

1 Interaction coulombienne entre deux plaques chargées dans l'eau salée

1. L'équation de Poisson-Boltzmann s'écrit

$$\Psi''(x) = \frac{2qC_0}{\epsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{q\Psi(x)}{k_B T}\right). \quad (1)$$

En introduisant

$$\phi(x) = \frac{q\Psi(x)}{k_B T} = \frac{\Psi(x)}{\Psi_c} \quad (2)$$

et l'inverse de la longueur de Debye

$$\kappa = \sqrt{\frac{2q^2 C_0}{\epsilon k_B T}}, \quad (3)$$

elle devient

$$\phi''(x) = \kappa^2 \operatorname{sh}(\phi(x)). \quad (4)$$

Pour une température $T = 300 \text{ K}$ ($k_B T \simeq 4 \times 10^{-21} \text{ J}$) et des ions monovalents, $q = e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, le potentiel caractéristique vaut

$$\Psi_c = \frac{k_B T}{q} \simeq 26 \text{ mV}. \quad (5)$$

Pour une concentration en sel correspondant à la concentration physiologique $C_0 \simeq 0,1 \text{ M} \simeq 6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, la longueur de Debye vaut

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2q^2 C_0}} \simeq 1 \text{ nm}. \quad (6)$$

On a utilisé $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r \simeq 7,2 \times 10^{-10} \text{ F m}^{-1}$.

2. La solution à l'équation (4) qui tend vers 0 à l'infini est

$$\operatorname{th}\left(\frac{\phi(x)}{4}\right) = A \exp(-\kappa x), \quad (7)$$

où la constante dépend du potentiel de surface $\phi_s = \phi(0)$,

$$A = \operatorname{th}\left(\frac{\phi_s}{4}\right). \quad (8)$$

3. Le champ électrique en $x = 0^+$ est donné par l'équation de Maxwell-Gauss en supposant qu'il est nul en $x = 0^-$. On a donc $E(0^+) = -\Psi'(0^+) = \sigma/\epsilon$, donc

$$\phi'(0^+) = -\frac{\sigma q}{\epsilon k_B T}. \quad (9)$$

D'autre part, en dérivant la solution (7), on a

$$\frac{\phi'(0^+)}{4} \operatorname{th}'\left(\frac{\phi_s}{4}\right) = -\kappa A. \quad (10)$$

En utilisant la condition au bord, la définition de A (Eq. (8)) et le fait que $\text{th}' = 1 - \text{th}^2$, on a

$$\frac{\sigma q}{4\epsilon k_B T \kappa} = \frac{A}{1 - A^2} = \frac{1}{2} \text{sh} \left(\frac{\phi_s}{2} \right). \quad (11)$$

En utilisant l'expression de la longueur de Debye (Eq. (3)), on arrive à

$$\text{sh} \left(\frac{\phi_s}{2} \right) = \frac{\sigma}{2\sqrt{2\epsilon k_B T C_0}} = \Sigma, \quad (12)$$

où Σ est une charge de surface adimensionnée.

On identifie le régime de charge faible, $\Sigma \ll 1$, dans lequel

$$\phi_s \simeq 2\Sigma \simeq \frac{\sigma}{\sqrt{2\epsilon k_B T C_0}}. \quad (13)$$

Et un régime de charge forte, $\Sigma \gg 1$, dans lequel

$$\phi_s \simeq 2 \log(\Sigma). \quad (14)$$

4. En multipliant l'équation de Poisson-Boltzmann (4) par $\phi'(x)$, on obtient

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{\phi'(x)^2}{2} \right] = \frac{d}{dx} [\kappa^2 \text{ch}(\phi(x))]. \quad (15)$$

On a donc la constante du mouvement

$$\frac{2q^2 C_0}{\epsilon k_B T} \text{ch}(\phi(x)) - \frac{\phi'(x)^2}{2}; \quad (16)$$

en divisant par $q^2/[\epsilon(k_B T)^2]$, on obtient la constante du mouvement

$$\Pi = 2k_B T C_0 \text{ch}(\phi(x)) - \frac{\epsilon(k_B T)^2}{2q^2} \phi'(x)^2. \quad (17)$$

Le premier terme est la pression osmotique due au sel. Quand le système est à l'équilibre, la pression doit être constante dans le système; on en déduit que l'expression ci-dessus correspond à la pression dans le système. Le deuxième terme est la pression due au champ électrique.

