



HAL
open science

Modélisation et simulation des interactions électrostatiques dans les dispersions colloïdales

Joseph Sambasene Diatta

► **To cite this version:**

Joseph Sambasene Diatta. Modélisation et simulation des interactions électrostatiques dans les dispersions colloïdales. Génie des procédés. Université de Toulouse, 2014. Français. NNT: . tel-01114703

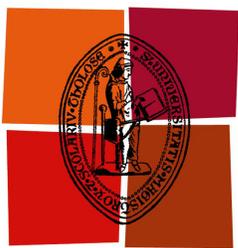
HAL Id: tel-01114703

<https://hal.science/tel-01114703>

Submitted on 9 Feb 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 07/10/2014 par :

Joseph Sambasene DIATTA

Modélisation et simulation des interactions électrostatiques dans les dispersions colloïdales

JURY

PATRICE BACCHIN	Professeur, UPS, LGC	Président
MARTINE MEIRELES	DR, CNRS, LGC	Co-directrice
YANNICK HALLEZ	Maître de conférences, UPS, LGC	Co-directeur
EMMANUEL TRIZAC	Professeur, Paris-Sud, LPTMS	Rapporteur
JACQUES PERSELLO	Professeur, UNS, LPMC	Rapporteur
CHRISTOPHE LABBEZ	Chargé de Recherche, UB, ICB	Examineur

École doctorale et spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de Recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (UMR 5503)

Directeur(s) de Thèse :

Yannick HALLEZ et Martine MEIRELES

Rapporteurs :

Emmanuel TRIZAC et Jacques PERSELLO

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse dans le département Génie des Interfaces et Milieux Divisés. Elle a été financée par le ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la recherche.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de l'équipe de direction du LGC de m'avoir accueilli pendant ces trois années.

Mes remerciements les plus chaleureux vont ensuite à M. Yannick Hallez, maître de conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, et à Mme Martine Meireles, directrice de recherche CNRS, d'avoir dirigé cette thèse. Étant d'un parcours physique-mécanique, j'ai trouvé en vous les personnes compétentes et patientes pour réaliser ce travail de thèse dans un contexte de recherche en Génie Chimique. Votre rigueur et votre disponibilité m'ont permis, d'une part, d'être critique envers moi-même et le travail fourni, et d'autre part, de me sentir toujours soutenu et encadré. Pour tout cela, je vous reste très reconnaissant et fier de cette collaboration.

Je remercie aussi Emmanuel Trizac, professeur à l'Université Paris Sud et directeur du LPTMS, et Jacques Persello, Professeur à l'Université de Nice Sophia Antipolis et rattaché au LPMC, de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse malgré les contraintes que cela implique.

Je souhaite remercier Christophe Labbez, membre de mon jury de thèse et qui m'a aidé dans la détermination numérique du facteur de structure aux grandes longueurs d'onde d'une dispersion colloïdale. L'intérêt accordé à ce travail de thèse et son regard critique ne font que m'honorer.

Je présente mes remerciements à Patrice Bacchin, Professeur à l'Université Paul Sabatier, membre de l'équipe de direction du LGC et président de mon jury de thèse, d'avoir accepté ce rôle et également pour sa disponibilité lors des différentes réunions concernant mon sujet de thèse.

J'adresse un grand merci à Sandrine Desclaux pour sa disponibilité lors de l'utilisation de l'appareil de mesure de COT et du Nanosizer ZS90.

Je tiens particulièrement à remercier Pascal Sottovia, chargé de production chez Arte Studio et à toute sa famille, de m'avoir facilité l'obtention de mon visa pour venir faire mes études en France et de son aide précieuse à mon arrivée.

J'adresse mes sincères remerciements à la famille Ayrault et à leur fille Nadège. J'ai pu compter sur vous et vos encouragements dans les périodes de doutes surtout à la fin de mon master 2.

Que la famille Grynbaum soit remerciée pour les moments passés chez eux pendant mes deux années de master en tant que jeune homme au pair. Cette expérience est plus que fructueuse et ne peut que m'aider dans ma vie future.

Les Huet sont la pierre angulaire de ce travail car vous m'avez suivi partout pendant mon cursus universitaire et surtout vous m'avez intégré dans la famille Bavouzet. Merci à vous pour les corrections de thèse et surtout pour le soutien pendant mes moments où je commençais à douter sur l'aboutissement de cette thèse. Une feuille ne suffirait pas pour vous remercier mais je suis sûr que vous savez ce que vous représentez pour moi.

Je voudrais profiter de ces quelques lignes pour remercier toute ma famille présente en France et au Sénégal. Certes on ne choisit pas sa famille mais je suis plutôt chanceux d'être tombé chez les Diatta. Que les valeurs (tolérance, entraide, travail...) y soient toujours présentes. Mention spéciale à mon père car si j'ai pu arriver au doctorat c'est surtout grâce à son ambition plus que grande, sa détermination et surtout la confiance qu'il m'a toujours accordée. Je n'oublie pas non plus celle qui n'est plus de ce monde et qui nous a quitté il y a de cela 20 ans. Tu m'inspires et rends toujours fort.

Que toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant ma thèse soient remerciées particulièrement aux doctorants du département GIMD : Alessio, Aurélie, Quentin, Virginie, Deka, Arthur, Zenamarkos, Ioannis, Lucia, Izabella, Lee, Yandi, Waritha, Panwana, Aamir, Antonella, Abynesh, Yingying, Johanne, Dmytro et Nhat.

Bégué à vous tous.

RÉSUMÉ/ ABSTRACT

RÉSUMÉ :

Cette thèse s'inscrit dans un contexte de recherche en ingénierie pour les systèmes colloïdaux concentrés. La prédiction de l'équation d'état de dispersions colloïdales, c'est à dire l'évolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique, est le objectif principal de ce travail.

L'approche envisagée est une approche numérique, avec des paramètres d'entrée mesurables expérimentalement donc sans ajustement comme cela se remarque assez souvent dans la littérature. Les modèles proposés doivent être simples, robustes et précis.

Le résultat le plus marquant de ces travaux concerne la détermination du domaine de validité du "Modèle des Cellules" largement utilisé pour les suspensions concentrées. Ceci a été rendu possible grâce à la mise en place de simulations de dynamique Brownienne couplées à la résolution du problème électrostatique complet, une approche développée récemment au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse.

D'autres problématiques ont été abordées, telles que la détermination d'un critère de validité de l'hypothèse de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann, l'écriture d'un modèle de rayon équivalent pertinent pour les suspensions poly-disperses, ou encore les différentes définitions de la charge colloïdale et les techniques de mesure associées.

Mots clés : Simulation numérique, interactions électrostatiques, colloïdes, pression osmotique

ABSTRACT :

This thesis is carried out in the context of Engineering Research for concentrated colloidal systems. The prediction of the equation of state of colloidal dispersions, namely the relationship between the osmotic pressure and the volume fraction, is the main objective of this work.

A numerical approach is used with experimental parameters without adjustment. Most previous studies have been made with adjustment of experimental parameters. The models developed in this thesis are simple, robust and accurate.

The most important result of this work concerns the determination of the validity domain of the "Cell Model" which is widely used in the prediction of the state equation of concentrated suspensions. This was possible thanks to brownian dynamics simulations coupled with the resolution of the electrostatic problem, a recent approach developed at the Laboratory of Chemical Engineering of Toulouse.

Other issues have been addressed, such as determining a validity criterion of the assumption for the linearization of Poisson-Boltzmann Equation, writing a model of an equivalent radius relevant for poly-dispersed suspensions, and the different definitions of the colloidal charge and associated measurement techniques.

Keys words : Simulation, electrostatic interactions, colloids, osmotic pressure

TABLE DES MATIÈRES

1	Modélisation des interactions électrostatiques	15
1	Théorie de Poisson-Boltzmann	16
1.1	Double couche électrique	16
1.2	Distribution de Boltzmann	17
1.3	Équation de Poisson-Boltzmann	17
1.4	Équation de Poisson	18
1.5	Domaine de validité de l'équation de Poisson-Boltzmann	18
1.6	Approximation de Debye-Hückel : linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann	20
1.7	Conditions aux limites	21
2	Calcul de grandeurs dérivées dans une approche à N corps	22
2.1	Grandeurs mécaniques	22
2.1.1	Tenseur des contraintes osmotiques d'excès τ_{ij}	22
2.1.2	Forces électrostatiques	23
2.2	Grandeurs thermodynamiques	24
2.2.1	Énergie libre de Helmholtz	24
2.2.2	Relation entre l'énergie libre de Helmholtz A et le grand potentiel Ω	25
2.2.3	Fonction de distribution radiale $g(r)$ et facteur de structure $S(q)$	26
2.3	Calcul de la pression osmotique	27

3	Un modèle simplifié : Le modèle des cellules	28
3.1	Modélisation d'une dispersion colloïdale mono-disperse	28
3.2	Solution de Poisson-Boltzmann Linéarisée dans le modèle des cellules	30
3.3	Modélisation d'une dispersion colloïdale poly-disperse	31
4	Conclusion	33
2	Méthodes numériques	35
1	Solution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le modèle des cellules	36
1.1	Modèle des cellules mono-disperse : Résolution numérique	36
1.2	Modèle des cellules bi-disperse : Résolution numérique	38
2	Approche Poisson-Boltzmann à N corps	39
2.1	Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann par Level Set (LS)/Ghost Fluid Method (GFM)	39
2.1.1	La fonction Level-Set (LS)	40
2.1.2	Exemple 1D	41
2.1.3	Calcul des forces électrostatiques	43
2.2	Calcul de la pression osmotique	44
2.2.1	Calcul de la pression osmotique à partir des contraintes exercées sur la paroi d'une cellule cubique	44
2.2.2	Calcul de la pression osmotique à partir de l'énergie libre de Helmholtz	45
2.2.3	Calcul à partir du facteur de structure aux grandes longueurs d'onde	47
2.3	Dynamique Brownienne	48
3	Validation du code de calcul reposant sur l'approche "Poisson-Boltzmann Brownian dynamics" (PB-BD)	49
3.1	Potentiel électrostatique entre deux surfaces chargées planes	49
3.1.1	Potentiel de surface imposé	49
3.1.2	Densité de charge de surface imposée	51
3.2	Potentiel électrostatique entre deux sphères chargées	53
3.3	Force d'interactions entre deux sphères	54
3.4	Force exercée par un pore chargé sur une sphère chargée	55
4	Conclusion	56

3	Choix d'un modèle de calcul de la pression osmotique d'une dispersion colloïdale	59
1	Domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann	60
1.1	Effet de la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le calcul de la pression osmotique	61
1.2	Critère de validité de l'hypothèse de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann	63
2	Estimation quantitative de la précision du modèle des cellules pour des suspensions colloïdales chargées en ions	69
2.1	Théorème de Vaschy-Buckingham (ou théorème π)	69
2.2	Résultats de simulation	72
2.3	Critère intuitif de la validité du modèle des cellules	74
2.4	Calcul de l'erreur "commise" par le modèle des cellules	77
2.4.1	Résultats numériques	80
3	Conclusion	86
4	Équations d'état de systèmes colloïdaux poly-disperses avec interactions à longue portée	89
1	Introduction	89
2	Évaluation du modèle des cellules bi-disperse	91
3	Modèles de rayon équivalent pour des systèmes poly-disperses	93
3.1	Présentation des trois modèles de rayon équivalent	93
3.1.1	Conservation de la fraction volumique et moyenne des rayons	93
3.1.2	Conservation de la fraction volumique et du nombre de colloïdes	94
3.1.3	Conservation de la fraction volumique et de la charge des colloïdes	95
3.2	Comparaison des résultats des différents modèles de rayon équivalent avec ceux du modèle des cellules bi-disperse	96
3.2.1	Robustesse vis-à-vis des rapports de taille et de nombre	96
3.2.2	Robustesse du modèle $a_{Z,\phi}$	101
4	Conclusion	106

5	Sensibilité des modèles d'équations d'état à la mesure des paramètres physico-chimiques	109
1	Introduction	109
2	Sensibilité de l'équation d'état à l'incertitude de la mesure des paramètres physico-chimiques . . .	110
3	Quelle définition de la charge pour quel modèle analytique ou numérique ?	115
4	Comparaison avec des résultats expérimentaux	122
5	Conclusion	125
6	Première Annexe : Modèles de calcul de la pression osmotique osmotique basée sur la théorie linéaire et la renormalisation de la charge	131
7	Deuxième annexe : Détermination expérimentale de l'équation d'état	132
	7.1 Protocole expérimental	132
	7.2 Précautions à prendre	134

TABLE DES FIGURES

1.1	Modèle de la double couche électrique [1]. La couche de Stern et la couche diffuse forment la double couche électrique. La limite entre ces deux couches est matérialisée par le plan de Helmholtz représenté par le trait plein sur cette figure.	16
1.2	Étapes de modélisation de l'approximation des cellules de Wigner-Seitz.	28
1.3	Cellule sphérique de Wigner-Seitz de rayon R avec une frontière représentée par les pointillés. La cellule contient un colloïde de rayon a et de valence Z	29
1.4	Modélisation d'un système bi-disperse avec deux cellules de Wigner-Seitz de rayons R_a et R_b , et contenant des colloïdes de rayons respectifs a et b	31
2.1	Cellule de Wigner-Seitz de rayon R contenant une particule chargée de rayon a et de valence Z	36
2.2	Illustration de la méthode Level-Set (auteurs : Kaleem Siddiqi, Ron Kimmel and James Sethian). A droite, les deux objets de forme conique représentent une fonction distance notée Ψ dans cet exemple. La courbe continue rouge/grisée est une coupe dans le plan (x, y) . C'est ce que nous voyons à gauche où les lignes continues rouges/grisées correspondent aux lignes de niveau qui délimitent l'interface solide-liquide Γ	40
2.3	Construction d'un point fictif permettant d'imposer la condition limite de type Dirichlet (potentiel imposé) à l'interface solide-liquide.	41
2.4	Construction d'un point fictif ψ_Γ permettant d'imposer une charge à l'interface solide-liquide.	42
2.5	Maillage décalé permettant le calcul du champ électrique connaissant le potentiel électrostatique à chaque nœud de maille	43

2.6	Méthode numérique de calcul de la force électrostatique	45
2.7	Énergie libre de Helmholtz $A(J)$ en fonction de la fraction volumique ϕ d'une dispersion colloïdale de 65 particules mono-disperses de rayon $7.5nm$. Les points bleus représentent l'énergie trouvée avec le code de calcul PB-BD en utilisant l'équation (2.18) et la courbe en rouge est le polynôme du second ordre qui permet de fitter ses points.	46
2.8	Évolution du potentiel électrostatique ψ^* entre deux plaques en fonction de la position x . La solution théorique dans le solvant est représentée par la ligne continue et les points correspondent à la solution numérique.	51
2.9	Évolution du potentiel électrostatique ψ^* entre deux plaques en fonction de la position x^* . La solution théorique dans le solvant est représentée en ligne continue et les points sont les résultats numériques.	52
2.10	Évolution du potentiel électrostatique ψ^* autour deux particules sphériques pour deux types de conditions limites : (A) Potentiel de surface imposé et (B) densité de charge de surface imposée. Les lignes continues correspondent aux résultats de la solution théorique et les points représentent la solution numérique.	53
2.11	Rapport de la force calculée avec l'approximation de Hogg-Healy-Fuerstenau (F_D) sur celle calculée à partir de la solution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée (F), en fonction de la distance de séparation κh pour deux types de condition limite : (A) Potentiel de surface imposé et (B) Densité de charge de surface imposée. Les résultats numériques obtenus avec la méthode Level Set sont représentés par les symboles carrés. Les cercles correspondent aux valeurs obtenues à partir de notre implémentation de la solution de Carnie & Chan [2]. Les lignes continues sont scannées à partir de l'article de Carnie & Chan.	54
2.12	Erreur relative entre la force issue de la résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann et le modèle de Hogg-Healy-Fuerstenau. +, \times et \star : résultats numériques de Carnie et al. [3] pour $\psi_s^* = 1, 1.5$ et 2 respectivement. \circ, \square et \diamond : résultats numériques de ce travail pour $\psi_s^* = 1, 1.5$ et 2 respectivement.	55
2.13	(A) Force exercée sur une sphère s'approchant d'un pore cylindrique. (B) Illustration d'une particule sphérique chargée s'approchant d'un pore cylindrique. Le champ de couleurs montre qualitativement les variations du potentiel électrostatique au voisinage de la sphère et du pore.	56
3.1	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique. Les lignes continues représentent les résultats donnés par PB-BD et les pointillés par PB-BD linéarisé. La valeur de la charge sans dimension $\frac{Zl_B}{a} = 2.48$ est identique quelle que soit la valeur de la force ionique.	62

3.2	Potentiel de surface sans dimension obtenu à partir du modèle des cellules linéarisé (3.3), en fonction de la fraction volumique. La zone grisée où le potentiel de surface est inférieur à 1 est la zone où la linéarisation est toujours possible, et où les courbes tracées sont donc correctes. L'évolution des courbes en dehors de la zone grisée n'est a priori pas physique. La droite verticale est tracée à $\phi = 0.22$ et ses points d'intersection avec les autres courbes (étoiles, triangles et cercles) montrent si les couples $(\kappa a, \sigma^*)$ choisis sont situés dans le domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation ou pas.	66
3.3	Potentiel de surface sans dimension obtenu grâce à la relation (3.3) en fonction de la densité de charge de surface sans dimension. La zone grisée est le domaine dans lequel la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann est possible, et donc la zone dans laquelle les courbes sont valides. 68	68
3.4	Partie non-idéale de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique. La pression est calculée, d'une part, avec les simulations de Dynamique Brownienne couplées à l'équation de Poisson-Boltzmann (PB-BD) et, d'autre part, avec le modèle des cellules pour différentes valeurs de κa et $\frac{Zl_B}{a}$	73
3.5	Deux colloïdes (en vert/sombre) dans un solvant délimité par les cellules de Wigner-Seitz (en bleu/clair). La distance entre les surfaces des deux particules est représentée par d	74
3.6	Illustration de la concentration en ions autour des particules chargées en fonction de la distance adimensionnelle κa . Ces simulations sont réalisées avec PB-BD à $\phi = 0.16$	75
3.7	Le signe « plus » signifie que le potentiel est fort et le signe « moins » qu'il est faible. Les « flèches » représentent les contraintes normales à la surface. En (A), la force est nulle contrairement au cas (B). Ceci illustre que c'est le gradient tangentiel des contraintes locales qui crée la force.	76
3.8	Erreur associée au modèle des cellules (CM) selon le modèle de référence.	79
3.9	Erreur commise par le modèle des cellules Linéarisé et Renormalisé (RLCM) en choisissant un modèle renormalisé (ROCM). Dans cette configuration, l'erreur est associée à l'approximation de la cellule sphérique.	80
3.10	Erreur relative sur le calcul de la pression osmotique due à l'approximation du . Les symboles et courbes en noir représentent l'erreur E en fonction de $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ commise par le CM par rapport à PB-BD. Les lignes continues correspondent à $\frac{Zl_B}{a} = 2.5$ (■ : $\kappa a = 4$; ✕ : $\kappa a = 2$; ● : $\kappa a = 2$ et PB linéarisé; ▲ : $\kappa a = 1$) et les pointillés à $\frac{Zl_B}{a} = 7.3$ (◀ : $\kappa a = 5.2$; ▶ : $\kappa a = 2.5$). Les symboles ouverts représentent l'erreur E' en fonction de $\kappa_{\text{eff}} a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ commise par le RLCM par rapport à LPB-EI dont les résultats sont tirés des travaux de Denton [4] (○ : $\kappa a = 1.6, 2.3, 3.3, 5.2$). Les symboles en gris représentent l'erreur E' en fonction de $\kappa_{\text{eff}} a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ commise par le RLCM par rapport à ROCM dont les résultats sont tirés de Dobnikar et al. [5] (■ : $\kappa a = 1.5$; ▼ : $\kappa a = 0.5$)	81

