Caractérisation des colloïdes du sol (10 points)

La science des colloïdes est utile pour décrire les propriétés de particules agrégées dans le sol ; celles-ci peuvent être assimilées à des particules colloïdales d'une taille de l'ordre du micromètre. Le mouvement brownien - mouvement aléatoire de ces particules colloïdales - peut être utilisé pour déterminer leur taille.

Partie A. Mouvement des particules colloïdales (1,6 points)

On considère le mouvement aléatoire d'une particule colloïdale de masse M dans une seule direction. L'équation du mouvement vérifiée par sa vitesse $v(t)$ est :

$$M\dot{v} = -\gamma v(t) + F(t) + F_{\text{ext}}(t), \tag{1}$$

où γ est le coefficient de frottement, $F(t)$ est une force aléatoire due aux collisions avec les molécules d'eau et $F_{\text{ext}}(t)$ est une force externe. Dans la partie A, on suppose que $F_{\text{ext}}(t) = 0$.

A.1	On considère qu'une molécule d'eau entre en collision avec la particule à $t = t_0$, ce qui lui communique une quantité de mouvement (ou impulsion) notée I_0 ; puis, $F(t) = 0$. Si $v(t) = 0$ avant la collision, $v(t) = v_0 e^{-(t-t_0)/\tau}$ pour $t > t_0$. Déterminer v_0 et τ en fonction de I_0 et des paramètres nécessaires de l'équation (1).	0.8pt

Dans ce qui suit, il est possible d'utiliser τ dans les réponses.

A.2	En réalité, les molécules d'eau entrent en collision avec la particule une à une. On suppose que la i-ème collision communique la quantité de mouvement I_i à l'instant t_i. Déterminer $v(t)$ pour $t > 0$ et $v(0) = 0$. Préciser aussi l'inégalité qui précise la plage à considérer pour t_i, pour un instant t donné. Sur la feuille de réponses, il n'est pas nécessaire de préciser cette plage dans l'expression de $v(t)$.	0.8pt

Partie B. Équation effective du mouvement (1,8 points)

Les résultats indiquent que les vitesses $v(t)$ et $v(t')$ d'une particule à des instants différents peuvent être considérées comme des grandeurs décorrelées aléatoires si $|t - t'| \gg \tau$. Par conséquent, on introduit un modèle théorique pour décrire approximativement le mouvement brownien unidimensionnel : la vitesse de la particule change de façon aléatoire à chaque intervalle de temps δ ($\gg \tau$), c'est-à-dire

$$v(t) = v_n \quad (t_{n-1} < t \leq t_n), \tag{2}$$

avec $t_n = n\delta$ $(n = 0, 1, 2, \cdots)$ et une constante aléatoire v_n telle que

$$\langle v_n \rangle = 0, \quad \langle v_n v_m \rangle = \begin{cases} C & (n = m), \\ 0 & (n \neq m). \end{cases} \tag{3}$$

Le paramètre C dépend de δ. Ici, la notation $\langle X \rangle$ indique la valeur moyenne de X. Autrement dit, si on tire des nombres aléatoires X une infinité de fois, la moyenne sera $\langle X \rangle$.

On considère maintenant le déplacement d'une particule $\Delta x(t) = x(t) - x(0)$ pour $t = N\delta$ avec un entier N.

DELEGATION PRINT

B.1	Exprimer $\langle \Delta x(t) \rangle$ et $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ en fonction de C, δ et t.	1.0pt

B.2	La quantité $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ est appelée déplacement quadratique moyen (DMS). C'est une quantité caractéristique du mouvement brownien qui correspond au cas limite $\delta \to 0$. Alors, on peut montrer que $C \propto \delta^\alpha$ et $\langle \Delta x(t)^2 \rangle \propto t^\beta$. Déterminer les valeurs de α et β.	0.8pt

Partie C. Électrophorèse (2,7 points)

L'électrophorèse est un procédé par lequel on peut observer la migration de particules chargées dans un champ électrique. Une suspension de particules colloïdales de masse M et de charge Q (> 0) est placée dans un canal étroit de section A (figure 1(a)). Dans cette partie, on ignore l'interaction entre les particules, les effets des parois, du fluide et des ions en son sein, ainsi que la gravité.

