X Physique MP 2013 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Benoît Lobry (Professeur en CPGE) ; il a été relu par Vincent Freulon (ENS Ulm) et Stéphane Ravier (Professeur en CPGE).

Cette épreuve porte sur l'étude des colloïdes, petites sphères solides, neutres ou chargées, plongées dans une solution.

- La première partie envisage une suspension colloïdale neutre dans un champ de pesanteur. On y étudie les effets combinés de la pesanteur et de l'agitation thermique sur cette suspension à travers la distribution de Maxwell-Boltzmann.
- Dans la deuxième, les colloïdes sont chargés et plongés dans un électrolyte. La distribution de Maxwell-Boltzmann permet, après calculs, de caractériser l'écrantage du potentiel des colloïdes par les ions en solution de charge opposée.
- Enfin, dans la troisième partie, on s'intéresse à l'interaction de colloïdes imparfaitement écrantés puis à leur agrégation.

Commençons par signaler que la deuxième partie du problème débute par des considérations sur la diffusion particulaire hors-programme dans la filière MP et que les deux premières questions de cette partie ne peuvent donc pas être résolues. C'est une grave erreur de conception. Cependant, comme la logique de l'énoncé veut que l'on procède ensuite par analogie avec la première partie, les conséquences sont limitées. Dans un deuxième temps, on peut remarquer qu'une part très importante de l'épreuve repose sur la distribution de Maxwell-Boltzmann. Son expression n'est pas rappelée. Il s'agit d'un détail du programme de Sup étudié sous l'appellation de facteur de Boltzmann qui s'avère ici déterminant pour la résolution du problème. Cela montre l'intérêt de ne faire aucune impasse lors des révisions. Enfin, signalons que, comme les années précédentes, l'épreuve repose essentiellement sur l'électromagnétisme et que la calculatrice n'était pas autorisée malgré la présence d'applications numériques assez laborieuses.

Indications

1 La constante des gaz parfaits vérifie $\mathrm{R} = \mathcal{N}_\mathrm{A} k_\mathrm{B}$.

2 Évaluer la masse des colloïdes dans le volume $\delta\mathrm{V} = \mathrm{S}\,\mathrm{d}z$ puis celle du fluide dans le volume laissé libre. La pression totale est $\mathrm{P} = \mathrm{P_f} + \mathrm{P_c}$.

5 Écrire, en interprétant $\mathrm{E_p}(z)$ et $k_\mathrm{B}\mathrm{T}$,

$$n(z) = n_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{E_p}(z)}{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}\right]$$

Utiliser $n(z)$ pour définir le nombre $\delta\mathrm{N}$ de colloïdes dans le volume $\delta\mathrm{V} = \mathrm{S}\,\mathrm{d}z$. Calculer le nombre total $\mathrm{N_{tot}}$ de colloïdes. En déduire δp.

7 Vérifier l'hypothèse de régime dilué en comparant le volume $\delta\mathrm{V}$ au volume qu'y occupent les colloïdes.

9 L'extension élémentaire δz doit correspondre à un grand nombre de particules.

10 Que valent la vitesse limite v_col et le temps caractéristique τ de chute sur une hauteur H ?

11 Partir de $\mathrm{J_C} = n v_\mathrm{ion}$ et admettre que $\overrightarrow{\mathrm{J}}_\mathrm{D} = -\mathrm{D}\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,n$.

12 Que doit valoir le courant total J en régime stationnaire ?

14 Utiliser l'expression générique $\rho = nq$ en considérant les deux types d'ions. Le potentiel $\mathrm{V}(x)$ vérifie l'équation de Poisson.

18 $\Psi(\mathrm{X})$ ne doit pas diverger en $\mathrm{X} \to +\infty$. Utiliser le théorème de Coulomb.

19 Interpréter le tracé de $\mathrm{E}(x)$ dans l'électrolyte en termes d'écrantage.

23 Intégrer l'équation (**3**) après l'avoir multipliée par $\mathrm{d}\Psi/\mathrm{dX}$.

25 Utiliser le théorème de Coulomb et la relation (**4**).

26 Mieux vaut utiliser l'expression de ρ_sol issue sans modification de l'équation de Maxwell-Gauss que celle évaluée à la question 24.