3.11	Potentiel électrostatique dans une cellule sphérique (gauche) ou cubique (droite)	82
3.12	cf figure (3.10). La droite horizontale correspond à 20% d'erreur commise par le modèle des cellules.	84
3.13	cf figure (3.10). La droite verticale correspond à $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) = 3$	85
4.1	Pression osmotique Π en fonction de la fraction volumique ϕ de deux systèmes colloïdaux mono-disperses ($\kappa a = 0.5$ pour les symboles carrés et $\kappa a = 1$ pour les cercles) avec $\sigma^* = 5.05$	90
4.2	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique de systèmes colloïdaux bi-disperses pour $\sigma^* = 5.05$ et $\kappa a_l = 1$. En (A) \mathcal{N} vaut 0.2 et en (B) \mathcal{R} est égal à 2.	92
4.3	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour $\sigma^* = 5.05$, $\kappa a_l = 1$, $\mathcal{R} = 3$ et $\mathcal{N} = 0.2$	97
4.4	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour $\sigma^* = 5.05$, $\kappa a_l = 1$, $\mathcal{N} = 0.2$ et \mathcal{R} variable. En (A), $a_{r_{moyen},\phi} = 3.33nm$, $a_{N,\phi} = 8.25nm$ et $a_{Z,\phi} = 14.69nm$. En (B) les pressions sont calculées avec $a_{r_{moyen},\phi} = 4.16nm$, $a_{N,\phi} = 8.28nm$ et $a_{Z,\phi} = 13.93nm$. En (C), elles sont obtenues avec $a_{r_{moyen},\phi} = 6.66nm$, $a_{N,\phi} = 8.73nm$ et $a_{Z,\phi} = 11.42nm$. Enfin en (D), les rayons des différents modèles équivalents sont $a_{r_{moyen},\phi} = 10.83nm$, $a_{N,\phi} = 11.17nm$ et $a_{Z,\phi} = 11.55nm$	98
4.5	Erreur commise par les différents modèles de rayon équivalent en fonction du logarithme du rapport de nombre de taille \mathcal{R} à $\phi = 0.22$ et $\mathcal{N} = 0.2$	99
4.6	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour $\sigma^* = 5.05$, $\kappa a_l = 1$, $\mathcal{R} = 3$ et \mathcal{N} variable. En (A), $a_{r_{moyen},\phi} = 7.64nm$, $a_{N,\phi} = 7.82nm$, $a_{Z,\phi} = 8.05nm$. En (B) les pressions sont calculées avec $a_{r_{moyen},\phi} = 8.75nm$, $a_{N,\phi} = 9.70nm$ et $a_{Z,\phi} = 10.83nm$. En (C), elles sont obtenues avec $a_{r_{moyen},\phi} = 10.31nm$, $a_{N,\phi} = 11.52nm$ et $a_{Z,\phi} = 12.79nm$. Enfin en (D), les rayons des différents modèles équivalents sont $a_{r_{moyen},\phi} = 11.25nm$, $a_{N,\phi} = 12.38nm$ et $a_{Z,\phi} = 13.5nm$	100
4.7	Erreur commise par les différents modèles de rayon équivalent en fonction du logarithme du rapport de nombre de particules \mathcal{N} à $\sigma^* = 5.05$, $\kappa a_l = 1$, $\phi = 0.22$ et $\mathcal{R} = 2$	101
4.8	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à différentes densités de charges de surface sans dimension pour $\mathcal{R} = 2$, $\mathcal{N} = 0.2$ et $\kappa a_l = 1$	102
4.9	En (A), nous avons l'erreur commise par le modèle calculant $a_{Z,\phi}$ en fonction du logarithme de la densité de charge sans dimension σ^* à $\phi = 0.22$. En (B), l'erreur est représentée en fonction de la densité de charge sans dimension. Dans les deux cas, $\mathcal{N} = 0.2$ et $\kappa a_l = 1$	103
4.10	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique et à différents κa_l . $\mathcal{R} = 2$, $\mathcal{N} = 0.2$ et $\sigma^* = 5.05$	105
4.11	Erreur commise par le modèle calculant $a_{Z,\phi}$ en fonction du logarithme de la distance sans dimension κa_l à $\phi = 0.08$ et à $\phi = 0.22$. $\mathcal{R} = 2$, $\mathcal{N} = 0.2$ et $\sigma^* = 5.05$	105

5.1	(A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à $\sigma = 0.04e/nm^2$ et $a = 15nm$. (B) Écart sur le calcul de la pression osmotique liée à la mesure de la longueur de Debye κ^{-1}	111
5.2	(A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à $\sigma = 0.04e/nm^2$ et $\kappa^{-1} = 15nm$. (B) Écart sur le calcul de la pression osmotique liée à la mesure de la taille des particules par SAXS.	112
5.3	(A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à $\sigma = 0.04e/nm^2$, $\kappa^{-1} = 15nm$ et $a = 15nm$. (B) Écart sur le calcul de la pression osmotique liée à mesure de la fraction volumique ϕ	113
5.4	(A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à $\kappa^{-1} = 7.5nm$ et $a = 7.5nm$. (B) Écart sur le calcul de la pression osmotique liée à mesure de la charge σ	115
5.5	Évolution du potentiel électrostatique à partir de la surface chargée négativement jusqu'à la solution <i>bulk</i> . Illustration de la double couche électrique composée de la couche de Stern et de la couche diffuse. [<i>Particule Sciences, Drug Development Services</i>]	116
5.6	Densité de charge de surface (électrophorétique et nue) en fonction du pH d'une silice ultra-pure (S24). Les résultats sont tirés de [6].	117
5.7	Migration d'une particule chargée, isolée et soumise à l'action du champ électrique. La force électrique \vec{F}_E et la force visqueuse \vec{f} , exercées sur le colloïde, se compensent.	118
5.8	Comparaison des valeurs de la densité de charge de surface électrophorétique obtenues d'une part avec le code de O'Brien et White, et d'autre part par l'expression analytique de Ohshima. Les particules sont des silices ultra-pure de $10nm$ rayon et dans un électrolyte de $NaNO_3$. Les résultats sont ceux de Persello [6].	119
5.9	(A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique en log-log d'une dispersion de silice ultra-pure de rayon $10nm$ dans un électrolyte de $NaNO_3$ de force ionique $0.002M$. Le léger écart constaté aux grands ϕ s'explique par le fait que dans le LCM, la linéarisation de Poisson-Boltzmann se fait autour de la valeur nulle du potentiel électrostatique tandis que dans [7] où sont déterminés les paramètres effectifs, elle se fait autour du potentiel électrostatique à la frontière de la cellule. (B) Rapport de la charge effective sur la charge électrophorétique en fonction de la fraction volumique.	121
5.10	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique après 22 jours d'expérience.	123
5.11	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique du ludox HS40 ($\kappa a = 1$). La charge électrophorétique est déterminée par différents modèles et la charge nue par titration.	124
5.12	Pression osmotique en fonction de la fraction volumique du ludox TM50 ($\kappa a = 2$). La charge électrophorétique est déterminée par différents modèles et la charge nue par titration.	124
5.13	Erreur relative commise par le modèle des cellules en fonction $\kappa.d$	128
5.14	Illustration de la compression osmotique d'une dispersion colloïdale dans un solvant aqueux contenant du PEG.	134

5.15 (A) Fraction volumique en fonction de temps. Cette figure illustre le temps nécessaire pour que la dispersion soit à l'équilibre. (B) Évolution du pH dans la solution de polymère stresser contenant un sac de dialyse rempli de ludox HS40 en fonction du temps.	135
---	-----

LISTE DES TABLEAUX

3.1	Différentes valeurs du potentiel de surface calculé pour un colloïde isolé $\psi_{s,iso}^*$ tirée de l'équation (3.1) et de l'équation (3.2) [8], calculé avec PB-BD où $\psi_{s,PB-BD,moyen}^*$ est le potentiel de surface moyen dans la dispersion et $\psi_{s,PB-BD,maximum}^*$ est la valeur maximale du potentiel de surface dans la dispersion colloïdale. Ces résultats sont obtenus pour une fraction volumique de 22%.	64
3.2	Liste des grandeurs physiques et de leurs dimensions. Le symbole C correspond à la charge, M à la masse, L aux longueurs et T au temps.	70
3.3	Partie non-idéale de la pression osmotique calculée avec le modèle des cellules Π_{CM} et extrapolée à partir de l'erreur commise par le modèle des cellules Π_{extNI} à différentes valeurs de la densité de charge de surface σ . La fraction volumique du système colloïdal est $\phi = 0.06$, la force ionique $I = 6mM$ et le rayon des particules $a = 7.5nm$	85

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nombreux procédés industriels mettent en jeu des dispersions colloïdales concentrées et stabilisées soit par interactions électrostatiques soit par répulsion stérique. Ces dispersions sont aussi souvent amenées à être mises en écoulement, ce qui implique la présence de phénomènes de transport et d'interactions hydrodynamiques. Des exemples classiques sont la filtration pour le traitement des eaux, pour la purification de produits à haute valeur ajoutée (médicaments, protéines), l'élaboration de revêtements (peinture, revêtements anti-corrosion), la formulation (santé, cosmétiques, agro-alimentaire) ...

Les simulations numériques permettent d'identifier quels sont les paramètres clés d'un procédé lors de sa conception, de son amélioration ou de son optimisation. Elles ne remplaceront pas complètement les essais expérimentaux mais peuvent permettre de mieux les cibler afin d'en réduire leur coût. L'échelle de simulation pertinente pour la plupart des procédés est l'échelle macroscopique. La dispersion est considérée comme un milieu continu et représentée par des champs de vitesse, pression, température et concentration en colloïdes. Le déplacement des colloïdes est calculé par une équation de transport faisant intervenir des flux de masse (ou de volume) résultant des mécanismes de transport par le fluide, de diffusion Brownienne et des interactions entre colloïdes [9], [10]. Dans ce contexte, ces dernières sont souvent représentées à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein généralisée [11] qui fait intervenir la variation de la pression osmotique de la dispersion avec sa fraction volumique : C'est l'équation d'état de la dispersion. La détermination de cette équation est donc la pierre angulaire d'une telle approche. Elle doit se faire de manière robuste et quantitative. C'est le fil conducteur de ce travail, dans lequel nous utiliserons des approches numériques à l'échelle des colloïdes, souvent appelée «échelle mésoscopique».

Pour s'appuyer sur des simulations, il est néanmoins nécessaire de s'assurer que deux conditions sont réunies : (i) une précision/robustesse suffisante des résultats obtenus et (ii) la faisabilité des simulations en termes de coût de

calcul. Ce sont des contraintes typiques d'une approche d'ingénierie, comme celles développées au Laboratoire de Génie Chimique (LGC), un peu différentes des contraintes rencontrées dans des approches plus fondamentales.

Cette thèse s'inscrit donc dans un contexte de «recherche en ingénierie», contexte dans lequel nous souhaitons pouvoir proposer et/ou utiliser des modèles simplifiés tout en s'assurant de leur validité grâce à des approches plus fondamentales. Comme souligné ci-dessus, les dispersions colloïdales au cœur des procédés industriels sont souvent concentrées et contiennent des objets en forte répulsion pour des raisons de stabilité. Parmi les nombreux modèles électrostatiques couramment rencontrés (modèle des cellules, Jellium, DLVO + théories liées au principe d'additivité par paires...) le modèle des cellules [12] est celui qui est le plus adapté pour des raisons qui deviendront claires au fil de ce document. Il est aussi suffisamment rapide pour permettre l'obtention, en un temps limité, des nombreuses équations d'état correspondant aux conditions physico-chimiques variables rencontrées au cours d'un procédé.

Dans la première partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés au comportement du modèle des cellules et l'avons évalué par comparaison avec les résultats d'un code de recherche permettant un calcul précis des interactions électrostatiques dans une dispersion. Il existe essentiellement deux classes d'approches numériques de ce type : les simulations Monte Carlo basées sur le modèle primitif [13], [14] et les approches par champ moyen (Poisson-Boltzmann et Density Functional Theory, e.g. [5], [15]). Dans le modèle primitif, les espèces ioniques et les colloïdes sont représentées. Le solvant y est considéré comme un milieu continu avec des propriétés diélectriques uniformes. Le modèle de Poisson-Boltzmann représente les colloïdes, tandis que la distribution en ions est donnée par leur densité et le solvant est considéré également comme un milieu continu. Compte tenu de la présence de sels dans les dispersions manipulées dans l'industrie, la seconde approche a été privilégiée car son coût est moins sensible au nombre d'ions présents dans le domaine de calcul. Plus précisément, notre code de recherche est basé sur un algorithme de dynamique Brownienne au cours duquel les forces d'interaction entre colloïdes sont calculées directement à partir du champ de potentiel électrostatique obtenu grâce à la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann.

Bien que le modèle des cellules soit le plus adapté aux conditions physico-chimiques des dispersions concentrées et stabilisées, il a été écrit pour des suspensions mono-disperses. Les suspensions industrielles, synthétiques ou naturelles, sont rarement parfaitement mono-disperses. Aussi, dans un second temps, nous nous intéresserons au problème de la prise en compte de la poly-dispersité à la fois grâce au modèle des cellules bi-disperse et à un modèle de rayon équivalent à utiliser dans un modèle des cellules mono-disperse.

Enfin, ces préoccupations concernent la précision de modèles rapides, et donc acceptables pour une utilisation en ingénierie, en se focalisant sur les erreurs qui peuvent être liées aux hypothèses de modélisation. L'erreur commise par le modèle des cellules en mono-disperse sera quantifiée et dans le cas bi-disperse, le domaine de validité du modèle de rayon équivalent sera étudié. Il existe d'autres sources d'erreur dans les simulations, en particulier les erreurs liées à la convergence des méthodes numériques et les erreurs liées à la propagation des incertitudes sur les paramètres d'entrée des modèles numériques car ceux-ci sont accessibles par mesure expérimentale. En effet, un

modèle extrêmement précis mais amplifiant beaucoup les incertitudes sur les conditions physico-chimiques serait inutilisable à des fins d'ingénierie. Nous évaluerons donc aussi quelles sont ces incertitudes et les conséquences qu'elles peuvent avoir sur une équation d'état calculée à partir du modèle des cellules. Nous discuterons aussi de la cohérence à respecter entre les différents types de mesure de la charge des colloïdes et les modèles dans lesquels ces différentes charges sont utilisées. Les techniques expérimentales de mesure de la charge qui seront appréhendées sont la titration et l'électrophorèse.

Pour étudier dans quelle mesure la modélisation des interactions électrostatiques des dispersions colloïdales est envisageable dans un contexte «d'ingénierie des colloïdes», nous proposons donc un bref rappel sur les interactions dans le chapitre (1) et nous présentons les méthodes numériques utilisées dans ces travaux dans le chapitre (2). Le chapitre (3) est consacré à la détermination de la robustesse des résultats du modèle des cellules monodisperse en fonction des conditions physico-chimiques d'une dispersion. Des extensions possibles de ce modèle vers les suspensions bi-disperses sont présentées au chapitre (4). Enfin au chapitre (5) nous évaluerons la sensibilité de ces modèles à leurs paramètres d'entrée issus de mesures physico-chimiques (charge...) et nous discuterons des différents types de charges mesurées expérimentalement et de la pertinence de leur utilisation avec différents modèles.

1 MODÉLISATION DES INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES

Dans ce premier chapitre, nous présentons la théorie choisie pour modéliser les interactions électrostatiques dans une dispersion. Il s'agit de la théorie de Poisson-Boltzmann. Ce choix se justifie par le fait que ce modèle demande moins de ressources numériques pour calculer la pression osmotique, les ions étant représentés par leur densité. Cela n'est pas forcément le cas dans le modèle primitif qui calcule la distribution en ions [16]. Le modèle primitif serait très coûteux par rapport à celui de Poisson-Boltzmann.

Nous commencerons par détailler ce dernier modèle, représenté par l'équation de Poisson-Boltzmann. Celle-ci prend en compte les interactions électrostatiques entre une particule chargée, les espèces ioniques qui l'entourent, ainsi que l'agitation thermique des ions. Son domaine de validité sera défini également. L'approximation de Debye-Hückel permettant de la linéariser sera présentée.

La seconde partie fera l'objet d'une étude théorique à propos des grandeurs mécaniques et thermodynamiques grâce auxquelles nous pouvons estimer l'équation d'état.

La dernière partie est une étude théorique d'un modèle simplifié de détermination de la pression osmotique dans les cas mono-disperse et bi-disperse.

1 THÉORIE DE POISSON-BOLTZMANN

Notons au préalable que les paramètres adimensionnés seront représentés par un astérisque : *.

1.1 DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE

Lorsqu'une surface chargée est en contact avec une solution contenant des ions (électrolyte), ces derniers se répartissent de façon non uniforme créant en même temps un potentiel électrostatique. Cette répartition des charges autour de la surface chargée a été décrite dans plusieurs modèles. Celui proposé par Helmholtz en 1879 est le plus ancien et le plus simple. Il est basé sur un modèle physique qui considère que les espèces ioniques forment une seule couche comme dans un condensateur plan. Les contre-ions présents dans la solution viennent de préférence se placer en face de la surface chargée pour rétablir l'électro-neutralité des charges de surface [17], [18]. Cette couche de contre-ions, comme l'illustre la figure (1.1), est supposée être immobile à la surface des particules et elle est appelée *couche de Stern*.

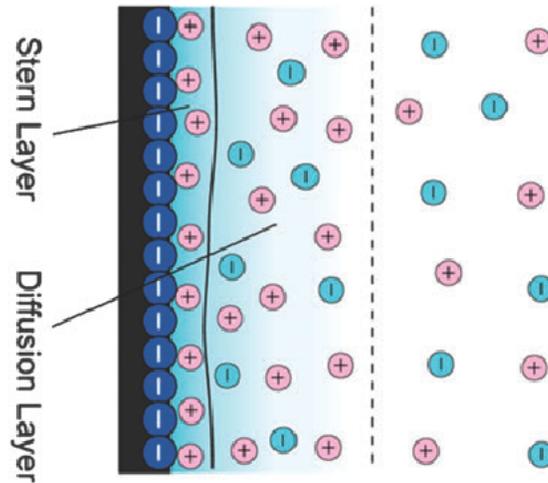


FIGURE 1.1: Modèle de la double couche électrique [1]. La couche de Stern et la couche diffuse forment la double couche électrique. La limite entre ces deux couches est matérialisée par le plan de Helmholtz représenté par le trait plein sur cette figure.

Ensuite, un autre modèle introduit par Gouy (1910) et Chapman (1913) a été construit pour calculer le potentiel électrostatique autour de la surface chargée. Dans cette théorie, la surface chargée est supposée plane, d'étendue infinie et uniformément chargée. Ce modèle, contrairement au précédent, tient compte de la diffusion des ions liée à l'agitation thermique. Les fluctuations thermiques tendent à repousser les contre-ions loin de la surface

chargée (colloïde) comme le montre la figure (1.1). Cela conduit à la formation d'une double couche qui combine la couche de Stern et la couche diffuse plus étendue. La limite fictive entre ces deux couches est matérialisée par le plan *Helmholtz*.

1.2 DISTRIBUTION DE BOLTZMANN

Dans le cas d'une dispersion colloïdale est en contact avec un réservoir d'ions, les principales hypothèses dans la théorie de Boltzmann supposent que :

- Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles, mais aussi décorrélés les uns des autres.
- Les propriétés diélectriques du solvant sont uniformes.
- Et le potentiel de la force moyenne est égal au potentiel local en moyenne.

La répartition des ions dans la double couche électrique peut être modélisée en utilisant la théorie de Boltzmann. Dans le modèle de Gouy-Chapman, les ions de la couche diffuse étant à l'équilibre, la force coulombienne est égale à la force thermique. La somme des deux forces est donc nulle, ce qui implique que le gradient de potentiel électrochimique s'écrit de la manière suivante :

$$k_B T \nabla(\ln n_k) + e z_k \nabla \psi = 0 \quad (1.1)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, z_k la valence de l'espèce k , n_k la densité en nombre de l'espèce k , ψ le potentiel électrostatique local et e la charge d'un électron.