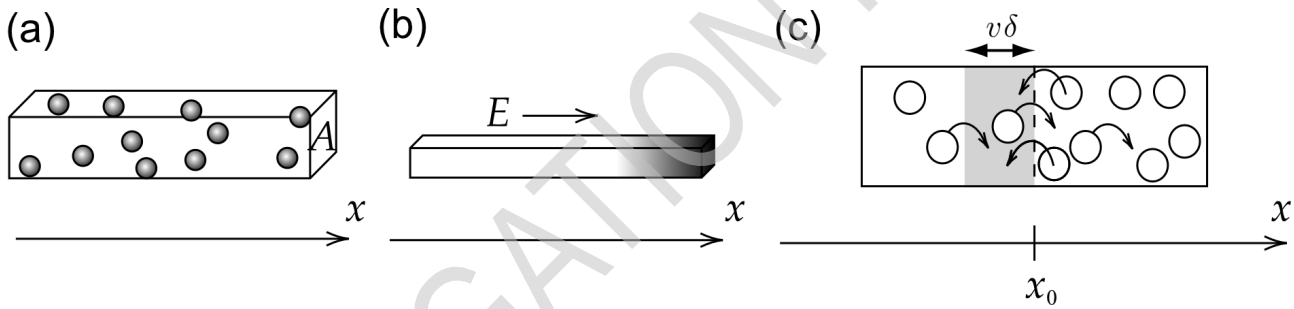


Figure 1 : Cadre du travail pour la partie C.

En appliquant un champ électrique uniforme de valeur E dans la direction x, les particules migrent dans cette direction et leur concentration particulaire $n(x)$ (nombre de particules par unité de volume) devient non uniforme (figure 1(b)). Lorsque E est annulé, cette non-uniformité disparaît progressivement en raison du mouvement brownien.

Si $n(x)$ n'est pas uniforme, le nombre de particules allant dans un sens ou dans l'autre peut différer (figure 1(c)). Ceci est à l'origine d'un flux particulaire $J_D(x)$, nombre moyen de particules par unité de surface transversale et par unité de temps ; ce flux est associé au transfert net de particules de gauche à droite au niveau de l'abscisse x. On admet que $J_D(x)$ vérifie la loi

$$J_D(x) = -D\frac{dn}{dx}(x), \tag{4}$$

où D est appelé coefficient de diffusion.

On suppose maintenant, pour simplifier, que la moitié des particules ont la vitesse $+v$ (positive) et l'autre moitié la vitesse $-v$. On note $N_+(x_0)$ le nombre de particules de vitesse $+v$ qui traversent l'abscisse x_0 de gauche à droite par unité de surface transversale et par unité de temps. Ces particules de vitesse $+v$ traversent x_0 dans l'intervalle de temps δ si elles se trouvent dans la région grisée de la figure 1(c). Comme δ est petit, on a $n(x) \simeq n(x_0) + (x - x_0)\,\frac{dn}{dx}(x_0)$ dans cette région avec $\frac{dn}{dx}(x_0)$ la dérivée de $n(x)$ en x_0.

C.1	Déterminer $N_+(x_0)$ en fonction des grandeurs nécessaires parmi v, δ, $n(x_0)$ et $\frac{dn}{dx}(x_0)$.	0.5pt

DELEGATION PRINT

On définit $N_-(x_0)$ de façon analogue à $N_+(x_0)$, mais relativement aux particules de vitesse $-v$. Alors, on a $J_D(x_0) = \langle N_+(x_0) - N_-(x_0)\rangle$. Compte tenu de l'équation (3), on a $\langle v^2\rangle = C$.