30 Comparer $|\rho_\mathrm{sol}|\,(0)$ à la charge volumique maximale $|\rho_\mathrm{sol}|_\mathrm{max}$ qui correspond à des ions de diamètre $d \simeq 1$ Å et de charge $q = -e$ accolés de manière compacte.

31 Justifier que la seconde ligne de résultats numériques correspond aux caractéristiques de l'électrolyte après écrantage par la première couche compacte. La différence entre les deux charges surfaciques σ_0 est due à la couche compacte de densité volumique $|\rho_\mathrm{sol}|_\mathrm{max}$.

34.a La force électromotrice du générateur est $\mathrm{V_c}$ et le courant débité $i = 2\times\mathrm{dQ_c}/\mathrm{d}t$.

34.b Écrire les premier et second principes pour une évolution réversible.

34.c Poser $\mathrm{G} = \mathrm{U} - 2\mathrm{V_c Q_c} - \mathrm{TS}$.

34.d Dessiner deux chemins composés chacun d'une évolution à ℓ constante et d'une autre à $\mathrm{V_c}$ constant. Que dire de $\mathrm{F_{op}}(0,\ell)$? Relier $\sigma(\mathrm{V_c},\ell_\infty)$ à la partie II.

34.e Relier simplement F à $\mathrm{F_{op}}$ et injecter dans l'équation (**6**). Par ailleurs,

$$\sigma_0(\ell_\infty,\mathrm{V_c}) - \sigma_0(\ell_0,\mathrm{V_c}) = \int_{\ell_0}^{\ell_\infty} \frac{\partial\sigma_0}{\partial\ell}(\ell,\mathrm{V_c})\,\mathrm{d}\ell$$

Inverser les intégrales suivant les variables $\mathrm{V_c}$ et ℓ puis identifier $\mathrm{F}(\mathrm{V_0},\ell)$. Les colloïdes portent la même charge surfacique $\sigma_0(\ell,\mathrm{V_c})$.

36 La charge et le volume totaux sont conservés.

Quelques aspects de l'interaction coulombienne

I. Suspension colloïdale et distribution de Maxwell-Boltzmann

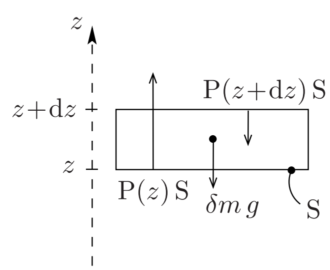
1 Soient δN colloïdes d'or contenus dans un volume δV à la température T et à la pression P_c. L'équation d'état du gaz parfait appliquée à ces $\delta N/\mathcal{N}_A$ moles donne

$$P_c\,\delta V = \frac{\delta N}{\mathcal{N}_A}\,RT$$

Or $n = \delta N/\delta V$ et $k_B = R/\mathcal{N}_A$ donc

$$\boxed{P_c = n k_B T}$$

2 Considérons un volume de solution $\delta V = S\mathrm{d}z$ de section S et de masse δm, entre les cotes z et $z + \mathrm{d}z$. Sa masse δm est due aux colloïdes d'or qu'il contient et au fluide qui occupe le volume laissé libre. Ces colloïdes sont au nombre de $nS\mathrm{d}z$ et leur volume est $nS\mathrm{d}z\,v$. La masse des colloïdes est donc



$$\delta m_{or} = nS\mathrm{d}z\,v\rho_{or}$$

et celle du fluide

$$\delta m_f = (S\mathrm{d}z - n\,S\mathrm{d}z\,v)\,\rho_f$$

L'équilibre des forces de pression et de pesanteur exercées sur le volume impose

$$P(z)\,S - P(z+\mathrm{d}z)\,S - \delta m\,g = 0$$

Substituons $\delta m = \delta m_{or} + \delta m_f$ dans cette équation et en posons $\Delta\rho = \rho_{or} - \rho_f$,

$$P(z) - P(z+\mathrm{d}z) - \big(\rho_f + nv\Delta\rho\big)\,g\,\mathrm{d}z = 0$$

d'où
$$-\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} - g\rho_f - nvg\,\Delta\rho = 0 \qquad (\mathbf{0})$$

La pression totale P est la somme de la pression partielle du fluide P_f et de celle du gaz colloïdal $P_c = nk_BT$ établie à la question précédente, donc

$$P = P_f + nk_BT$$

On déduit de l'équation (**0**) que

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}P_f}{\mathrm{d}z} + g\rho_f + k_BT\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} + nvg\,\Delta\rho = 0} \qquad (\mathbf{1})$$

> Le terme $vg\,\Delta\rho$ peut s'interpréter comme la résultante de la pesanteur et de la poussée d'Archimède subies par un colloïde isolé dans le fluide.