En intégrant l'équation (1.1), nous obtenons l'expression de la densité en ions :

$$k_B T \int_{n_k}^{n_k^\infty} \nabla(\ln n_k) + e z_k \int_{\psi}^0 \nabla \psi = 0 \quad (1.2)$$

avec n_k^∞ la densité en nombre de l'espèce k loin de la surface chargée, où le potentiel électrostatique est nul ($\psi = 0$).

Cette intégrale montre que la densité en ions suit la distribution de Boltzmann reliant la concentration locale en ions (densité n_k) au potentiel électrostatique local :

$$n_k = n_k^\infty e^{-\frac{e z_k \psi}{k_B T}} \quad (1.3)$$

1.3 ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN

L'équation de Poisson relie le potentiel électrostatique et la densité volumique de charge. En effet, le potentiel électrostatique ψ suit l'une des lois de Maxwell dans la particule chargée et dans le solvant. C'est la loi de Gauss

pour l'électricité qui, sous forme différentielle, s'écrit :

$$\nabla \cdot (-\epsilon \nabla \psi) = \rho^f \quad (1.4)$$

avec, ϵ la permittivité électrique relative du milieu, ρ^f la densité volumique de charges mobiles.

Cette densité est définie par :

$$\rho^f = \sum_{k=1}^N e z_k n_k \quad (1.5)$$

avec N représentant le nombre d'espèces ioniques présentes dans l'électrolyte du système chargé.

Dans l'ensemble de ce travail, la densité volumique de charges mobiles sera supposée nulle ($\rho^f = 0$) dans le solide.

1.4 ÉQUATION DE POISSON

En combinant les équations (1.3) et (1.4), l'équation de Poisson-Boltzmann s'écrit de la manière suivante :

$$\nabla \cdot (-\epsilon \nabla \psi) = \sum_{k=1}^N e z_k n_k^\infty e^{-\frac{e z_k \psi}{k_B T}} \quad (1.6)$$

Cette équation permet de calculer le potentiel électrostatique créé par la présence de la particule chargée et entourée d'un solvant ionisé. Elle prend en compte les interactions électrostatiques entre particule chargée et ions environnants, en considérant également l'agitation thermique des ions.

1.5 DOMAINE DE VALIDITÉ DE L'ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN

L'équation de Poisson-Boltzmann est établie avec l'hypothèse d'un champ moyen. Elle prévoit toujours un potentiel répulsif.

Plusieurs travaux de la littérature [19], [20] ont théoriquement montré l'apparition d'une attraction sur des surfaces planes. Ils ont démontré que cette attraction découlait des corrélations spatiales entre contre-ions, près des surfaces chargées. Ceux-ci interagissent lorsque ces surfaces sont chargées et très proches. Il est possible de prédire l'apparition de l'attraction entre contre-ions associés aux surfaces planes, grâce au paramètre électrostatique Ξ établi par Netz [21] et donné par l'équation (1.7). L'attraction est mise en évidence lorsque Ξ est supérieur ou égal à deux.

$$\Xi = \frac{2\pi z^3 l_B^2 \sigma}{e} \quad (1.7)$$

avec $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon k_B T)$ la longueur de Bjerrum, z la valence des ions et σ la densité de charge de surface.

Par la suite, Linse et Lobaskin [13] ont étendu ce paramètre électrostatique à des particules de forme sphérique. Les travaux réalisés ont montré que les propriétés du modèle primitif (modèle traité par Monté Carlo et qui correspond à la solution exacte d'un problème bien posé, ce qui n'est pas le cas du modèle de Poisson-Boltzmann) dépendent de la valence des contre-ions associés aux différentes particules chargées. L'attraction est présente lorsque le couplage devient fort, c'est-à-dire quand les contre-ions sont divalents ou trivalents.

Dans ce travail, les simulations sont réalisées dans les conditions de faible couplage électrostatique. Les électrolytes sont symétriques, les ions monovalents ($z_+ = 1$ et $z_- = 1$) et donc $n_+^\infty = n_-^\infty = n^\infty$.

L'équation (1.3) s'écrit alors :

$$n_\pm = n^\infty e^{\mp \frac{e\psi}{k_B T}} = n^\infty e^{\mp \psi^*} \quad (1.8)$$

avec : $\psi^* = \frac{e\psi}{k_B T}$ le potentiel électrostatique sans dimension.

L'équation de Poisson-Boltzmann (1.6) dans un électrolyte 1 : 1 est de la forme suivante :

$$\Delta\psi = \frac{2en^\infty}{\epsilon} \sinh\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) \quad (1.9)$$

Dans les méthodes numériques que nous utilisons, tous les paramètres sont adimensionnés. Les longueurs x_i sont normées par la longueur de Debye κ^{-1} pour avoir $x_i^* = \kappa x_i$. La densité en nombre d'ions n_\pm est normée par n^∞ d'où $n_\pm^* = \frac{n_\pm}{n^\infty}$. L'opérateur ∇ est normé par κ , donc la forme adimensionnée est $\nabla^* = \frac{\nabla}{\kappa}$. En utilisant ces adimensionnalisations, l'équation (1.9) devient :

$$\Delta^* \psi^* = \sinh \psi^* \quad (1.10)$$

dans le solvant. Dans la partie solide, l'équation précédente est attribuée à Laplace :

$$\Delta^* \psi^* = 0 \quad (1.11)$$

Cette écriture est possible car les systèmes étudiés ici sont des dispersions colloïdales en contact avec un réservoir d'ions et non une dispersion dans un contenant d'ions. Cela permet de dire que la **longueur de Debye** κ^{-1} , qui est une longueur caractéristique de l'épaisseur de la double couche électrique, vaut :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 n^\infty}} \quad (1.12)$$

1.6 APPROXIMATION DE DEBYE-HÜCKEL : LINÉARISATION DE L'ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN

La résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann (1.6) est loin d'être simple, sauf pour des géométries triviales. L'approximation de Debye-Hückel consiste donc à chercher une solution approchée de cette équation, en considérant que l'énergie électrique est faible devant l'énergie thermique. Sachant que $e\psi \ll k_B T$, nous pouvons alors faire un développement limité au premier ordre de l'exponentielle et nous trouvons :

$$e^{-\frac{ez_k\psi}{k_B T}} = 1 - \frac{ez_k\psi}{k_B T} \quad (1.13)$$

Cette hypothèse permet de linéariser l'équation (1.6) qui devient :

$$\Delta\psi = -\frac{1}{\epsilon} \sum_{k=1}^N ez_k n_k^\infty + \frac{1}{\epsilon} \sum_{k=1}^N \frac{e^2 z_k^2 n_k^\infty \psi}{k_B T} \quad (1.14)$$

Or, les systèmes étudiés sont électriquement neutres et le terme contenant l'expression $\sum_{k=1}^N ez_k n_k^\infty$ s'annule. L'équation (1.14) se simplifie pour devenir :

$$\Delta\psi = \sum_{k=1}^N \frac{e^2 z_k^2 n_k^\infty}{\epsilon k_B T} \psi \quad (1.15)$$

L'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée peut s'écrire dans un électrolyte 1 : 1 comme suit :

$$\Delta\psi = \kappa^2 \psi \quad (1.16)$$

Elle peut également s'écrire de façon adimensionnée, cela revient à écrire :

$$\Delta^* \psi^* = \psi^* \quad (1.17)$$

Si le potentiel électrostatique peut se calculer dans le solvant avec l'équation de Poisson-Boltzmann et dans le solide avec l'équation de Laplace, il existe une interface qui modélise la frontière entre la partie solide et la partie liquide du système colloïdal étudié. Comme les particules sont chargées, il est nécessaire de prendre en compte cette contrainte dans le calcul du potentiel électrostatique.

1.7 CONDITIONS AUX LIMITES

Les conditions aux limites usuelles, utilisées à l'interface solide-liquide, sont de deux types :

- La première repose sur le potentiel électrostatique à la surface de chaque particule (condition de type Dirichlet).
- La deuxième concerne la densité de charge de surface. Celle-ci correspond à la condition de Gauss (condition de saut à l'interface solide-liquide).

Lorsqu'un potentiel ψ_s est imposé à la surface de la particule, cela se traduit mathématiquement par l'équation suivante :

$$\psi^* = \psi_s^* \quad (1.18)$$

Lorsque la charge est imposée à l'interface solide-liquide, cela se modélise comme suit :

$$(\epsilon_{solide} \nabla \psi|_{solide} - \epsilon_{solvant} \nabla \psi|_{solvant}) \cdot \vec{n} = \sigma \quad (1.19)$$

avec ϵ_{solide} , la permittivité relative du solide, $\epsilon_{solvant}$, la permittivité relative du solvant, σ , la densité de charge de surface et \vec{n} , le vecteur unitaire normal à l'interface solide-liquide et dirigé vers l'extérieur.

L'équation modélisant la condition limite sans dimension est :

$$(\epsilon_{solide}^* \nabla^* \psi^*|_{solide} - \nabla^* \psi^*|_{solvant}) \cdot \vec{n}^* = \sigma^* \quad (1.20)$$

avec $\epsilon_{solide}^* = \frac{\epsilon_{solide}}{\epsilon_{solvant}}$ et $\sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{\kappa k_B T \epsilon_{solvant}}{e}}$.

La charge est normée par $\frac{\kappa k_B T \epsilon_{solvant}}{e}$ ou $\sqrt{2n^\infty k_B T \epsilon_{solvant}}$.

En réalité, la densité de charge de surface, facteur important dans le contrôle des interactions entre surfaces chargées, peut être non uniforme dans certains systèmes. Cette densité de charge de surface est donnée par le nombre de groupes ionisés à la surface des particules et dépend des conditions physico-chimiques du milieu. Stephen et al. [22] ont montré que cette charge est très sensible à la distance qui sépare les surfaces chargées. Sa régulation peut avoir un effet dans le calcul de la pression osmotique spécialement lorsque les surfaces sont très proches. Cela s'explique par les corrélations qui existent entre sites ionisés présents à la surface et aussi entre sites ionisés et contre-ions. Dans les simulations que nous effectuerons, nous fixerons un critère tel que la distance séparant les surfaces des particules en interaction soit supérieure au septième de leur rayon [22]. Cette distance critique, en dessous de laquelle l'hypothèse d'uniformité de la densité de charge de surface devient erronée, ne sera pas atteinte dans nos simulations.

2 CALCUL DE GRANDEURS DÉRIVÉES DANS UNE APPROCHE À N CORPS

En résolvant les équations de Poisson-Boltzmann et de Laplace, accompagnées de la condition imposée à l'interface solide-liquide, nous avons le potentiel électrostatique. Il est possible d'en tirer des grandeurs mécaniques et thermodynamiques. Celles-ci sont choisies pour déterminer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale donnée.

2.1 GRANDEURS MÉCANIQUES

2.1.1 TENSEUR DES CONTRAINTES OSMOTIQUES D'EXCÈS τ_{ij}

Dans une approximation de champ moyen comme dans la théorie de Poisson-Boltzmann, le tenseur des contraintes totales τ_{ij} est la somme du tenseur des contraintes dues à l'excès de pression osmotique des ions $\Delta\Pi_{ex}$ et du tenseur de Maxwell (contraintes électrostatiques). Ce tenseur symétrique 3×3 est de la forme suivante :

$$\tau_{ij} = -\Delta\Pi_{ex}\delta_{ij} + \epsilon \left(E_i E_j - \frac{1}{2} E_k E_k \delta_{ij} \right) \quad (1.21)$$

où δ_{ij} représente le symbole de Kronecker.

Lorsque l'excès de pression osmotique des ions est remplacé par sa valeur dans un électrolyte 1 : 1, l'équation ci-dessus devient :

$$\tau_{ij} = -k_B T ((n_+ + n_-) - 2n^\infty) \delta_{ij} + \epsilon \left(E_i E_j - \frac{1}{2} E_k E_k \delta_{ij} \right) \quad (1.22)$$

En remplaçant les valeurs de la densité en ions n_- et n_+ par l'équation (1.3), le tenseur des contraintes osmotiques d'excès devient :

$$\tau_{ij} = -2n^\infty k_B T \left(\cosh \left(\frac{e\psi}{k_B T} \right) - 1 \right) \delta_{ij} + \epsilon \left(E_i E_j - \frac{1}{2} E_k E_k \delta_{ij} \right) \quad (1.23)$$

Si nous travaillons dans des conditions où la linéarisation est possible, en utilisant le développement limité d'ordre deux de $\cosh \left(\frac{e\psi}{k_B T} \right) : 1 + \frac{\left(\frac{e\psi}{k_B T} \right)^2}{2}$, la forme linéarisée du tenseur des contraintes est retranscrite de la manière suivante :

$$\tau_{ij} = -n^\infty k_B T \left(\frac{e\psi}{k_B T} \right)^2 \delta_{ij} + \epsilon \left(E_i E_j - \frac{1}{2} E_k E_k \delta_{ij} \right) \quad (1.24)$$

Nous allons maintenant donner les expressions du tenseur des contraintes de façon adimensionnée.

Par définition, le champ électrique dérive du potentiel électrostatique. Ce qui correspond à écrire :

$$E = -\nabla\psi = -\nabla^* \psi^* \left(\frac{\kappa k_B T}{e} \right) \quad (1.25)$$

L'expression du champ électrique normé s'écrit alors comme suit :

$$E_i^* = \frac{E_i}{\left(\frac{\kappa k_B T}{e}\right)} \quad (1.26)$$

En remplaçant les expressions du champ électrique et du potentiel électrostatique dans celle du tenseur des contraintes, nous obtenons :

$$\tau_{ij} = -2n^\infty k_B T (\cosh \psi^* - 1) \delta_{ij} + \epsilon \left(\frac{\kappa k_B T}{e}\right)^2 \left(E_i^* E_j^* - \frac{1}{2} E_k^* E_k^* \delta_{ij}\right) \quad (1.27)$$

Comme $\epsilon \left(\frac{\kappa k_B T}{e}\right)^2 = 2n^\infty k_B T$, l'expression normée du tenseur des contraintes osmotiques d'excès adimensionnée est :

$$\tau_{ij}^* = -(\cosh \psi^* - 1) \delta_{ij} + \left(E_i^* E_j^* - \frac{1}{2} E_k^* E_k^* \delta_{ij}\right) \quad (1.28)$$

Lorsque les conditions de linéarisations sont vérifiées, ce tenseur prend la forme suivante :

$$\tau_{ij}^* = -\frac{\psi^{*2}}{2} \delta_{ij} + \left(E_i^* E_j^* - \frac{1}{2} E_k^* E_k^* \delta_{ij}\right) \quad (1.29)$$

La pression osmotique adimensionnée due à l'excès d'ions est :

$$\Delta \Pi_{ex}^* = \begin{cases} -(\cosh \psi^* - 1) & \text{non-linéarisée} \\ -\frac{\psi^{*2}}{2} & \text{linéarisée} \end{cases}$$

Le tenseur des contraintes osmotiques d'excès τ_{ij} est normé par $2n^\infty k_B T$ et le champ électrique par $\frac{\kappa k_B T}{e}$

2.1.2 FORCES ÉLECTROSTATIQUES

Connaissant le tenseur des contraintes osmotiques d'excès, la force électrostatique [23] exercée sur l'interface Γ est calculée ainsi :

$$F_i = \oint_{\Gamma} \tau_{ij} n_j dS \quad (1.30)$$

où n_j est le vecteur unitaire normal à l'interface solide-liquide et dirigé vers l'extérieur.

L'écriture de la force électrostatique sans dimension consiste à normer, dans l'équation précédente, tous les paramètres physiques. Ce qui conduit à :

$$F_i = \oint_{\Gamma^*} \tau_{ij}^* (2n^\infty k_B T) n_j^* \frac{1}{\kappa^2} dS^* \quad (1.31)$$

En remplaçant la longueur de Debye κ^{-1} par son expression dans un électrolyte 1 :1, la force électrostatique devient :

$$F_i = \epsilon \left(\frac{k_B T}{e} \right)^2 \oint_{\Gamma^*} \tau_{ij}^* n_j^* dS^* \quad (1.32)$$

d'où sa forme sans dimension ci-dessous :

$$F_i^* = \frac{F_i}{\epsilon \left(\frac{k_B T}{e} \right)^2} = \oint_{\Gamma^*} \tau_{ij}^* n_j^* dS^* \quad (1.33)$$

La force électrostatique est donc normée par $\epsilon \left(\frac{k_B T}{e} \right)^2$

2.2 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

2.2.1 ÉNERGIE LIBRE DE HELMHOLTZ

L'énergie libre de Helmholtz A est une grandeur thermodynamique souvent utilisée comme condition d'équilibre des systèmes colloïdaux. On considère que l'état d'équilibre d'un système colloïdal est atteint lorsque l'énergie libre de Helmholtz est à son minimum. Cette dernière est utilisée pour calculer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale. Son expression, lorsque la condition à l'interface solide-liquide est une condition de Gauss, [24] :

$$A = \int_V \left[\rho^{fixe} \psi - 2n^\infty k_B T \left(\cosh \left(\frac{e\psi}{k_B T} \right) - 1 \right) - \frac{1}{2} \epsilon E^2 \right] dV \quad (1.34)$$

avec V le volume disponible pour les ions ou, en d'autres termes, le volume de l'électrolyte.

Si nous écrivons l'équation précédente de l'énergie de Helmholtz sous forme adimensionnelle, nous trouvons :

$$A = \frac{1}{\kappa^3} \int_{V^*} \left[\epsilon \left(\frac{\kappa k_B T}{e} \right)^2 \rho^{*fixe} \psi^* - 2n^\infty k_B T (\cosh \psi^* - 1) - \frac{1}{2} \left(\frac{\kappa k_B T}{e} \right)^2 \epsilon E^{2*} \right] dV^* \quad (1.35)$$

Comme $\epsilon \left(\frac{\kappa k_B T}{e} \right)^2 = 2n^\infty k_B T$, l'énergie libre de Helmholtz sans dimension peut s'écrire :

$$A^* = \int_{V^*} \left(\rho^{*fixe} \psi^* - (\cosh \psi^* - 1) - \frac{1}{2} E^{2*} \right) dV^* \quad (1.36)$$

et dans le cas où le potentiel électrostatique est calculé à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée, elle s'écrit :

$$A^* = \int_{V^*} \left(\rho^{*fixe} \psi^* - \frac{\psi^{*2}}{2} - \frac{1}{2} E^{2*} \right) dV^* \quad (1.37)$$

L'énergie libre de Helmholtz est donc normée par $\frac{2n^\infty k_B T}{\kappa^3}$.