C.2	Déterminer $J_D(x_0)$ en fonction des grandeurs utiles parmi C, δ, $n(x_0)$ et $\frac{dn}{dx}(x_0)$. En utilisant cela et l'équation (4), exprimer D en fonction de C et δ, ainsi que $\langle \Delta x(t)^2\rangle$ en fonction de D et t.	0.7pt

On discute à présent l'effet de la pression osmotique notée Π. Elle est donnée par la relation $\Pi = \frac{n}{N_A}RT = nkT$ où N_A est la constante d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits, T la température et $k = \frac{R}{N_A}$ la constante de Boltzmann. On considère la situation de concentration particulaire non uniforme formée sous le champ électrique E (figure 1(b)). Puisque $n(x)$ dépend de x, il en va de même pour $\Pi(x)$. Les forces dues à $\Pi(x)$ et $\Pi(x+\Delta x)$ doivent alors être équilibrées par la force totale due au champ E agissant sur les particules (figure 2). On adopte ici de petites valeurs de Δx de sorte que $n(x)$ peut être considéré comme constant dans cette plage, tandis que $n(x+\Delta x) - n(x) \simeq \Delta x \frac{dn}{dx}(x)$.

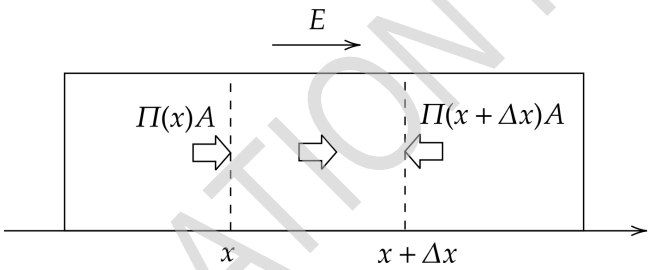


Figure 2 : Équilibre des forces.

C.3	Exprimer $\frac{dn}{dx}(x)$ en fonction de $n(x)$, T, Q, E et k.	0.5pt

On discute maintenant de l'équilibre en termes de flux. Outre le flux $J_D(x)$ dû au mouvement brownien, il existe également un flux dû au champ électrique, $J_Q(x)$. Il est donné par

$$J_Q(x) = n(x)u, \tag{5}$$

où u est la vitesse terminale des particules entraînées par le champ.

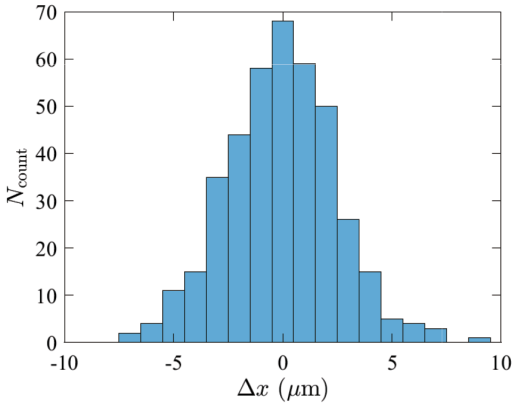
C.4	Pour accéder à une expression de u, on utilise l'équation (1) avec $F_{\text{ext}}(t) = QE$. Comme $v(t)$ est fluctuante, on considère $\langle v(t)\rangle$ à la place. En supposant $\langle v(0)\rangle = 0$ et en utilisant $\langle F(t)\rangle = 0$, déterminer $\langle v(t)\rangle$, puis $u = \lim_{t\to\infty}\langle v(t)\rangle$.	0.5pt

C.5	Le bilan des flux est le suivant : $J_D(x) + J_Q(x) = 0$. Exprimer le coefficient de diffusion D en fonction de k, γ et T.	0.5pt

DELEGATION PRINT

Partie D. Déplacement quadratique moyen (2,4 points)

On observe le mouvement brownien d'une particule colloïdale sphérique isolée de rayon $a = 5{,}0\ \mu$m dans l'eau. La figure 3 montre l'histogramme des déplacements Δx mesurés dans la direction x à chaque intervalle de temps $\Delta t = 60$ s. Le coefficient de frottement est donné par $\gamma = 6\pi a\eta$ avec la viscosité de l'eau $\eta = 8{,}9 \times 10^{-4}$ Pa · s; la température est $T = 25\ ^\circ$C.