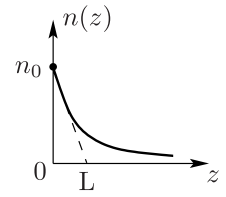
3 La relation de l'hydrostatique vérifiée par le fluide en régime dilué est

$$\frac{\mathrm{dP_f}}{\mathrm{d}z} + \rho_\mathrm{f}\, g = 0$$

L'équation (**1**) devient $$k_\mathrm{B}\mathrm{T}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} + nvg\,\Delta\rho = 0$$

soit $$\boxed{\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} + \frac{vg\,\Delta\rho}{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}\,n = 0} \qquad (\mathbf{1'})$$

4 L'équation (**1'**) est une équation différentielle d'ordre 1 à coefficients constants qui se résout en



$$\boxed{n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{vg\,\Delta\rho}{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}\,z\right)}$$

On fait apparaître une longueur caractéristique L en notant

$$n(z) = n_0\,\mathrm{e}^{-z/\mathrm{L}} \qquad \text{avec} \qquad \mathrm{L} = \frac{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{vg\,\Delta\rho}$$

Comme le volume d'un colloïde sphérique est $v = 4\pi a^3/3$, il vient

$$\boxed{\mathrm{L} = \frac{3k_\mathrm{B}\mathrm{T}}{4\pi a^3 g\,\Delta\rho} = 4.10^{-5}\ \mathrm{m}}$$

> Une telle application numérique est laborieuse sans calculatrice. Pour l'exemple, avec un chiffre significatif, on pose $\Delta\rho = \rho_\mathrm{or} = 2.10^4\ \mathrm{kg.m^{-3}}$ et
>
> $$\mathrm{L} = \frac{3\times 1.10^{-23}\times 3.10^{2}}{4\times 3\times 1.10^{-22}\times 1.10^{1}\times 2.10^{4}} = \frac{3.10^{-21}}{8.10^{-17}} = 4.10^{-5}\ \mathrm{m}$$

5 Écrivons $$n(z) = n_0 \exp\left[-\frac{\mathrm{E_p}(z)}{k_\mathrm{B}\mathrm{T}}\right]$$

où $k_\mathrm{B}\mathrm{T}$ est une énergie liée à l'agitation thermique et

$$\mathrm{E_p}(z) = v\Delta\rho\, gz = v(\rho_\mathrm{or} - \rho_\mathrm{f})gz$$

est l'énergie potentielle d'un colloïde d'or isolé soumis à la pesanteur et à la poussée d'Archimède. Cette écriture de $n(z)$ traduit l'**équilibre entre l'agitation thermique** qui tend à uniformiser la suspension et la résultante de la **pesanteur** et de la **poussée d'Archimède** qui tendent à sédimenter les colloïdes au bas de la solution. Notons à nouveau S la section de la solution. Le nombre total de colloïdes est

$$\begin{aligned}\mathrm{N_{tot}} &= \int_{z=0}^{\mathrm{H}} n(z)\,\mathrm{dV}\\ &= \int_{z=0}^{\mathrm{H}} n_0\,\mathrm{e}^{-z/\mathrm{L}}\,\mathrm{S}\,\mathrm{d}z\\ &= n_0\,\mathrm{SL}\left[1-\mathrm{e}^{-\mathrm{H}/\mathrm{L}}\right]\end{aligned}$$

$$\mathrm{N_{tot}} \simeq n_0\,\mathrm{SL}$$

car $\mathrm{H} \gg \mathrm{L}$. Par ailleurs, le nombre de colloïdes dans le volume $\delta\mathrm{V} = \mathrm{S}\,\delta z$ est

$$\delta\mathrm{N} = n(z)\,\mathrm{S}\,\delta z = n_0\mathrm{S}\,\mathrm{e}^{-z/\mathrm{L}}\,\delta z$$