2.2.2 RELATION ENTRE L'ÉNERGIE LIBRE DE HELMHOLTZ A ET LE GRAND POTENTIEL Ω

Comme l'énergie libre de Helmholtz, il existe une autre grandeur thermodynamique appelée *Grand potentiel* Ω qui permet de connaître l'état d'équilibre des ions d'un électrolyte. Cette grandeur permet également de calculer sa pression osmotique. Par définition, la pression totale d'une dispersion colloïdale est la somme de la pression osmotique $\Pi = -\frac{\partial A}{\partial V}\Big|_{T,\mu}$ et de celle exercée dans le réservoir $P_{res} = \frac{1}{\beta} \sum_{k=1}^N n_k^\infty$. Cette pression totale peut aussi se calculer à partir du grand potentiel grâce à l'équation suivante [25] :

$$P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}\Big|_{T,\mu} \quad (1.38)$$

Le grand potentiel s'exprime [25] :

$$\Omega = \frac{1}{2\beta} \int_V \rho^{fixe} \psi^* dV - \frac{1}{\beta} \int_V \sum_{k=1}^N n_k \left[1 + \frac{1}{2} z_k \psi^* \right] dV \quad (1.39)$$

Sachant que $-\frac{\partial A}{\partial V}\Big|_{T,\mu} + \frac{1}{\beta} \sum_{k=1}^N n_k^\infty = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}\Big|_{T,\mu}$, l'énergie libre de Helmholtz devient :

$$A = \Omega + \frac{1}{\beta} \int_V \sum_{k=1}^N n_k^\infty dV \quad (1.40)$$

En remplaçant Ω par son expression donnée par l'équation (1.39), nous avons :

$$A = \frac{1}{2\beta} \int_V \rho^{fixe} \psi^* dV - \frac{1}{\beta} \int_V \sum_{k=1}^N n_k \left[1 + \frac{1}{2} z_k \psi^* \right] dV + \frac{1}{\beta} \int_V \sum_{k=1}^N n_k^\infty dV \quad (1.41)$$

Pour des raisons numériques qui seront détaillées dans la section (2.2.2), nous allons fusionner l'intégrande de la partie du réservoir avec celle de la dispersion colloïdale, pour avoir l'intégrale générale suivante :

$$A = \frac{1}{2\beta} \int_V \rho^{fixe} \psi^* dV - \frac{1}{\beta} \int_V \sum_{k=1}^N \left[n_k \left(1 + \frac{1}{2} z_k \psi^* n_k^\infty \right) - n_k^\infty \right] dV \quad (1.42)$$

Notre cas d'étude étant limité à un électrolyte symétrique 1 : 1, afin de respecter la validité de l'équation de Poisson-Boltzmann, l'expression de l'énergie devient :

$$A = \frac{1}{2\beta} \int_V \rho^{fixe} \psi^* dV - \frac{2n^\infty}{\beta} \int_V \left[(\cosh \psi^* - 1) - \frac{1}{2} \psi^* \sinh \psi^* \right] dV \quad (1.43)$$

Au final, l'énergie de Helmholtz sans dimension s'écrit également de la manière suivante :

$$A^* = \frac{1}{2} \int_{S^*} \sigma^{*fixe} \psi^* dS^* - \int_{V^*} \left[(\cosh \psi^* - 1) - \frac{1}{2} \psi^* \sinh \psi^* \right] dV^* \quad (1.44)$$

avec σ^{*fixe} la densité de charge de surface de la particule supposée fixe et S^* la surface de la particule.

L'énergie libre de Helmholtz calculée avec l'équation (1.36) a été comparée à celle obtenue avec l'équation (1.44). Ces résultats, bien que préliminaires, ont montré que la deuxième équation est plus facilement accessible. La difficulté reposant sur le calcul du champ électrique expliquée dans le chapitre suivant, n'est plus présente lorsque l'énergie est déterminée avec l'équation (1.44).

2.2.3 FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE $g(r)$ ET FACTEUR DE STRUCTURE $S(q)$

La fonction de distribution radiale $g(r)$ et le facteur de structure $S(q)$ permettent de connaître la structure locale d'une dispersion colloïdale donnée. En effet, $g(r)$ caractérise la probabilité de trouver une autre particule située à la distance r d'une particule de référence. Cette fonction donne des informations importantes sur la structure du milieu. Le facteur de structure $S(q)$ est une grandeur directement mesurable dans les simulations et dans les expériences de diffusion de Rayons X et de neutrons. $S(q)$ caractérise l'écart entre la distribution spatiale de particules quelconques et celle, aléatoire, d'un gaz parfait. Ce facteur peut être calculé de différentes manières. Pour un système homogène et isotrope, il se calcule directement via la transformée de Fourier de $g(r)$ comme le montre l'équation ci-dessous [26] :

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r \frac{\sin(qr)}{q} (g(r) - 1) dr \quad (1.45)$$

avec q : le vecteur d'onde qui est inversement proportionnel à la longueur d'onde λ , ρ : la densité en nombre de particules.

La valeur du facteur de structure d'une dispersion colloïdale diluée tendra donc vers 1 puisque sa distribution ressemble à celle d'un gaz parfait. Lorsque les dispersions sont concentrées, l'allure de $S(q)$ donnera des informations importantes sur la distribution spatiale de particules. $S(q)$ permet de connaître la pression osmotique d'une dispersion colloïdale.

2.3 CALCUL DE LA PRESSION OSMOTIQUE

La pression osmotique dans cette approche à N corps peut se déterminer de plusieurs manières. La cellule limitant la dispersion colloïdale est de forme cubique. Ce choix de géométrie permet de travailler en coordonnées cartésiennes. Les conditions aux limites périodiques pourront s'appliquer facilement. Si la cellule utilisée possède des symétries cubiques, la force normale à la surface du cube Γ est sa projection sur la normale n_i . Cela se traduit par l'équation ci-dessous :

$$F_i.n_i = \left(\int_{\Gamma} \tau_{ij}n_j dS \right) .n_i \quad (1.46)$$

En divisant l'équation précédente de la force normale par la surface d'une face du cube Γ , nous obtenons la pression osmotique sur une face du cube :

$$\Pi = \frac{1}{\Gamma} \left(\int_{\Gamma} \tau_{ij}n_j dS \right) .n_i \quad (1.47)$$

Pour connaître la pression osmotique totale, il faut alors la calculer sur les 6 faces du cubes et choisir la valeur moyenne.

Une autre méthode consiste à calculer la pression osmotique connaissant l'énergie libre de Helmholtz dans un électrolyte de volume V [11] grâce à l'équation suivante :

$$\Pi = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T, N_c} \quad (1.48)$$

avec N_c le nombre de particules colloïdales.

L'expression de l'énergie libre de Helmholtz est donnée par l'équation (1.44). La méthode numérique qui permet de calculer Π avec l'équation (1.48) sera détaillée dans la section (2.2.2) du chapitre (2)

La pression osmotique peut encore se calculer en utilisant la relation de Kirkwood-Buff [5] :

$$\chi = \left. \frac{\partial \rho}{\partial \beta \Pi} \right|_T \quad (1.49)$$

avec $\beta = 1/k_B T$ et χ la compressibilité isotherme.

Cette quantité thermodynamique est donnée par l'expression du facteur de structure lorsque le vecteur d'onde est nul (longueur d'onde infinie), c'est-à-dire $S(0)$ par la relation ci-dessous :

$$\chi = \left. \frac{\partial \rho}{\partial \beta \Pi} \right|_T = S(0) \quad (1.50)$$

La mesure expérimentale de $S(0)$ est accessible notamment par SAXS (Small Angle X-ray Scattering). Numériquement, grâce à la position de chaque particule chargée, il est possible de déterminer la fonction de distribution radiale $g(r)$ puis d'en déduire $S(0)$ avec l'équation (1.45). Que ce soit par l'expérience ou avec

une méthode numérique, la valeur du facteur de structure aux longueurs d'onde infinies $S(0)$ est déterminée par extrapolation. Connaissant alors la valeur $S(0)$ de la dispersion colloïdale, l'équation différentielle (1.50) est intégrée pour en extraire la pression osmotique. Les différentes approches de calcul de $S(0)$ seront développées dans le chapitre (2).

Toutes les grandeurs mécaniques et thermodynamiques présentées dans cette section ont un seul but : Celui de déterminer la pression osmotique. Même si les différentes méthodes d'estimation de Π sont très avancées, leur utilisation n'est pas routinière. Cela demande beaucoup de ressources numériques. Nous allons donc présenter une alternative à la résolution du problème. Cette méthode devra être simple d'utilisation et moins onéreuse en ressources numériques.

3 UN MODÈLE SIMPLIFIÉ : LE MODÈLE DES CELLULES

3.1 MODÉLISATION D'UNE DISPERSION COLLOÏDALE MONO-DISPERSE

Le (modèle des cellules en français) vise à réduire la complexité d'un problème à N colloïdes à celui à un seul colloïde. En contre-partie, nous ne pouvons pas capter les effets des interactions directes entre colloïdes. Ce modèle consiste à diviser une dispersion colloïdale (figure (1.2)(A)) en plusieurs cellules électro-neutres ou cellules de Wigner-Seitz (figure (1.2)(B)). Ensuite, ces cellules sont supposées identiques et sphériques (figure (1.2)(C)). Chaque cellule contient une seule particule chargée et n'interagit pas avec les cellules voisines, comme le montre la figure (1.2)(C) tirée de [27]. Le problème est résolu ensuite dans une seule cellule comme l'illustre la figure (1.3).

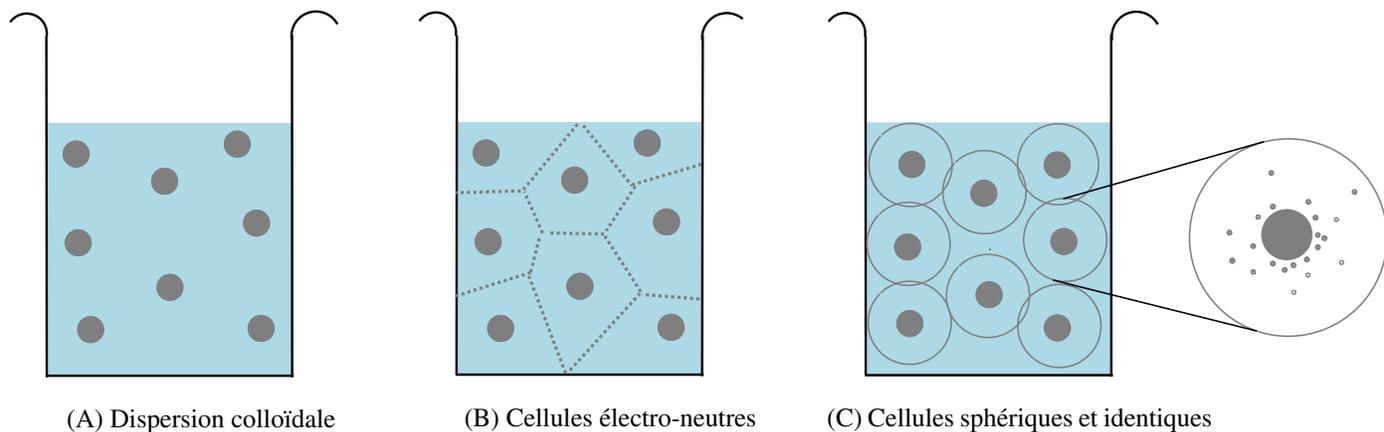


FIGURE 1.2: Étapes de modélisation de l'approximation des cellules de Wigner-Seitz.

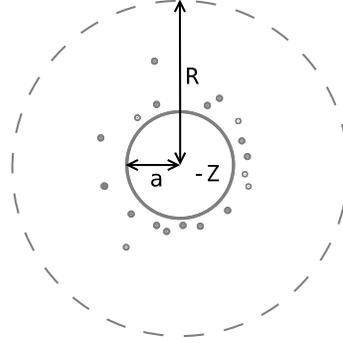


FIGURE 1.3: Cellule sphérique de Wigner-Seitz de rayon R avec une frontière représentée par les pointillés. La cellule contient un colloïde de rayon a et de valence Z .

Dans le modèle des cellules, les équations de Poisson-Boltzmann et de Laplace s'écrivent :

$$\Delta^* \psi^* = \begin{cases} \sinh \psi^* & \text{dans le solvant} \\ 0 & \text{dans la particule chargée} \end{cases}$$

D'après le théorème de Gauss, le flux du champ électrique à travers une surface S est égal à :

$$\int_S E \, dS = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (1.51)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et Q la somme des charges contenues dans le volume délimité par la surface S .

Comme les cellules de Wigner-Seitz électro-neutres ($Q = 0$) sont sphériques, nous en déduisons que le champ électrique E^* est uniforme à la frontière ($r^* = R^*$) de la cellule et nul :

$$E^*(r^* = R^*) = \left(-\frac{\partial \psi^*}{\partial r^*}, 0, 0 \right) = 0 \quad (1.52)$$

Lorsque la condition à l'interface est une condition de saut de charge imposée à la surface de la particule, en symétrie sphérique, l'équation de Maxwell conduit à $\nabla^* \psi^* \cdot n^* |_{solide} = 0$ et l'équation (1.20) est :

$$\nabla^* \psi^* \cdot n^* |_{solvant} = -\sigma^* \quad (1.53)$$

La pression osmotique s'exprime ainsi [28] :

$$\Pi = k_B T (n_-(R) + n_+(R)) - 2n^\infty k_B T \quad (1.54)$$

avec $2n^\infty k_B T$ la pression dans le réservoir.

d'où son expression finale :

$$\Pi = 2n^\infty k_B T (\cosh(\psi(R)) - 1) \quad (1.55)$$

3.2 SOLUTION DE POISSON-BOLTZMANN LINÉARISÉE DANS LE MODÈLE DES CELLULES

La linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann se fait autour de $\psi = 0$ et son expression est :

$$\Delta^* \psi^* = \frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^{*2} \frac{\partial \psi^*}{\partial r^*} \right) = \psi^* \quad (1.56)$$

La solution générale de cette équation différentielle est de la forme :

$$\psi^*(r^*) = \frac{1}{r^*} \left(A e^{-r^*} + B e^{+r^*} \right) \quad (1.57)$$

avec A et B des coefficients à déterminer.

En appliquant la condition d'électro-neutralité à la frontière de la cellule, par le biais de l'équation (1.52), nous avons :

$$A = B \frac{R^* - 1}{R^* + 1} e^{2R^*} \quad (1.58)$$

La solution générale devient :

$$\psi^*(r^*) = \frac{B}{r^*} \left[\frac{R^* - 1}{R^* + 1} e^{2R^* - r^*} + e^{r^*} \right] \quad (1.59)$$

Pour un potentiel de surface $\psi^*(a^*) = \psi_s^*$, nous trouvons un potentiel électrostatique dans la cellule de la forme suivante :

$$\psi^*(r^*) = \frac{a^* \psi_s^*}{r^*} \frac{e^{r^*} + \frac{R^* - 1}{R^* + 1} e^{2R^* - r^*}}{e^{a^*} + \frac{R^* - 1}{R^* + 1} e^{2R^* - a^*}} \quad (1.60)$$

Pour une densité de charge de surface σ^* :

$$\psi^{*'}(a^*) = -\sigma^* \quad (1.61)$$

comme le coefficient B est égal à :

$$B = \sigma^* a^{*2} \frac{1}{(1 - a^*) e^{a^*} + (1 + a^*) \frac{R^* - 1}{R^* + 1} e^{2R^* - a^*}} \quad (1.62)$$

La solution générale finale est :

$$\psi^*(r^*) = \frac{\sigma^* a^{*2}}{r^*} \frac{e^{r^*} + \frac{R^*-1}{R^*+1} e^{2R^*-r^*}}{(1-a^*) e^{a^*} + (1+a^*) \frac{R^*-1}{R^*+1} e^{2R^*-a^*}} \quad (1.63)$$

La pression osmotique se calcule à partir de l'équation (1.55). Elle s'obtient en faisant le développement limité du cosinus hyperbolique au second ordre. Ce qui correspond à :

$$\Pi = n^\infty k_B T \psi(R)^2 \quad (1.64)$$

3.3 MODÉLISATION D'UNE DISPERSION COLLOÏDALE POLY-DISPERSÉ

D'après le modèle des cellules mono-disperse, la pression osmotique d'un système colloïdal peut se calculer grâce à la connaissance de certains paramètres, notamment la taille des particules, leur charge, la concentration ionique du solvant où se trouvent les particules et leur fraction volumique. Il est possible de proposer, à partir de l'article [29], une méthode qui permet de calculer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale bi-disperse, ainsi que le montre la figure (1.4). Le modèle des cellules bi-disperse est le couplage de deux modèles des cellules de tailles différentes. Les paramètres physiques dans ce modèle bi-disperse sont : la taille, la charge des particules et la longueur de Debye. Les paramètres qui relèvent purement de la méthode d'optimisation sont : la taille des cellules de Wigner-Seitz, permettant d'avoir la fraction volumique souhaitée, et le potentiel à la surface des cellules. Ce potentiel doit être identique dans les deux modèles des cellules pour que la pression osmotique soit également similaire dans les deux cellules. La condition d'électro-neutralité à la surface de ces cellules doit être respectée.

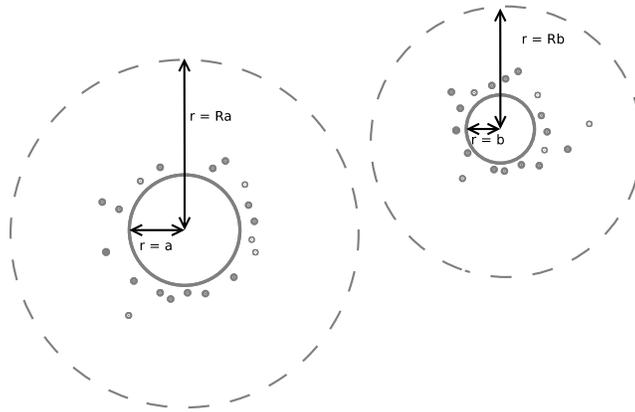


FIGURE 1.4: Modélisation d'un système bi-disperse avec deux cellules de Wigner-Seitz de rayons R_a et R_b , et contenant des colloïdes de rayons respectifs a et b .

La modélisation mathématique de ce système bi-disperse s'écrit :

$$\Delta^* \psi_a^*(r^*) = \sinh \psi_a^*(r^*) \quad (1.65)$$

$$\Delta^* \psi_b^*(r^*) = \sinh \psi_b^*(r^*) \quad (1.66)$$

Les conditions aux frontières des cellules de Wigner-Seitz s'écrivent :

$$\left. \frac{d\psi_a^*}{dr^*} \right|_{r^*=R_a^*} = 0 \quad (1.67)$$

$$\left. \frac{d\psi_b^*}{dr^*} \right|_{r^*=R_b^*} = 0 \quad (1.68)$$

Si la condition à l'interface solide-liquide est une densité de charge de surface imposée, cela se traduira par les équations suivantes :

$$\psi_a'^*(r^* = a^*) = -\sigma_a^* \quad (1.69)$$

$$\psi_b'^*(r^* = b^*) = -\sigma_b^* \quad (1.70)$$

Dans cette étude, nous allons faire l'hypothèse de la densité de charge de surface identique pour toutes les particules, donc $\sigma_a^* = \sigma_b^* = \sigma^*$. Le potentiel électrostatique peut se calculer dans chaque cellule. Pour déterminer les rayons des deux cellules électro-neutres, deux conditions sont imposées :

- La première consiste à conserver la fraction volumique. Le système étant constitué de N_a cellules $\ll a \gg$ et N_b cellules $\ll b \gg$, cela permet d'écrire l'équation suivante :

$$V^* = V_a^* + V_b^* \quad (1.71)$$

$$V^* = N_a \frac{4}{3} \pi R_a^{*3} + N_b \frac{4}{3} \pi R_b^{*3} \quad (1.72)$$

Soient $\rho_a^* = \frac{N_a}{V^*}$ la densité en nombre de particules de taille a et $\rho_b^* = \frac{N_b}{V^*}$ la densité en nombre de particules de taille b , nous en déduisons leurs fractions volumiques respectives $\phi_a = \frac{4}{3} \pi a^{*3} \rho_a^*$ et $\phi_b = \frac{4}{3} \pi b^{*3} \rho_b^*$. L'expression finale de l'équation (1.72) devient alors :

$$\phi_a \frac{R_a^{*3}}{a^{*3}} + \phi_b \frac{R_b^{*3}}{b^{*3}} = 1 \quad (1.73)$$

- La deuxième condition concerne la valeur du potentiel aux frontières des cellules. D'après les hypothèses de modélisation des cellules de Wigner-Seitz, nous supposons que celles-ci sont en contact entre elles. Le potentiel

électrostatique à leur frontière ψ_0^* est identique :

$$\psi_b^*(r^* = R_b^*) = \psi_a^*(r^* = R_a^*) = \psi_0^* \quad (1.74)$$

La pression osmotique est unique et se calcule de la manière suivante [29] :

$$\Pi = 2n^\infty k_B T (\cosh \psi_0^* - 1) \quad (1.75)$$

avec $2n^\infty$ la concentration totale en sel dans le réservoir.