Δx (μm)	−10	−9	−8	−7	−6	−5	−4
N_{count}	0	0	0	2	4	11	15

Δx (μm)	−3	−2	−1	0	1	2	3
N_{count}	35	44	58	68	59	50	26

Δx (μm)	4	5	6	7	8	9	10
N_{count}	15	5	4	3	0	1	0

Figure 3 : Histogramme des déplacements.

D.1	Estimer la valeur de N_A, sans utiliser le fait qu'il s'agit de la constante d'Avogadro, avec deux chiffres significatifs à partir des données de la figure 3. La constante des gaz parfaits est $R = 8{,}31$ J/(K · mol).	1.0pt

On étend à présent le modèle de la partie B pour décrire le mouvement d'une particule de charge Q sous un champ électrique E. La vitesse $v(t)$ de la particule considérée dans l'équation (2) doit être remplacée par $v(t) = u + v_n$ $(t_{n-1} < t \leq t_n)$ où v_n vérifie l'équation (3) et u est la vitesse terminale considérée dans l'équation (5).

D.2	Exprimer le DMS $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ en fonction de u, D et t. Obtenir des lois de puissance approximatives pour les petites valeurs de t et pour les grandes valeurs de t, ainsi que le temps caractéristique t_* où ce changement se produit. Tracer un graphique approximatif du DMS en échelle log-log, en indiquant l'emplacement approximatif de t_*.	0.8pt

DELEGATION PRINT

On s'intéresse maintenant à des microbes nageurs (figure 4(a)) dans une approche à une dimension pour simplifier (figure 4(b)). Il s'agit de particules sphériques de rayon a. Ces microbes nagent à la vitesse $+u_0$ ou $-u_0$, le signe étant choisi aléatoirement à chaque intervalle de temps δ_0 sans corrélation. Le mouvement observé est une combinaison des déplacements dus à la nage et de ceux dus au mouvement brownien d'une particule sphérique.

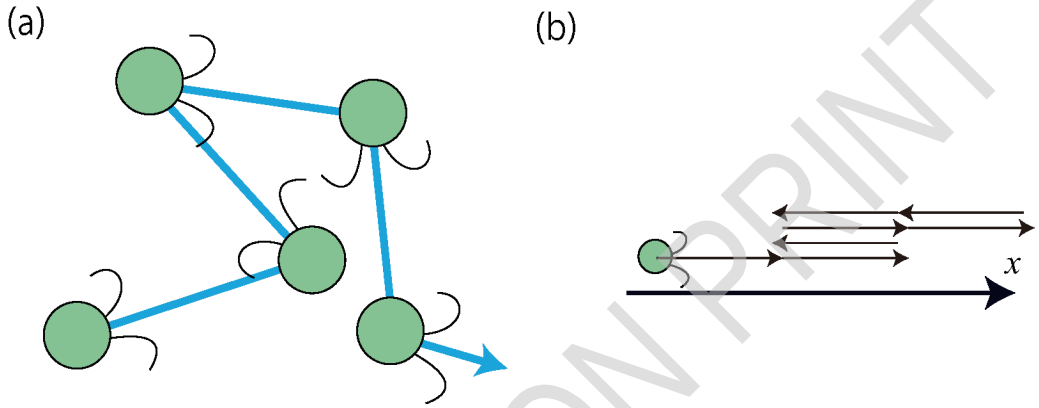


Figure 4 : (a) Mouvement des microbes. (b) Sa version unidimensionnelle.

