyenne qui les sépare. S'il y a n particules dans un volume unité, et si les particules disposées aux sommets d'une structure cubique, chaque particule occupe un volume $1/n$. Alors, la condition s'écrit :

$$a \ll \frac{1}{n^{1/3}}$$

Ici, la condition s'écrit $a \ll 1 \mu\text{m}$, qui est bien vérifiée pour des particules de rayon $a = 50 \text{ nm}$.

8) À l'échelle de la hauteur δz , la distribution de particules se doit d'être uniforme, c'est-à-dire :

$$e^{-z/L} \simeq e^{-(z+\delta z)/L} \Rightarrow 1 \simeq e^{-\delta z/L} \Rightarrow \delta z \ll L$$

9) Il faut également que l'épaisseur contienne un grand nombre de colloïdes pour pouvoir faire de la statistique :

$$\delta z \gg a$$

Conclusion :

$$\frac{1}{n^{1/3}} \ll \delta z \ll L$$

10) L'équation du mouvement de la particule colloïdale est, au début de l'expérience, de la forme :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -6\pi\eta a \vec{v} - v g \Delta\rho \vec{u}_z$$

La vitesse du régime permanent est donc atteinte au bout d'une durée de l'ordre de :

$$t' = \frac{m}{6\pi\eta a} \simeq 10 \text{ ns}$$

ce qui est quasi instantané.

Les colloïdes sont, à l'instant initial, répartis uniformément. Dans l'état final, ils sont répartis sur une hauteur de l'ordre de $L \simeq 10^{-4} \text{ m}$ au fond de l'éprouvette. Les colloïdes qui étaient au sommet de la solution ont donc parcouru la hauteur H à la vitesse du régime permanent, soit :

$$v = \frac{v g \Delta\rho}{6\pi\eta a}$$

Le temps caractéristique est alors :

$$\tau = \frac{H}{v} = \frac{6\pi\eta a H}{v g \Delta\rho} \simeq 10^6 \text{ s} \simeq 11,6 \text{ jours}$$

Cette durée est longue lorsqu'on veut étudier expérimentalement la répartition d'équilibre. On peut la raccourcir en procédant par centrifugation, ce qui augmente le facteur g du dénominateur.