Cette dernière condition peut alors se résumer à la seule conservation de la pression osmotique à la frontière de chaque cellule. L'algorithme numérique qui permet de résoudre ces équations en respectant ces deux conditions sera détaillé dans le chapitre (2).

Pour un système poly-disperse, c'est-à-dire un système composé de $M > 2$ colloïdes de rayon r_i , dans des cellules de rayons respectifs R_i ($i = 1, 2, \dots, M$), il suffit de résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann dans chaque sous-système et appliquer les conditions aux limites (frontière solide-liquide et frontière des cellules électro-neutres). La méthode complète est présentée dans la référence [29]. Si nous souhaitons connaître les rayons de ces cellules, la condition sur le volume du système et celle sur le potentiel aux frontières des cellules, devront être respectées. Nous arrivons aux équations suivantes :

$$\sum_{i=1}^M \phi_i \frac{R_i^{*3}}{r_i^{*3}} = 1 \quad (1.76)$$

$$\psi_i^*(R_i^*) = \psi_1^*(R_1^*) \quad (1.77)$$

avec $i = 2, \dots, M$.

4 CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre étant de proposer une modélisation des interactions électrostatiques dans une dispersion colloïdale, nous avons choisi le modèle de Poisson-Boltzmann et établi son domaine de validité grâce au paramètre de couplage Ξ [21]. Celui-ci devrait être inférieure à 2 pour que l'équation de Poisson-Boltzmann soit valide.

Un modèle à N corps déterminant l'équation d'état avec des grandeurs mécaniques ou thermodynamiques a été présenté. Sa solution dépend de celle de la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann, c'est-à-dire du potentiel électrostatique. Diverses expressions de la pression osmotique ont été établies. L'équation d'état peut donc être prédite à partir de l'énergie libre de Helmholtz, du grand potentiel, du tenseur des contraintes osmotiques d'excès

ou du facteur de structure aux grandes longueurs d'onde. D'un point de vue numérique, la méthode la plus simple d'utilisation est celle obtenue à partir du grand potentiel. La raison de ce choix est qu'il n'y a pas besoin de calculer le champ électrique avec le grand potentiel. Nous y reviendrons de façon détaillée dans le chapitre suivant. Le modèle des cellules, mis en évidence pour les raisons précédemment évoquées, est présenté dans deux cas de figures : le premier, lorsque la dispersion colloïdale est mono-disperse et le deuxième pour les dispersions poly-disperses. La pression osmotique dans ces deux modèles se détermine plus facilement que dans le modèle à N corps mais son domaine de validité doit être nécessairement limité. C'est pourquoi l'erreur commise par ce modèle simplifié sera quantifiée dans le chapitre (3).

2

MÉTHODES NUMÉRIQUES

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé trois différents modèles de prédiction de la pression osmotique de dispersions colloïdales. Ce deuxième chapitre présente diverses méthodes numériques utilisées pour résoudre le problème de détermination de la pression osmotique.

Dans un premier temps, nous allons détailler les étapes de résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann dans une cellule de Wigner-Seitz, c'est-à-dire dans le modèle des cellules (ou Cell Model), permettant l'obtention du potentiel électrostatique dans l'électrolyte. Une expression de la pression osmotique sera ensuite donnée conformément à la théorie [5].

Nous montrerons ensuite comment il est possible de calculer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale composée de particules de deux tailles différentes en couplant deux modèles de cellule mono-disperses : il s'agit du modèle des cellules bi-disperse.

Dans la troisième partie, un code de dynamique brownienne couplée à la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann en géométrie complexe sera présenté. En particulier, la méthode numérique mise en place donnera la possibilité de faire des simulations de plusieurs particules tout en calculant les forces à N corps qu'elles subissent. Cela sera possible grâce à la méthode "Level Set" explicitée par la suite. Les différentes étapes de la détermination numérique de la pression osmotique dans ce contexte seront aussi présentées.

Nous finirons ce chapitre par la validation du code de dynamique brownienne. Cela passera par une confrontation des ses résultats avec des solutions analytiques de problèmes simples et avec d'autres résultats numériques issus de la littérature.

1 SOLUTION NUMÉRIQUE DE L'ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN DANS LE MODÈLE DES CELLULES

1.1 MODÈLE DES CELLULES MONO-DISPERSE : RÉOLUTION NUMÉRIQUE

Nous avons un modèle à N corps, nous le réduisons à un problème à un seul corps de fraction volumique $\phi = \left(\frac{a}{R}\right)^3$ comme le montre la figure (2.1).

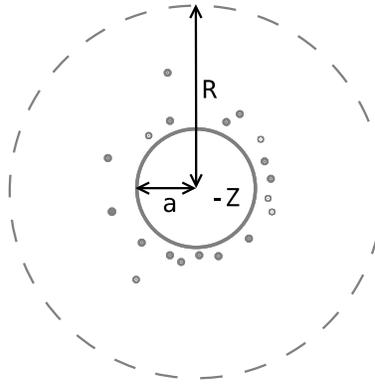


FIGURE 2.1: Cellule de Wigner-Seitz de rayon R contenant une particule chargée de rayon a et de valence Z .

Une fois le laplacien de l'équation de Poisson-Boltzmann exprimé en coordonnées sphériques, cette dernière devient :

$$\frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^{*2} \frac{\partial \psi^*}{\partial r^*} \right) = \sinh \psi^* \quad (2.1)$$

Lorsque l'équation est discrétisée en utilisant la méthode des différences finies avec un schéma centré du second ordre, elle s'écrit comme suit.

$$\frac{1}{r_i^{*2}} \left[\frac{r_{i+1/2}^{*2} \frac{d\psi^*}{dr^*} \Big|_{i+\frac{1}{2}} - r_{i-1/2}^{*2} \frac{d\psi^*}{dr^*} \Big|_{i-\frac{1}{2}}}{\delta r^*} \right] = \sinh \psi_i^* \quad (2.2)$$

avec $\delta r^* = \frac{R^* - a^*}{N_p - 1}$ le pas d'espace, N_p le nombre de points de discrétisation et $i = 0, 1, 2, \dots, N_p - 1$, l'indice d'itération spatiale, $\frac{d\psi^*}{dr^*} \Big|_{i+1/2} \simeq \frac{\psi_{i+1}^* - \psi_i^*}{\delta r^*}$ et $\frac{d\psi^*}{dr^*} \Big|_{i-1/2} \simeq \frac{\psi_i^* - \psi_{i-1}^*}{\delta r^*}$. Cela correspond à écrire l'équation de Poisson-Boltzmann en N_p points compris entre la surface de la particule chargée et celle de la cellule. Les équations des conditions aux limites (condition de charge imposée en $r_0^* = a^*$ et condition d'électro-neutralité de la cellule

en $r_{N_p-1}^* = R^*$) ont aussi été discrétisées avec un schéma centré du second ordre et cela se traduit par les deux relations suivantes permettant de définir des valeurs fantômes à injecter dans l'équation générale (2.2) :

$$\psi_{-1}^* = \psi_1^* + 2\delta r^* \sigma^* \quad (2.3)$$

$$\psi_{N_p}^* = \psi_{N_p-2}^* \quad (2.4)$$

Ensuite pour résoudre ce système non linéaire, la fonction *fsolve* de la bibliothèque *SciPy* de *Python* est utilisée. Elle est basée sur *MINPACK*. Nous pouvons en déduire la densité en ions grâce à la distribution de Boltzmann donnée par l'équation (1.3). La pression osmotique se calcule à partir de l'équation (1.55) une fois la densité en ions à la frontière de la cellule de Wigner-Seitz obtenue. Afin de calculer numériquement cette pression osmotique, il faut donc successivement :

1. Définir les paramètres suivants :

Rayon du colloïde a , fraction volumique ϕ , force ionique I et densité de charge de surface σ

2. Calculer :

Longueur de Debye $k^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2n^\infty e^2}}$ avec $n^\infty = I \times N a \times 1000$

3. Adimensionner les paramètres suivants :

Rayon du colloïde ($a^* = \kappa a$), densité de charge de surface ($\sigma^* = \frac{\sigma}{\sqrt{2n^\infty k_B T \epsilon}}$).

4. Résoudre numériquement l'équation de Poisson-Boltzmann sans dimension pour avoir le potentiel électrostatique ψ^* . Pour cela, on minimise numériquement l'expression suivante :

$$\sinh \psi_i^* - \frac{1}{r_i^{*2}} \left[\frac{(r_i^* + \frac{1}{2}\delta r^*)^2 \frac{\psi_{i+1}^* - \psi_i^*}{\delta r^*} - (r_i^* - \frac{1}{2}\delta r^*)^2 \frac{\psi_i^* - \psi_{i-1}^*}{\delta r^*}}{\delta r^*} \right] \quad (2.5)$$

pour $i = 0, 1, \dots, N_p - 1$ et où ψ_{-1}^* et $\psi_{N_p}^*$ sont remplacées grâce aux conditions aux limites par $\psi_1^* + 2\delta r^* \sigma^*$ et $\psi_{N_p-2}^*$, respectivement.

5. Calculer la pression osmotique $\Pi = 2n^\infty k_B T \Pi^*$ avec :

$$\Pi^* = \cosh \psi^*(R^*) - 1 \equiv \cosh \psi_{N_p-1}^* - 1 \quad (2.6)$$

L'avantage de ce modèle est son coût peu onéreux en ressources numériques. Par exemple, pour résoudre ce système et obtenir la pression osmotique d'une dispersion colloïdale, avec un ordinateur portable, il faut moins d'une seconde de calcul. Notons qu'il existe une solution analytique lorsque l'équation de Poisson-Boltzmann est linéarisée. La méthode numérique décrite ci-dessus peut donc être validée dans ce régime en remplaçant $\sinh \psi_i^*$ par ψ_i^* et $\cosh \psi_{N_p-1}^* - 1$ par $\psi_{N_p-1}^{*2}/2$ dans l'algorithme donné ci-dessus.

Dans les travaux de Dobnikar et al. [5] et de Denton [4], nous constatons que le modèle des cellules donne des résultats satisfaisants lorsque la longueur de Debye est importante par rapport à la taille de la cellule de Wigner-Seitz. Nos simulations présentées au chapitre (3) ont confirmé ces résultats. En présence de beaucoup de sel, les forces dues aux interactions entre colloïdes deviennent non négligeables alors qu'elles sont absentes dans le modèle de cellule. Il est alors nécessaire envisager d'autres approches qui permettent de prendre en compte ces interactions entre colloïdes ; les méthodes présentées par Fushiki [30], Dobnikar et al. [5] ou encore celle détaillée dans la section (2) de ce chapitre en sont des exemples.

1.2 MODÈLE DES CELLULES BI-DISPERSE : RÉOLUTION NUMÉRIQUE

Les systèmes colloïdaux sont en général composés de particules de tailles différentes. L'idée principale développée dans cette section est de présenter un modèle permettant de calculer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale composée de particules sphériques de deux rayons différents a et b : c'est le modèle des cellules bi-disperse. Dans ce dernier, la suspension est divisée en deux types de cellules. Il y a N_a cellules de taille R_a et N_b cellules de taille R_b . Les fractions volumiques associées à chaque type de cellule sont

$$\phi_a = \left(\frac{a}{a + L_a} \right)^3, \quad (2.7)$$

et

$$\phi_b = \left(\frac{b}{b + L_b} \right)^3, \quad (2.8)$$

où $L_a = R_a - a$ et $L_b = R_b - b$ sont les épaisseurs des couches d'électrolyte dans chaque cellule. Dans la section (1.1) du chapitre (2), le modèle des cellules permettant d'estimer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale mono-disperse a été développé. Dans le cas bi-disperse, ce modèle des cellules mono-disperse est résolu pour chaque classe de particules. Le couplage entre les différentes classes cellules se fait grâce à deux contraintes physiques :

- Les pressions calculées dans les deux classes de cellules Π_a et Π_b doivent être identiques pour respecter l'équilibre global de la suspension : $\delta\Pi = \Pi_a - \Pi_b$ doit être nul.
- La fraction volumique globale doit être la fraction volumique souhaitée ϕ . La différence $\delta\phi$ entre la fraction volumique d'un modèle de cellule bi-disperse avec des rayons de cellules arbitraires et la fraction volumique désirée s'écrit :

$$\delta\phi = \frac{N_a a^3 + N_b b^3}{N_a (a + L_a)^3 + N_b (b + L_b)^3} - \phi \quad (2.9)$$

Les contraintes physiques sont donc respectées lorsque L_a et L_b prennent des valeurs permettant de satisfaire $\delta\Pi = 0$ et $\delta\phi = 0$.

Pour résoudre ce problème numériquement, la procédure consiste successivement à :

1. Définir les paramètres physiques dont la longueur de Debye κ^{-1} donnée à travers la force ionique I , les rayons a et b des deux classes de particules, le nombre de particules N_a de rayon a et N_b de rayon b et enfin la fraction volumique souhaitée ϕ du système bi-disperse.
2. Initialiser des rayons arbitraires R_a et R_b pour les deux classes de cellules, ou de manière équivalente L_a et L_b .
3. Faire évoluer les valeurs de L_a et L_b grâce à la fonction d'optimisation *fsolve* de *Python* afin de minimiser les deux fonctions $\delta\phi^2$ et $\delta\Pi^2$. L'optimisation consiste à trouver les valeurs L_a et L_b qui permettent de vérifier les deux contraintes énoncées plus haut, c'est-à-dire à avoir des valeurs de $\delta\phi$ et $\delta\Pi$ tendant vers zéro.
4. Une fois ces valeurs connues, la pression est simplement $\Pi_a = \Pi_b$.

Notons que la méthode ne converge pas systématiquement pour toutes les valeurs initiales de L_a et L_b . Il est parfois nécessaire de recommencer plusieurs fois la procédure avec des valeurs initiales différentes. C'est l'une des faiblesses de ce modèle.

2 APPROCHE POISSON-BOLTZMANN À N CORPS

Le code de dynamique Brownienne couplée à la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann (PoBoS) développé au Laboratoire de Génie Chimique a pour but de calculer les forces électrostatiques exercées sur les colloïdes et d'en déduire la pression osmotique. Il est écrit en Fortran et en C, et parallélisé avec MPI. L'originalité de ce code repose sur deux points importants : le premier est la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéaire. Les potentiels de surface des particules chargées peuvent donc être élevés ; le deuxième est que le calcul peut être réalisé en géométrie complexe. Les forces électrostatiques "exactes" peuvent donc être calculées sur des objets non sphériques, voire déformables. Il n'est donc pas limité à des formes simples. C'est l'utilisation d'une méthode Level Set, décrite dans la section (2.1), qui rend cela possible.

2.1 RÉOLUTION DE L'ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN PAR LEVEL SET (LS)/GHOST FLUID METHOD (GFM)

La méthode numérique utilisée ici est celle des différences finies sur un maillage Cartésien et tridimensionnel. Les coordonnées dans le repère cartésien sont x , y et z et les pas d'espaces sont notés h_x , h_y et h_z , ces derniers étant constants. La position de l'interface entre la partie solide (colloïde) et la partie liquide (solvant) ne correspond donc pas à une ligne de maillage particulière. On parle de maillage non-conforme. Ce problème sera résolu grâce à la méthode Ghost Fluid [31] : la discrétisation du laplacien est modifiée au voisinage de l'interface grâce à une fonction Level Set de manière à y incorporer l'information de la condition à la limite à respecter.

2.1.1 LA FONCTION LEVEL-SET (LS)

Conçue en 1980 par Stanley Osher et James Sethian, la méthode Level-Set [32] est utilisée dans plusieurs disciplines, en mécanique des fluides pour l'étude d'écoulement diphasiques par exemple. Cette méthode permet de suivre le mouvement de l'interface délimitant la partie solide de la partie liquide comme sur la figure (2.2).

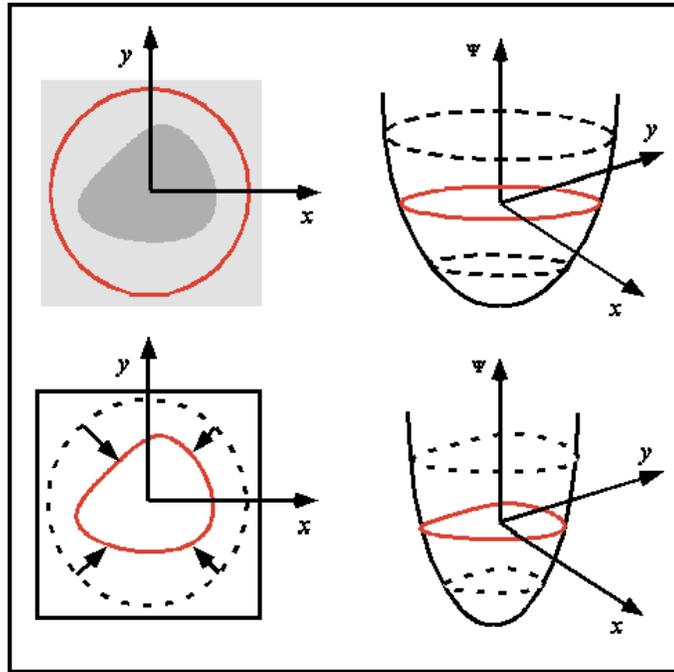


FIGURE 2.2: Illustration de la méthode Level-Set (auteurs : Kaleem Siddiqi, Ron Kimmel and James Sethian). A droite, les deux objets de forme conique représentent une fonction distance notée Ψ dans cette exemple. La courbe continue rouge/grisée est une coupe dans le plan (x, y) . C'est ce que nous voyons à gauche où les lignes continues rouges/grisées correspondent aux lignes de niveau qui délimitent l'interface solide-liquide Γ .

Pour détecter l'interface solide-liquide dans un domaine de calcul, une fonction distance signée Φ est définie : elle est nulle à l'interface, négative dans le colloïde (domaine dénoté Ω^-) et positive dans le solvant (domaine Ω^+). De plus, en tout point de l'espace, sa valeur absolue est la distance à l'interface la plus proche. Loin de l'interface, lorsque la discrétisation du Laplacien ne fait intervenir que des points de grille dans une même phase, l'équation de Laplace (1.11) est utilisée dans le domaine solide Ω^- tandis que l'équation de Poisson-Boltzmann (1.10) est écrite dans le domaine fluide Ω^+ . Au voisinage de l'interface, la méthode Ghost Fluid est utilisée pour modifier la discrétisation de l'opérateur laplacien de manière à y intégrer la condition limite à respecter sur la surface (potentiel ou densité de charge imposée).

2.1.2 EXEMPLE 1D

Le laplacien est discrétisé avec un schéma centré du second ordre. Sa forme discrétisée sur une dimension x s'écrit :

$$\Delta^* \psi_i^* = \frac{1}{h_x^*} \left(F_{i+\frac{1}{2}} - F_{i-\frac{1}{2}} \right) \quad (2.10)$$

avec $F_{i+\frac{1}{2}} = \frac{(\psi_{i+1}^* - \psi_i^*)}{h_x^*}$ et $F_{i-\frac{1}{2}} = \frac{(\psi_i^* - \psi_{i-1}^*)}{h_x^*}$.

Les noeuds $i - 1$, i ou $i + 1$ ne sont pas toujours placés au niveau de l'interface solide-liquide. Comme les pas d'espace sont constants, cela engendre des problèmes pour la discrétisation spatiale à l'interface où une condition à la limite doit être appliquée. Lorsque le potentiel est imposé à la surface, nous avons une condition de type Dirichlet. Lorsque la charge est imposée, c'est une condition de saut. C'est à ce moment qu'intervient la GFM qui a pour but de modifier cette discrétisation spatiale.