DELEGATION PRINT

D.3 La figure 5 montre le DMS $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ de ces microbes et précise les diverses lois de puissance pour les temps courts, intermédiaires et longs (lignes en pointillés). Obtenir les lois de puissance pour ces trois plages de temps ; on les exprimera en fonction des grandeurs nécessaires parmi D, u_0, δ_0 et t. 0.6pt

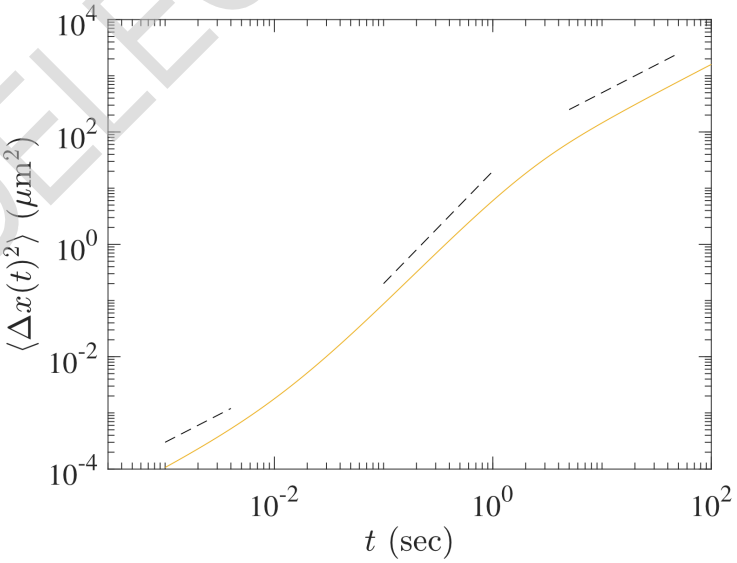


Figure 5 : Déplacement quadratique moyen des microbes.

Partie E. Purification de l'eau (1,5 points)

On aborde ici la purification de l'eau contenant des particules par ajout d'électrolytes qui peuvent les agréger pour former des colloïdes ; on dit alors qu'il y a coagulation.

Les particules interagissent par le biais de la force de van der Waals et de la force électrostatique, cette dernière incluant les effets des charges de surface et de la couche environnante d'ions de charge opposée (de tels ions et leur couche sont appelés respectivement contre-ions et double couche électrique ; voir la figure 6(a)). Par conséquent, l'énergie potentielle d'interaction pour la distance d entre les particules (figure 6(b)) est donnée par

$$U(d) = -\frac{A}{d} + \frac{B\epsilon(kT)^2}{q^2}e^{-d/\lambda}, \tag{6}$$

où A et B sont des constantes positives, ϵ est la constante diélectrique de l'eau et λ est l'épaisseur de la double couche électrique. En supposant que les charges des ions sont $\pm q$, on a

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{2N_A q^2 c}} \tag{7}$$

où c est la concentration molaire de l'ion.

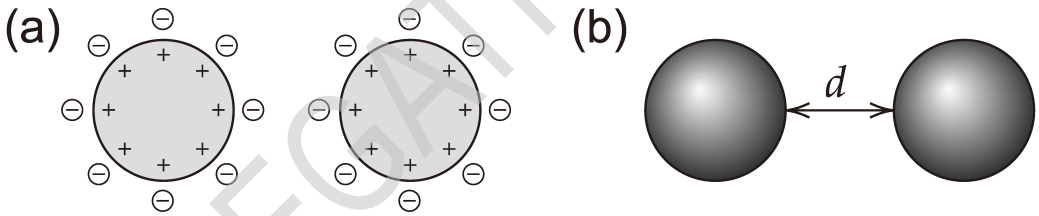


Figure 6 : (a) Charges de surface des particules colloïdales et des contre-ions. (b) Définition de la distance d.

E.1	L'ajout de chlorure de sodium (NaCl) à la suspension provoque la coagulation des particules colloïdales. Déterminer la plus faible concentration c de NaCl nécessaire à la coagulation. Pour cela, il suffit de considérer deux particules sans fluctuations thermiques, c'est-à-dire $F(t) = 0$ dans l'équation (1), et de supposer que la vitesse terminale pour la force d'énergie potentielle donnée est atteinte instantanément.	1.5pt

DELEGATION PRINT