5. À une grande distance x d'une plaque, si $\phi(x) \ll 1$, on peut développer l'équation (7) pour obtenir

$$\phi(x) \simeq 4A \exp(-\kappa x). \quad (18)$$

Si cette condition est vérifiée à égale distance des plaques, le potentiel y est donné par la somme des potentiels créés par les plaques, donc

$$\phi(D/2) \simeq 8A \exp(-\kappa D/2). \quad (19)$$

Par symétrie, on a $\phi'(D/2) = 0$, et la pression vaut donc

$$\Pi = 2k_B T C_0 \text{ch}(\phi(D/2)) \simeq 2k_B T C_0 + k_B T C_0 \phi(D/2)^2 \simeq 2k_B T C_0 + 64k_B T C_0 A^2 \exp(-\kappa D). \quad (20)$$

La pression obtenue à la limite $D \rightarrow \infty$ correspond à la pression due aux ions mais pas à l'interaction entre les plaques; il faut donc la retrancher pour obtenir la pression « d'interaction »,

$$\tilde{\Pi}(D) = \Pi(D) - \Pi(D \rightarrow \infty) = 64k_B T C_0 A^2 \exp(-\kappa D) = -\frac{dw(D)}{dD}. \quad (21)$$

Une intégration donne

$$w(D) = \frac{64k_B T C_0 A^2}{\kappa} \exp(-\kappa D). \quad (22)$$

Concentration	Longueur de Debye	Répulsion sonde nue	Répulsion sonde greffée
0,001 M	10 nm	800 nm	1100 nm
0,01 M	3 nm	400 nm	700 nm
0,1 M	1 nm	250 nm	500 nm
1 M	0,3 nm	100 nm	200 nm

TABLE 1 – Longueur de Debye et distances de répulsion pour les différentes concentration en sel.

2 Théorie DLVO et concentration critique de coagulation

6. Le premier terme correspond à l'interaction électrostatique écrantée, le second à l'interaction de Van der Waals.

7. On peut commencer par analyser chacune des interactions :

- L'interaction de Van der Waals est attractive; elle tend vers 0 à l'infini, avec une décroissance en loi de puissance, et vers moins l'infini en zéro. Elle ne dépend pas de la concentration en sel.
- L'interaction électrostatique est répulsive et est décrite par une exponentielle décroissante. Elle tend donc aussi vers 0 à l'infini mais a une limite finie en 0. Sa dépendance en la concentration de sel C_0 est subtile. En notant que $\kappa \propto C_0$, on voit que l'amplitude de l'interaction électrostatique augmente et qu'elle décroît plus vite quand la concentration augmente.

On peut en déduire les propriétés suivantes de la somme :

- Elle tend vers moins l'infini en 0.
- À grande distance, c'est la composante de Van der Waals qui domine et qui donne une interaction attractive.

On peut voir que l'interaction électrostatique devient négligeable quand C_0 devient grand à cause de la décroissance exponentielle. Réciproquement, elle est importante quand C_0 est petit parce qu'elle a une valeur faible mais une décroissance lente qui lui permet de dominer l'interaction de Van der Waals pour les distances intermédiaires; par exemple, $w_{el}(\kappa^{-1}) \propto \sqrt{C_0}$ alors que $w_{vdW}(\kappa^{-1}) \propto C_0$. Si le maximum de $w(D)$ est positif, il y a une barrière énergétique à l'aggrégation de deux colloïdes. Au maximum,

$$w'(D^*) = 0 = \frac{A_H}{6\pi D^{*3}} - 64k_B T C_0 \gamma^2 \exp(-\kappa D^*). \quad (23)$$

Cette équation a zéro, une (point singulier) ou deux solutions.

8. À la concentration critique de coagulation C_0^* , la barrière énergétique s'annule :

$$w(D^*) = 0 = \frac{64k_B T C_0 \gamma^2}{\kappa} \exp(-\kappa D^*) - \frac{A_H}{12\pi D^{*2}}. \quad (24)$$

En combinant les équations (23, 24), on arrive à

$$\kappa D^* = 2. \quad (25)$$

En injectant dans l'équation (23), on obtient

$$\frac{A_H \kappa^3}{48\pi} = 64k_B T C_0 \gamma^2 \exp(-2). \quad (26)$$

En passant les constantes autres que la charge q et la concentration C_0 par dessus bord, comme $\kappa \sim qC_0^{1/2}$, on arrive à $q^3 C_0^{3/2} \sim C_0$, ce qui conduit à $C_0 \sim q^{-6}$: c'est la règle de Schultz-Hardy.

3 Double couche électrostatique sur des macromolécules

9. On reporte les longueurs de Debye associées aux différentes concentration dans le tableau 1. La longueur de Debye est supérieure à la distance entre les aggrégates pour la plus faible concentration en sel, et y devient inférieure quand la concentration en sel augmente.

- 10.** La hauteur diminue quand la concentration en sel augmente. D'après la théorie DLVO, on s'attend à ce que l'attraction augmente avec la concentration en sel. À faible concentration, les molécules se repoussent et prennent plus de place, la hauteur est donc plus grande. À grande concentration, les molécules peuvent s'attirer et se tasser.
- 11.** Ces longueurs sont reportée dans le tableau 1. Pour les grandes concentrations, la distance de répulsion avec greffage est le double de la distance de répulsion sans greffage : cela correspond à des couches denses d'aggrégates qui ne peuvent pas s'interpénétrer. En revanche, quand la concentration en sel est plus faible, les couches sont moins denses à cause des interactions répulsives entre les molécules et peuvent s'interpénétrer.