En imposant un potentiel de surface ψ_s^* sur l'interface solide-liquide, le maillage peut être irrégulier. Nous utilisons alors la méthode de Gibou [31]. L'idée générale de cette méthode est d'utiliser les informations contenues dans la condition limite appliquée à l'interface pour construire un point fictif appelé **point ghost** qui se trouverait dans la partie solide, c'est-à-dire dans le domaine Ω^- (voir figure (2.3)). Nous remplaçons la valeur du potentiel électrostatique au nœud $i + 1$ dans l'équation (2.10) par une autre valeur fictive notée ψ_{i+1}^{*G} . Ce point s'obtient en faisant une extrapolation linéaire entre ψ_i^* et ψ_s^* comme détaillée dans [31]. Cette extrapolation est possible car Φ est une fonction distance et que Φ_i est la distance qui sépare i de l'interface Γ . Notons également que lorsque nous travaillons avec ce type de condition limite (type Dirichlet), la précision de la méthode est du second ordre .

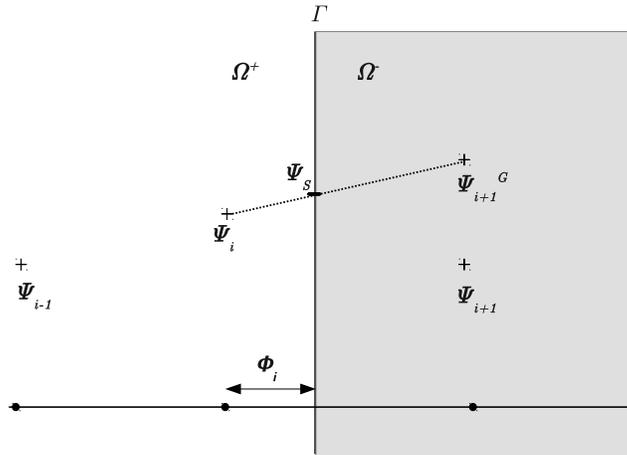


FIGURE 2.3: Construction d'un **point fictif** permettant d'imposer la condition limite de type Dirichlet (potentiel imposé) à l'interface solide-liquide.

où la valeur $\epsilon_{i+\frac{1}{2}}$ appartient au noeud $i + \frac{1}{2}$ et $\epsilon_{i-\frac{1}{2}}$ au noeud $i - \frac{1}{2}$. Les définitions exactes de ces grandeurs sont données dans la référence [33].

La discrétisation des différentes équations terminée, nous avons un système d'équations à résoudre. Lorsque le système est linéaire, il est résolu avec la méthode du gradient conjugué avec un préconditionnement de Jacobi. Dans le cas des systèmes non-linéaires, la méthode de Newton-Raphson est utilisée.

2.1.3 CALCUL DES FORCES ÉLECTROSTATIQUES

Le calcul numérique des forces électrostatiques se fait en plusieurs étapes. La résolution des équations de Poisson-Boltzmann (1.10) et de Laplace (1.11) donne accès au potentiel électrostatique dans tout l'espace. Le champ électrique peut donc être calculé en utilisant l'équation $E^* = -\nabla^* \psi^*$. Il est défini sur un maillage décalé, comme le montre la figure (2.5). L'opérateur gradient est discrétisé grâce à la méthode des différences finies. Par exemple, la composante du champ électrique suivant l'axe x calculée au point i, j , est égale à :

$$E_{x,ij}^* = -\frac{\psi_i^* - \psi_{i-1}^*}{h_x^*} + O(h_x^{*2}) \quad (2.13)$$

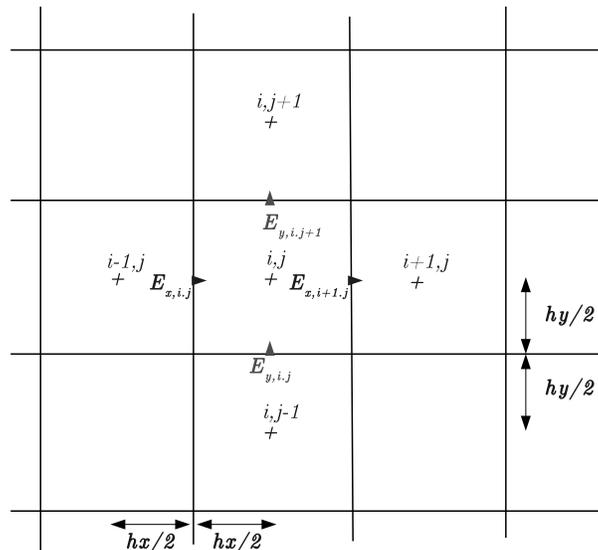


FIGURE 2.5: Maillage décalé permettant le calcul du champ électrique connaissant le potentiel électrostatique à chaque nœud de maille

Le schéma est du second ordre lorsque ce champ électrique est calculé sur une maille décalée. Cependant, si le champ électrique était calculé au même point que le potentiel, certes l'erreur serait du second ordre, mais la discrétisation se ferait sur deux mailles au lieu de deux demi-maillages. Logiquement, l'erreur sera plus faible sur le maillage décalé.

Le tenseur des contraintes τ^* est ensuite calculé grâce à l'équation (1.28) afin d'accéder à la force électrostatique. Il faut préciser que le calcul précis du champ électrique au voisinage de l'interface Γ peut être délicat à cause de la condition de densité de charge imposée qui crée un saut de composante normale de \mathbf{E}^* . La divergence du tenseur des contraintes τ^* étant nulle dans le solvant, nous pouvons utiliser n'importe quelle surface d'intégration pour calculer les forces. Ceci est possible à condition qu'aucune autre interface physique ne soit dans le domaine délimité par la nouvelle surface d'intégration. Considérons la nouvelle surface Γ' . Elle est définie par une fonction distance Φ' . Si l'interface Γ est définie par la fonction distance Φ , comme l'illustre la figure (2.6), la nouvelle fonction distance peut être définie simplement par :

$$\Phi' = \Phi - d^* \quad (2.14)$$

avec d^* la distance qui sépare la nouvelle interface de la surface du solide initial. Cette distance est choisie de sorte qu'elle reste plus grande que la largeur du stencil requis pour calculer le champ électrique. Ici, nous travaillons avec une distance de :

$$d^* = 2.5 \max (h_x^*, h_y^*, h_z^*) \quad (2.15)$$

Notons aussi qu'avec les géométries complexes, la surface d'intégration de la force sera similaire à celle du solide (colloïde) initial. Cela est possible grâce à la fonction Level Set définissant la surface des objets.

2.2 CALCUL DE LA PRESSION OSMOTIQUE

2.2.1 CALCUL DE LA PRESSION OSMOTIQUE À PARTIR DES CONTRAINTES EXERCÉES SUR LA PAROI D'UNE CELLULE CUBIQUE

Considérons le calcul de la pression osmotique dans une cellule cubique contenant un colloïde. Il est possible de calculer cette pression à partir de la force électrostatique normale exercée sur la paroi de la cellule. La pression osmotique exercée sur l'une de ses faces d'aire Γ est détaillée dans la section (2.3) du chapitre (1). Son expression est donnée par l'équation :

$$\Pi^* = \frac{1}{\Gamma^*} \left(\int_{\Gamma^*} \tau_{ij}^* n_j dS^* \right) n_i, \quad (2.16)$$

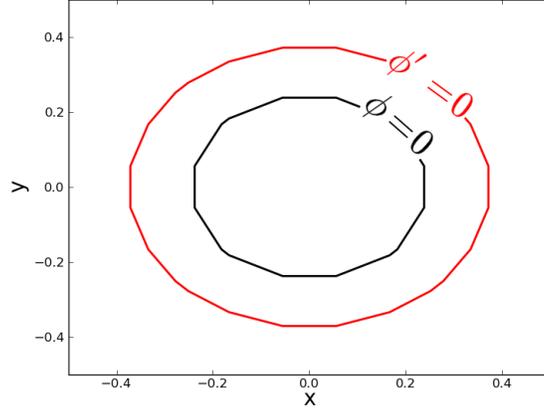


FIGURE 2.6: Méthode numérique de calcul de la force électrostatique

où le terme entre parenthèses est la force exercée sur la surface, qui est ensuite projetée sur le vecteur normal à la surface \mathbf{n} . Le tenseur des contraintes osmotiques d'excès intervenant dans cette expression est :

$$\tau_{ij}^* = -(\cosh \psi^* - 1) \delta_{ij} + \left(E_i^* E_j^* - \frac{1}{2} E_k^* E_k^* \delta_{ij} \right) \quad (2.17)$$

Dans une cellule cubique, la pression ainsi calculée est la même sur les six faces de la cellule par symétrie.

2.2.2 CALCUL DE LA PRESSION OSMOTIQUE À PARTIR DE L'ÉNERGIE LIBRE DE HELMHOLTZ

L'énergie libre de Helmholtz peut s'écrire comme suit :

$$A^* = \frac{1}{2} \int_{S^*} \sigma^{*fixe} \psi^* dS^* - \int_{V_e^*} \left[(\cosh \psi^* - 1) - \frac{1}{2} \psi^* \sinh \psi^* \right] dV_e^* \quad (2.18)$$

Connaissant le potentiel électrostatique dans tout l'espace après la résolution couplée des équations de Laplace et de Poisson-Boltzmann, son calcul numérique est possible. Les intégrales de l'équation (2.18) sont réalisées sur la surface S de la particule et sur le volume total V_e de l'électrolyte. Nous pouvons désormais déterminer la pression osmotique de la dispersion par l'équation ci-dessous :

$$\Pi = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T, N_e}, \quad (2.19)$$

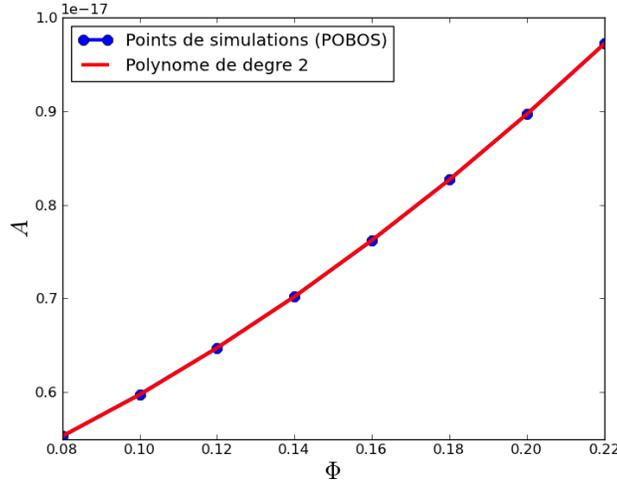


FIGURE 2.7: Énergie libre de Helmholtz $A(J)$ en fonction de la fraction volumique ϕ d'une dispersion colloïdale de 65 particules mono-disperses de rayon $7.5nm$. Les points bleus représentent l'énergie trouvée avec le code de calcul PB-BD en utilisant l'équation (2.18) et la courbe en rouge est le polynôme du second ordre qui permet de fitter ses points.

où V est la volume total de la dispersion. Dans le cas d'une dispersion colloïdale de fraction volumique ϕ et de volume total des colloïdes V_s supposé constant, le volume total vérifie l'expression suivante :

$$V = \frac{V_s}{\phi} \quad (2.20)$$

La pression osmotique peut donc être calculée grâce à la relation

$$\Pi = -\frac{\phi^2}{V_s} \frac{dA}{d\phi} \quad (2.21)$$

Les étapes du calcul numérique de $\Pi(\phi)$ sont les suivantes :

- Pour une dispersion colloïdale de fraction volumique ϕ donnée, son énergie libre de Helmholtz A est calculée numériquement par l'intermédiaire de l'équation (2.18).
- Nous traçons ensuite la courbe donnant l'énergie libre de Helmholtz A en fonction de la fraction volumique ϕ grâce aux différents points de simulations trouvés par l'approche à N corps. En « fittant » les points de simulation, il est possible d'en déduire un polynôme qui dépendra de la fraction volumique comme l'indique le figure (2.7).

Il peut s'écrire de manière suivante :

$$p(\phi) = \sum \alpha_i \phi^i \quad (2.22)$$

Le degré du polynôme sera au moins 2 mais pas trop élevé pour éviter un comportement non physique.

- Connaissant la fonction polynomiale, nous dériverons analytiquement puis la multiplions par $\frac{\phi^2}{V_s}$ pour obtenir l'équation d'état $\Pi(\phi)$ suivante :

$$\Pi = -\frac{\phi^2}{V_s} \sum i \alpha_i \phi^{i-1} \quad (2.23)$$

2.2.3 CALCUL À PARTIR DU FACTEUR DE STRUCTURE AUX GRANDES LONGUEURS D'ONDE

Expérimentalement, il est possible d'estimer le facteur de structure aux grandes longueurs d'onde $S(0)$ par extrapolation grâce à différentes méthodes expérimentales comme les méthodes SAXS et SANS. En simulation numérique, le calcul de $S(0)$ peut très vite devenir problématique. En effet, une bonne estimation de $S(0)$ requiert des tailles de domaines de calcul très importantes et cela est très coûteux en ressources numériques pour des dispersions concentrées. Les méthodes numériques les plus utilisées sont basées sur un calcul approché du facteur de structure $S(q)$ aux grandes longueurs d'onde. Cependant la taille des boîtes de simulation reste finie et limitée.

$S(0)$ peut se calculer à partir de la fonction de distribution radiale $g(r)$ comme suit :

$$S(q=0) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) dr \quad (2.24)$$

On peut aussi calculer numériquement $S(q)$ à partir de la position \mathbf{r}_i de chaque particule i [5] de la manière suivante :

$$S(q) = \frac{1}{N_c} \left\langle \left(\sum_i \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 + \left(\sum_i \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) \right)^2 \right\rangle \quad (2.25)$$

La valeur de $S(0)$ est approchée par $S(q_{min})$ avec $q_{min} = \frac{2\pi}{L}$, la valeur minimale de q , L étant la dimension de la boîte de simulation. Ces deux méthodes ont été testées et comparées [5]. La valeur de $S(q_{min})$ calculée à partir de l'équation (2.24) et celle calculée à partir de (2.25) sont similaires.

Connaissant le facteur de structure aux grandes longueurs d'onde $S(0)$ d'une dispersion colloïdale, sa pression osmotique peut se calculer grâce à l'équation de Kirkwood-Buff

$$k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial \Pi} \right)_T = \chi_T = S(q=0, \rho) \quad (2.26)$$

Elle s'écrit donc en fonction de ρ comme suit :

$$\Pi(\rho) = \int_0^\rho \frac{k_B T}{S(q=0, \rho')} d\rho' \quad (2.27)$$

Pour des colloïdes de rayon a , cette dernière relation peut être réécrite en fonction de la fraction volumique $\phi = \rho \frac{4\pi a^3}{3}$ est :

$$\Pi(\phi) = \frac{3k_B T}{4\pi a^3} \int_0^\phi \frac{1}{S(q=0, \phi')} d\phi' \quad (2.28)$$

Les valeurs initiales de la pression et de la fraction volumique sont prises lorsque le système est très dilué. Ce choix se justifie par le fait que cette équation d'état obéit à celle des gaz parfaits dans ces conditions. Le calcul numérique de la pression osmotique peut se faire avec le schéma du premier ordre suivant :

$$\Pi_i = \Pi_{i-1} + (\rho_i - \rho_{i-1}) \frac{k_B T}{S(q=0)_{i-1}} \quad (2.29)$$

L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être appliquée à n'importe quel système colloïdal dès lors que les positions des colloïdes sont connues. Elle est donc intéressante pour des systèmes poly-disperses mais aussi pour des systèmes anisotropes. L'inconvénient majeur est la nécessité d'avoir des domaines de simulation suffisamment grands pour obtenir un facteur de structure aux grandes longueurs d'onde correct, ce qui peut demander un nombre de colloïdes important pour des suspensions assez concentrées. Cette méthode de calcul de la pression s'est avérée plus coûteuse et plus difficile à faire converger que la méthode reposant sur l'énergie libre dans notre contexte où le potentiel électrostatique est, de toute manière, connu dans tout l'espace pour le calcul des forces.

2.3 DYNAMIQUE BROWNIENNE

Le mouvement des particules qui composent notre système est simulé grâce à l'algorithme de Ermak et McCammon[34]. En dehors de l'agitation thermique, les colloïdes se déplacent sous l'effet des forces d'interactions \mathbf{F}_i (ici électrostatiques) et visqueuses. Le déplacement d'une particule i est donné par l'équation stochastique suivante supposant que les termes d'accélération sont négligeables :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \boldsymbol{\zeta}_i(t) + \frac{\Delta t \mathbf{F}_i(t)}{\gamma} \quad (2.30)$$

ou encore

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \boldsymbol{\zeta}_i(t) + \beta \Delta t D \mathbf{F}_i(t) \quad (2.31)$$

avec ζ_i , le déplacement aléatoire choisi à partir d'une distribution gaussienne de moyenne $\langle \zeta_i \rangle = 0$ et d'une variance $\langle \zeta_i \zeta_i \rangle = 2D\Delta t$, et $D = \frac{k_B T}{\gamma}$, le coefficient de diffusion des particules. A dilution infinie, ce coefficient

est donné par la relation d'Einstein. Cette approche est valide pour des fractions volumiques de moins de 10–20%. Au delà, il est nécessaire de prendre en compte plus finement les interactions hydrodynamiques.

Pour des systèmes assez concentrés ou lorsque Δt est important, il est possible que les particules se recouvrent à la fin d'un pas de temps. Ces événements sont gérés par la méthode proposée par Foss et Brady pour des sphères [35, 36]. Cette méthode consiste à déplacer les colloïdes le long de la ligne reliant leurs centres jusqu'à ce que le recouvrement soit supprimé. Bien qu'assez sommaire, cette approche permet de retrouver l'équation d'état de *Carnahan-Starling* pour des sphères dures avec une précision de quelques pourcents pourvu que le pas de temps ne soit pas trop grand.

3 VALIDATION DU CODE DE CALCUL REPOSANT SUR L'APPROCHE "POISSON-BOLTZMANN BROWNIAN DYNAMICS" (PB-BD)

Dans cette partie, nous présentons des tests de validation du code de calcul basé sur l'approche de dynamique Brownienne couplée à la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann pour le calcul des forces. Concernant la solution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée, les résultats obtenus seront comparés aux résultats analytiques déjà connus pour les plaques planes et les particules sphériques. Le calcul de la force électrostatique à partir du tenseur des contraintes sera comparé aux résultats de la littérature [2]. La validation des systèmes non-linéaires se fera en comparant les résultats de PB-BD à ceux de modèles linéaires classiques. Dans ces tests, il n'y a pas de particules mobiles. C'est la précision du solveur Poisson-Boltzmann qui est testée. Nous validerons également le calcul de la pression osmotique d'une suspension à partir de l'énergie libre de Helmholtz. Un dernier exemple montrera l'originalité de l'approche numérique à travers la simulation d'une configuration géométrique plus complexe.

3.1 POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE ENTRE DEUX SURFACES CHARGÉES PLANES

Soient deux plaques planes chargées et séparées par une distance h . La forme de la géométrie permet de résoudre analytiquement l'équation de Poisson-Boltzmann linéaire. Nous allons comparer ses solutions analytiques à celles données par le code de calcul PB-BD. Nous imposerons d'abord un potentiel de surface constant puis une densité de charge de surface constante.

3.1.1 POTENTIEL DE SURFACE IMPOSÉ

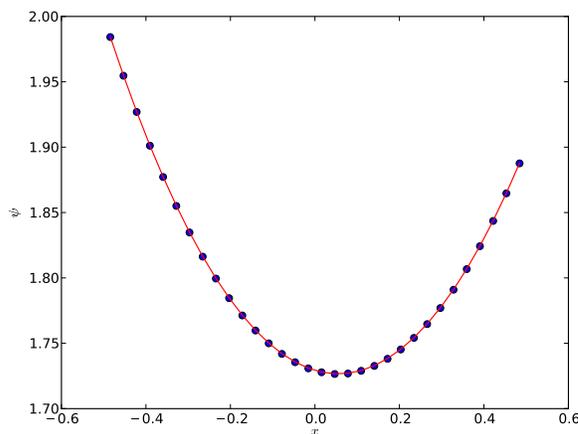
Lorsque le potentiel de surface est imposé et vaut ψ_s^{*-} pour l'une des plaques et ψ_s^{*+} pour l'autre, la solution théorique de l'équation de Poisson-Boltzmann est :

$$\psi^* = A \cosh x^* + B \sinh x^*, \quad (2.32)$$

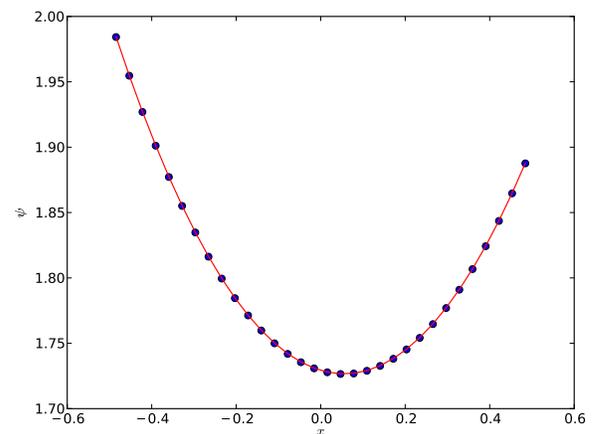
avec $A = \frac{1}{2} \frac{\psi_s^{*+} + \psi_s^{*-}}{\cosh(h^*/2)}$ et $B = \frac{1}{2} \frac{\psi_s^{*+} - \psi_s^{*-}}{\sinh(h^*/2)}$.

Sur les figures (2.8)(A), (B) et (C), le potentiel électrostatique est obtenu en imposant aux surfaces des plaques planes des potentiels sans dimension $\psi_s^{*-} = 2$ et $\psi_s^{*+} = 1.9$. Ces plaques sont distantes de $h^* = 1$. Les trois figures correspondent à une orientation des plans suivant chaque direction propre du maillage Cartésien. La méthode Level Set n'est pas active : les conditions aux limites sont imposées de manière classique à la frontière du domaine de calcul qui compte $32 \times 32 \times 32$ mailles. Les résultats théoriques correspondent aux lignes continues et les valeurs numériques sont représentés par les points. Dans les trois cas, les résultats théoriques et numériques sont en parfaite adéquation.

Sur la figure (2.8)(D) le potentiel de surface est identique sur les deux plaques planes. Celui-ci vaut $\psi_s^{*-} = \psi_s^{*+} = 1$. Les plans sont séparés d'une distance $h^* = 0.27$ et ont un vecteur normal suivant la direction $(1, 1, 1)$. Le maillage n'est donc pas aligné avec la géométrie et la méthode Level Set est employée. Dans le solvant, la solution théorique (en trait plein) est en excellent accord avec la solution numérique (symboles). Les points qui ne sont pas sur la courbe en trait plein correspondent au domaine solide dans lequel l'équation de Laplace est résolue. Ce dernier exemple permet de valider la méthode Level-set/Ghost Fluid pour la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée couplée à des conditions de potentiel de surface imposé.



(A) Vecteur normal suivant x



(B) Vecteur normal suivant y

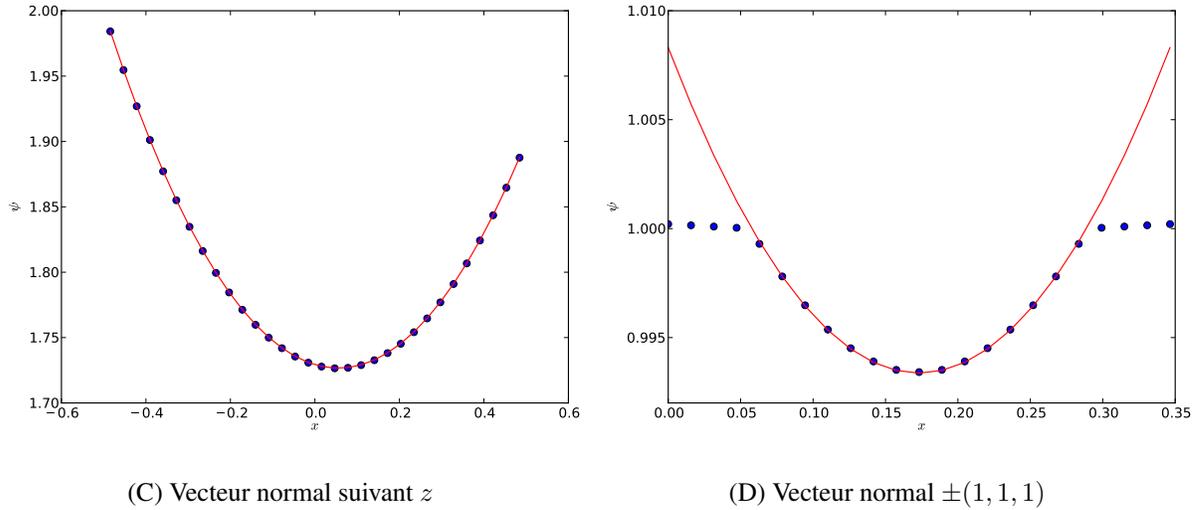


FIGURE 2.8: Évolution du potentiel électrostatique ψ^* entre deux plaques en fonction de la position x . La solution théorique dans le solvant est représentée par la ligne continue et les points correspondent à la solution numérique.

3.1.2 DENSITÉ DE CHARGE DE SURFACE IMPOSÉE

Si la densité de charge de surface est imposée à la surface des deux plaques (σ^{*+} à droite et σ^{*-} à gauche), la solution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée est :

$$\psi^* = A \cosh x^* + B \sinh x^*, \quad (2.33)$$

avec $A = \frac{1}{2} \frac{\sigma^{*+} + \sigma^{*-}}{\cosh(h^*/2)}$ et $B = \frac{1}{2} \frac{\sigma^{*+} - \sigma^{*-}}{\sinh(h^*/2)}$.

Sur les figures (2.9)(A), (B) et (C) sont représentés les différentes solutions de l'équation de Poisson-Boltzmann entre deux plaques séparées par une distance $h^* = 1$. En (A), la densité de charge de surface sans dimension est égale à 2 sur la surface située à gauche et à 1 sur celle de droite. En (B), cette densité de charge de surface est égale à 1 sur la plaque située à gauche et vaut 2 sur celle de droite. En (C), la densité de charge de surface est de 3 à gauche et 2 à droite. Le maillage compte une fois encore $32 \times 32 \times 32$ mailles et les plans chargés correspondent aux frontières du domaine de calcul. La méthode Level Set n'est donc pas employée. Nous observons que les résultats numériques et analytiques sont virtuellement identiques.

Sur la figure (2.9)(D), la densité de charge de surface est la même sur les deux surfaces. Nous avons $\sigma^{*-} = \sigma^{*+} = 1$. Ces surfaces sont séparées par une distance $h^* = 0.4$. Les plans sont alignés sur une direction du maillage mais leur position ne correspond pas à des noeuds du maillage donc la méthode Level Set est mise en oeuvre. Le maillage compte $64 \times 64 \times 64$ noeuds. La comparaison de la solution numérique avec la solution analytique dans

le solvant (trait continu) montre un excellent accord. Dans la partie solide la résolution de l'équation de Laplace conduit à une solution constante comme attendu. Ce test démontre la validité de la méthode Levet-Set pour la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée couplée à une condition de charge imposée.

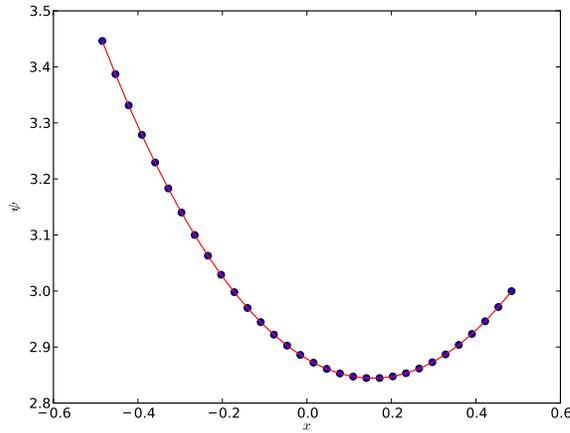
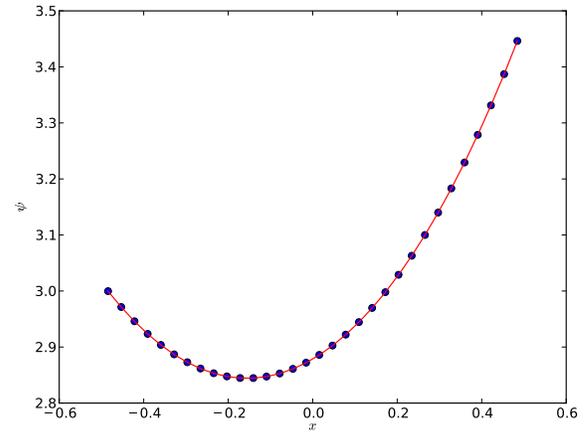
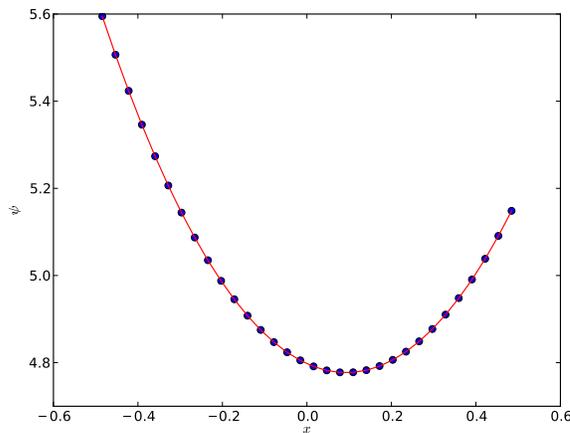
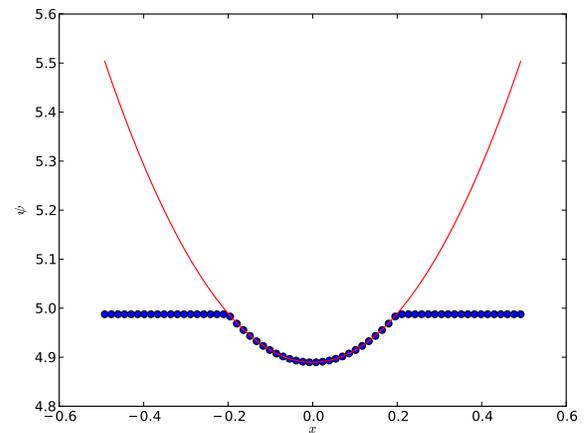
(A) Vecteur normal suivant x (B) Vecteur normal suivant y (C) Vecteur normal suivant z (D) Vecteur normal $\pm(1, 0, 0)$

FIGURE 2.9: Évolution du potentiel électrostatique ψ^* entre deux plaques en fonction de la position x^* . La solution théorique dans le solvant est représentée en ligne continue et les points sont les résultats numériques.

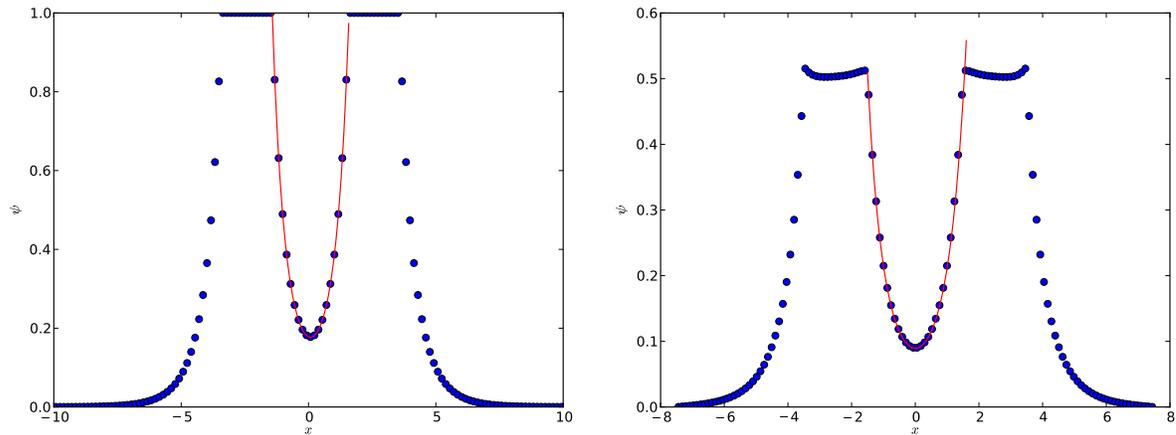


FIGURE 2.10: Évolution du potentiel électrostatique ψ^* autour de deux particules sphériques pour deux types de conditions limites : (A) Potentiel de surface imposé et (B) densité de charge de surface imposée. Les lignes continues correspondent aux résultats de la solution théorique et les points représentent la solution numérique.

3.2 POTENTIEL ÉLECTROSTATIQUE ENTRE DEUX SPHÈRES CHARGÉES

Nous résolvons numériquement l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée autour de particules chargées de forme sphérique. La validation des résultats numériques est possible en les comparant à la solution analytique obtenue par Carnie & Chan sous la forme d'un développement en harmoniques sphériques [2].

Sur la figure (2.10)(A), la condition limite à la surface des particules est de type Dirichlet. La valeur du potentiel électrostatique à leur surface est 1. Sur la figure (2.10)(B), la condition limite à la surface des particules est de type charge imposée. La valeur de la densité de charge de surface est 1. Nous remarquons que les résultats analytiques (lignes continues) calculés avec les expressions de Carnie et Chan [2] et tracés entre les particules sont identiques aux résultats numériques (points). Dans cette configuration, le code de calcul détermine l'évolution du potentiel électrostatique tout autour des deux particules chargées mais aussi dans la partie solide.

3.3 FORCE D'INTERACTIONS ENTRE DEUX SPHÈRES

La précision du calcul numérique de la force électrostatique est testée en la comparant avec les résultats de Carnie & Chan [2]. La force est calculée pour deux particules sphériques séparées par une distance sans dimension κh . Sur la figure (2.11)(A), les résultats sont obtenus en imposant un potentiel électrostatique à la surface de deux sphères de rayon sans dimension κa . Sur la figure (2.11)(B), nous avons la densité de charge de surface qui est imposée à la surface des deux particules. F_D représente la force électrostatique calculée à partir de l'approximation de Derjaguin linéarisée (Hogg-Healy-Fuerstenau) et F est celle calculée à partir de la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée, avec la méthode Level Set. Nous observons que ces différents résultats sont en excellent accord avec ceux de Carnie & Chan pour les différentes valeurs du rayon des particules sans dimensions testées ($\kappa a = 0.5, 1, 2, 5$).

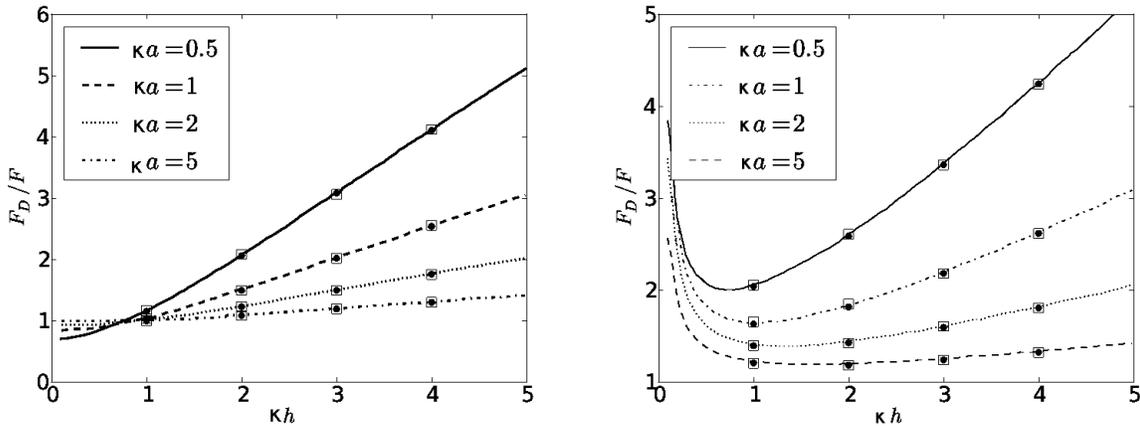


FIGURE 2.11: Rapport de la force calculée avec l'approximation de Hogg-Healy-Fuerstenau (F_D) sur celle calculée à partir de la solution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée (F), en fonction de la distance de séparation κh pour deux types de condition limite : (A) Potentiel de surface imposé et (B) Densité de charge de surface imposée. Les résultats numériques obtenus avec la méthode Level Set sont représentés par les symboles carrés. Les cercles correspondent aux valeurs obtenues à partir de notre implémentation de la solution de Carnie & Chan [2]. Les lignes continues sont scannées à partir de l'article de Carnie & Chan.

Sur la figure (2.12), l'erreur relative entre la force issue de la résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéaire avec la méthode Level Set et le modèle de Hogg-Healy-Fuerstenau est reportée. La même comparaison a été effectuée par Carnie et al. [3] avec une méthode numérique basée sur un maillage conforme et système de coordonnées curvilignes. Le rayon des particules est fixé à $\kappa a = 5$. Le potentiel de surface ψ_s^* est imposé à trois différentes valeurs. La comparaison de ces résultats permet de constater l'excellent accord entre les forces calculées par Level Set et celles calculées de manière plus classique par Carnie et al., et ceci dans le cadre d'une résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéaire.

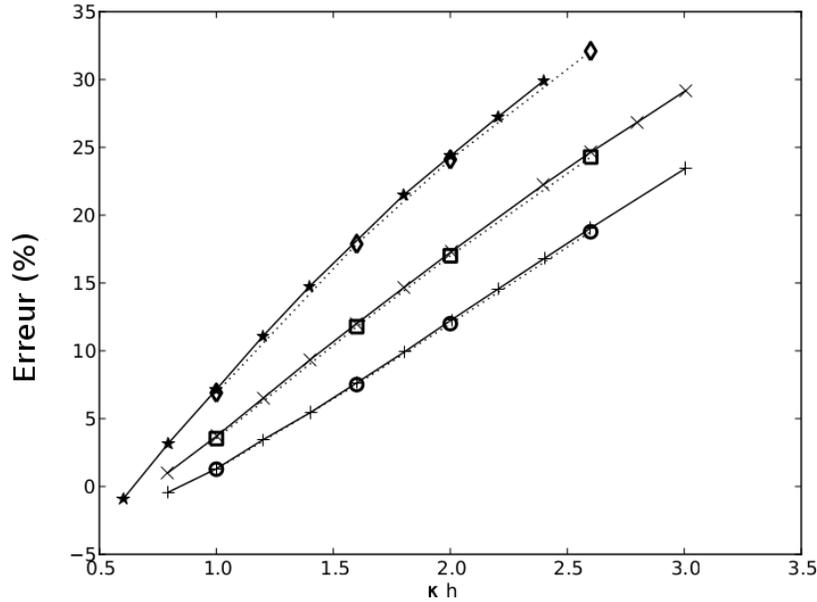


FIGURE 2.12: Erreur relative entre la force issue de la résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann et le modèle de Hogg-Healy-Fuerstenau. +, x et * : résultats numériques de Carnie et al. [3] pour $\psi_s^* = 1, 1.5$ et 2 respectivement. o, \square et \diamond : résultats numériques de ce travail pour $\psi_s^* = 1, 1.5$ et 2 respectivement.

3.4 FORCE EXERCÉE PAR UN PORE CHARGÉ SUR UNE SPHÈRE CHARGÉE

Cet exemple illustre la capacité du code de calcul Level Set à estimer numériquement la force électrostatique sur des systèmes de géométrie plus complexe. Ici, nous simulons un colloïde sphérique s'approchant d'un pore cylindrique. Les résultats de la figure (2.13) sont obtenus pour une particule de rayon κa égal à 1, le rapport entre a et la taille du pore est de 0.8. L représente la distance minimale entre la surface de la sphère et la surface du pore. Sur cette figure est représentée l'évolution de la force électrostatique exercée sur la particule en fonction de L . Les courbes supérieures correspondent au cas où $\psi_s^* = 4$, les courbes inférieures au cas où $\psi_s^* = 1$ et celles intermédiaires au cas où $\psi_s^* = 2$. Les points noirs sont les résultats de Bowen et Sharif [37] obtenus grâce à une méthode des éléments finis. Les étoiles correspondent aux résultats obtenus avec la méthode Level Set pour un domaine de calcul comptant 252^3 mailles et les cercles ouverts sont obtenus pour un domaine comptant 504^3 mailles. Nos résultats et ceux tirés de la littérature sont en bon accord pour toutes les valeurs du potentiel de surface testées.

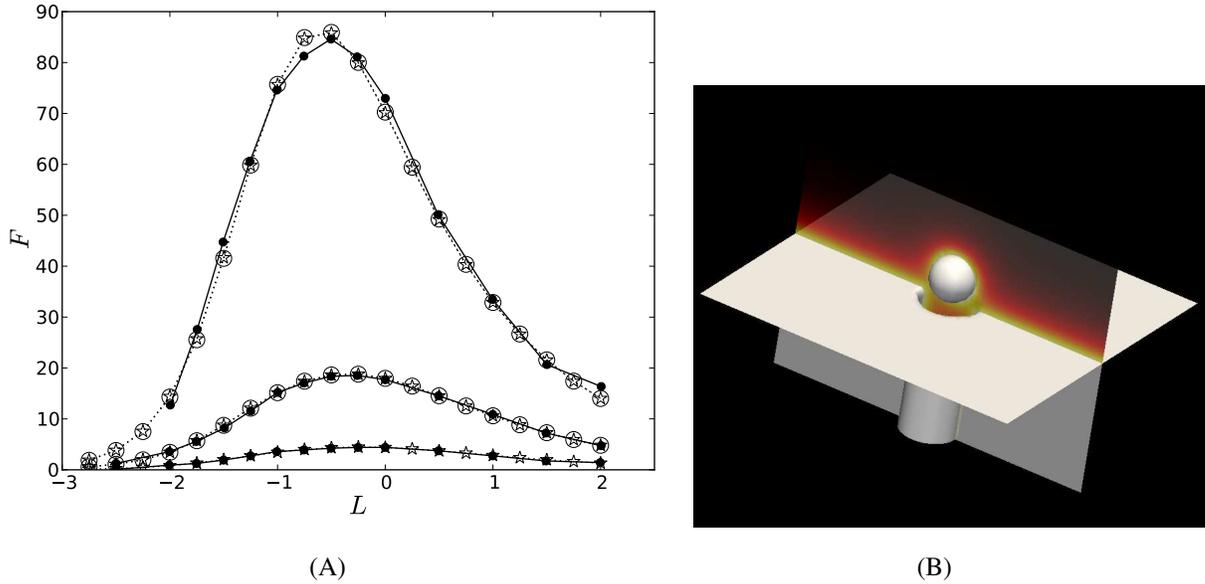


FIGURE 2.13: (A) Force exercée sur une sphère s'approchant d'un pore cylindrique. (B) Illustration d'une particule sphérique chargée s'approchant d'un pore cylindrique. Le champ de couleurs montre qualitativement les variations du potentiel électrostatique au voisinage de la sphère et du pore.

4 CONCLUSION

Ce chapitre est une présentation des différentes méthodes numériques que nous utiliserons pour estimer l'équation d'état de dispersions colloïdales dans la suite de ce travail.

Dans le cas du modèle des cellules, les schémas de discrétisation de l'équation de Poisson-Boltzmann en coordonnées sphériques ont été détaillés. Dans ce modèle simplifié, la pression osmotique est estimée de façon très simple puisqu'elle est donnée par la quantité d'ions à la frontière de la cellule de Wigner-Seitz. Il suffit donc de connaître le potentiel électrostatique à cet endroit.

Le modèle des cellules a également été adapté pour des systèmes poly-disperses mais est plus onéreux dans cette configuration. Par exemple dans le cas d'un modèle bi-disperse, cela correspond au couplage de deux modèles de cellule mono-disperses. Il faut ajouter aussi le fait que la convergence de la méthode numérique peut être difficile.

La méthode de résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéaire dans une approche à N corps peut prédire la pression osmotique d'une dispersion colloïdale de particules non-sphériques. La comparaison des résultats obtenus grâce à la méthode Level Set avec ceux trouvés à partir de la théorie pour des géométries simples (plans, sphères) a toujours révélé un bon accord. Lorsque les systèmes sont de plus en plus complexes (sphère et

pore par exemple), les résultats obtenus grâce à cette approche restent aussi précis. Grâce à la méthode Level-Set, il est donc possible de déterminer l'équation d'état d'une dispersion colloïdale sans que la forme géométrique des objets chargés soit problématique. D'autre part, rappelons que des potentiels de surface élevés peuvent être utilisés puisque le potentiel électrostatique peut être obtenu comme solution de l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéaire.

3

CHOIX D'UN MODÈLE DE CALCUL DE LA PRESSION OSMOTIQUE D'UNE DISPERSION COLLOÏDALE

Dans le contexte de recherche en ingénierie qui nous concerne, particulièrement dans le procédé de séchage de films colloïdaux ou encore de filtration membranaire, nous avons besoin d'estimer l'équation d'état reliant la pression osmotique à la fraction volumique. Dans la littérature, il existe plusieurs approches avec différents degrés de difficulté permettant d'estimer la pression osmotique. Selon les hypothèses qui sont faites sur la physique du problème étudié, il est possible d'obtenir cette quantité en quelques secondes ou après plusieurs milliers d'heures de calcul numérique. Comme toujours, les modèles les plus rapides sont construits avec des hypothèses sur la physique, contrairement aux méthodes précises qui demandent plus de ressources numériques. Cependant, pour une utilisation routinière, la prédiction d'une équation d'état doit se faire avec peu de ressources numériques et une bonne précision. Une première approche consiste à représenter les espèces ioniques et les colloïdes. Le solvant y est considéré comme un milieu continu avec des propriétés diélectriques uniformes. C'est le modèle primitif [13], [38], [16]. Une autre approche existe et dans cette dernière, le solvant est toujours considéré comme un milieu continu, mais les ions sont supposés ponctuels, n'interagissent pas entre eux et sont représentés par leur densité [5]. C'est la théorie de Poisson-Boltzmann détaillée dans le chapitre (1). Pour respecter la validité de l'équation de Poisson-Boltzmann, le paramètre de couplage Ξ doit être inférieur à 1 [13], ce qui est généralement le cas pour des espèces ioniques monovalentes.

Dans les simulations que nous allons réaliser, cette dernière approche est celle que nous avons choisie. Ce choix se justifie par le fait que la quantité d'ions dans nos dispersions colloïdales est susceptible d'être large. D'un

point de vue numérique, cela demande moins de ressources que le modèle primitif. Nous disposerons de deux méthodes de simulation. L'une qui calcule la pression osmotique en résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann combinée à la Dynamique Brownienne (PB-BD) et l'autre qui est un modèle réduisant l'approche à N corps par un problème à un seul corps. Ce dernier appelé modèle des cellules ou modèle des cellules (CM) est présenté dans les deux chapitres précédents. Son avantage repose sur sa simplicité, sa rapidité et sa précision lorsque les dispersions sont concentrées ou avec une faible force ionique.

Dans un premier temps, en comparant la pression osmotique obtenue par résolution d'une équation de Poisson-Boltzmann (PB) non-linéaire $\Pi_{\text{PB-BD}}$ et celle dans le régime linéaire $\Pi_{\text{LPB-BD}}$, nous illustrerons le fait qu'il est possible d'utiliser des modèles basés sur la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée pour estimer de façon précise la pression osmotique. Néanmoins, cette hypothèse n'est pas toujours valide. C'est pourquoi nous définirons un critère de validité de cette hypothèse de linéarisation. Celui-ci dépendra de paramètres accessibles comme la taille des particules, la longueur de Debye, la fraction volumique et la charge des colloïdes.

Dans un deuxième temps, en comparant $\Pi_{\text{PB-BD}}$ et Π_{CM} , il sera possible de définir dans quelles conditions le modèle des cellules est capable d'estimer de façon précise la pression osmotique [4], [5]. Un domaine de validité du modèle des cellules basé sur la charge des particules, la fraction volumique, la longueur de Debye et la taille des particules sera établi.

1 DOMAINE DE VALIDITÉ DE L'HYPOTHÈSE DE LINÉARISATION DE L'ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN

Connaître les conditions dans lesquelles l'équation de Poisson-Boltzmann Linéarisée (LPB) est valide est un atout considérable. En effet, étant linéaire, il sera possible d'utiliser la théorie DLVO décrite d'abord par Derjaguin et Landau en 1941 [39] puis par Verwey et Overbeek en 1948 [40]. La conséquence directe de cette hypothèse est l'optimisation du temps de calcul de la pression osmotique d'une dispersion colloïdale. Nous allons d'abord illustrer le fait que l'hypothèse de linéarisation peut ne pas être valide. Pour cela, nous confronterons les résultats de $\Pi_{\text{PB-BD}}$ avec ceux de $\Pi_{\text{LPB-BD}}$ dans des conditions de force ionique différentes. Ensuite, nous définirons un critère de validité de l'hypothèse de linéarisation. Nous précisons au préalable que la linéarisation se fait autour de la valeur du potentiel électrostatique dans le réservoir, même si ce n'est pas le seul point de référence possible. Le choix le plus approprié serait le potentiel moyen de la suspension colloïdale, spécialement lorsque la fraction volumique est élevée et la force ionique faible [25], [4]. Dans nos simulations, pour des raisons numériques nous choisissons cependant de linéariser autour de la valeur traditionnelle qui est $\psi^* = 0$.

1.1 EFFET DE LA LINÉARISATION DE L'ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN DANS LE CALCUL DE LA PRESSION OSMOTIQUE

Le système colloïdal étudié est composé de particules sphériques de rayon $7.5nm$ contenues dans un électrolyte 1 : 1. La densité de charge de surface σ , fixe dans ces simulations, vaut $0.0366e/nm^2$. Le paramètre $\Xi \approx 0.12$ correspond à un couplage électrostatique faible ; le modèle de Poisson-Boltzmann est valide.

La figure (3.1) représente la pression osmotique Π en fonction de la fraction volumique ϕ . Les traits pleins représentent la pression osmotique calculée par dynamique brownienne lorsque l'équation de Poisson-Boltzmann est non linéaire (Π_{PB-BD}). Les pointillés représentent la pression osmotique obtenue à partir de l'équation de PB linéarisée (Π_{LPB-BD}). Nous remarquons que pour κa égal à 2 (figure (3.1)(B)) et κa égal à 4 (figure (3.1)(C)), les pressions osmotiques sont très proches. En revanche, pour κa égal à 1 (figure (3.1)(A)), les modèles linéaire et non linéaire donnent des pressions osmotiques différentes. La différence entre les pressions données par PB-BD et LPB-BD confirme le fait que l'hypothèse de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann joue un rôle important dans le calcul de la pression osmotique, et ce même pour des charges aussi faibles que $Zl_B/a = 2.48$ (il est parfois mentionné que la renormalisation de charge n'est pas nécessaire pour $Zl_B/a < 10$). Il faut remarquer que si la valeur de la charge $\frac{Zl_B}{a}$ est fixée quand la force ionique est modifiée, la densité de charge de surface sans dimension σ^* varie. En effet, lorsque la force ionique vaut $1.558mM$, la densité de charge de surface sans dimension est égale à 2.52. Quand I vaut $6.439mM$ et $25.758mM$, la densité de charge de surface sans dimension vaut respectivement 1.25 et 0.62. Nous allons par la suite voir l'influence de la variation de σ^* sur le potentiel électrostatique à la surface de la particule, à Zl_B/a fixé.

En normant les longueurs par κ^{-1} , l'équation de Poisson-Boltzmann et la condition de charge imposée s'écrivent de la manière suivante (en négligeant le champ électrique dans la phase solide) :

$$\begin{cases} \Delta^* \psi^* = & \sinh \psi^* \\ \nabla^* \psi^* = & -\sigma^* \sim -\frac{1}{\sqrt{n^\infty}} \end{cases}$$

Modifier la force ionique consiste à faire varier la concentration en sel dans le réservoir par l'intermédiaire de n^∞ . Nous remarquons qu'en augmentant la force ionique, la condition de charge imposée conduit à de faibles gradients aux interfaces, et donc de faibles potentiels à la surface des particules vu le caractère elliptique de l'équation de PB, ce qui tend à rendre la linéarisation possible.

Si nous normalisons par le rayon des colloïdes a au lieu de la longueur de Debye, contrairement au cas précédent, il est moins évident de voir l'effet du changement de la force ionique car la charge sans dimension n'est plus σ^* mais $\frac{Zl_B}{a}$ comme l'illustre le système d'équations correspondant :

$$\begin{cases} \Delta^* \psi^* = & (\kappa a)^2 \sinh \psi^* \\ \nabla^* \psi^* = & -\frac{Zl_B}{a} \end{cases}$$

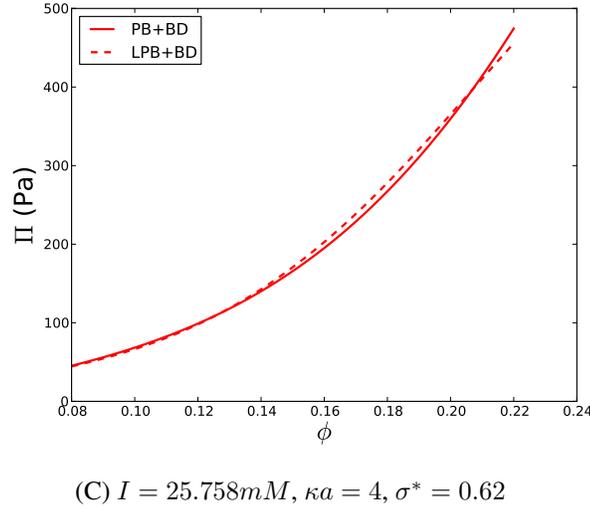
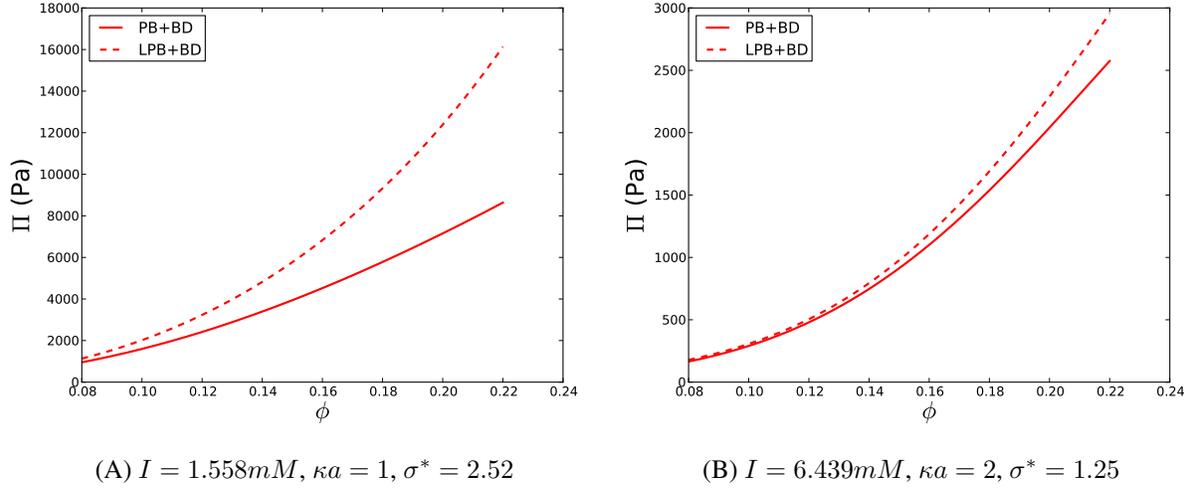


FIGURE 3.1: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique. Les lignes continues représentent les résultats donnés par PB-BD et les pointillés par PB-BD linéarisé. La valeur de la charge sans dimension $\frac{Zl_B}{a} = 2.48$ est identique quelle que soit la valeur de la force ionique.

Dans ce deuxième système d'équations, l'effet de l'augmentation de la force ionique sur le potentiel électrostatique se manifeste directement sur l'équation de Poisson-Boltzmann alors que la condition à la limite n'est pas perturbée.

Ainsi, bien que les deux normalisations soient équivalentes, nous voyons que la première est plus adaptée pour décrire qualitativement l'influence de la concentration en sel sur le champ de potentiel.

Après avoir illustré le fait que l'hypothèse de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann n'est pas toujours pertinente, il est nécessaire de connaître son domaine de validité avant d'envisager son utilisation pour calculer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale. Cette question est abordée dans la section suivante.

1.2 CRITÈRE DE VALIDITÉ DE L'HYPOTHÈSE DE LINÉARISATION DE L'ÉQUATION DE POISSON-BOLTZMANN

Sachant que l'hypothèse de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann n'est pas toujours valide, nous allons établir un critère de validité permettant de savoir dans quelles conditions il est possible d'utiliser les modèles linéarisés. En effet, nous savons que pour linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann, le potentiel électrostatique ψ^* doit être faible partout. Comme la valeur de ψ^* est maximale à la surface des particules chargées, alors il suffit d'avoir un potentiel de surface ψ_s^* faible pour vérifier la condition de la linéarisation. Pour une particule chargée, isolée, de forme sphérique et de rayon a , le potentiel de surface sans dimension en utilisant l'équation de Poisson-Boltzmann linéaire s'écrit :

$$\psi_{s,\text{iso}}^* = \frac{\sigma^* \kappa a}{\kappa a + 1} \quad (3.1)$$

L'équation suivante proposée par Ohshima et al. [8] relie la densité de charge de surface sans dimension au potentiel de surface sans dimension et à κa :

$$\sigma^* = 2 \sinh\left(\frac{\psi_s^*}{2}\right) \left[1 + \frac{2}{\kappa a \cosh^2\left(\frac{\psi_s^*}{4}\right)} + \frac{8 \log\left(\cosh\left(\frac{\psi_s^*}{4}\right)\right)}{(\kappa a)^2 \sinh^2\left(\frac{\psi_s^*}{2}\right)} \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

Pour un σ^* donné, le potentiel de surface sans dimension ψ_s^* est obtenu en résolvant numériquement l'équation (3.2) qui est un développement d'ordre 2 en $(\kappa a)^{-1}$. Les valeurs obtenues sont précises pour une large gamme de valeurs de κa et du potentiel de surface. Cette deuxième expression du potentiel est écrite dans le régime non-linéaire.

Nous voulons établir un domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann. Nous allons faire varier les deux paramètres sans dimension κa et σ^* puis calculer le potentiel de surface d'une sphère isolée et comparer sa valeur à celle obtenue pour une dispersion grâce à l'approche PB-BD. Le choix de PB-BD comme référence présente un avantage d'un point de vue de la modélisation physique considérable : les variations locales du potentiel électrostatique à la surface des particules de la dispersion sont calculées numériquement. Le modèle des cellules prend seulement en compte l'effet moyen de la fraction volumique dans le calcul du potentiel à la surface. Les valeurs du potentiel de surface obtenues pour une fraction volumique de 22% sont présentés dans le tableau (3.1). La valeur du potentiel de surface $\psi_{s,\text{PB-BD, moyen}}^*$ correspond à une valeur moyenne du po-

Paramètres ($\kappa a, \sigma^*$)	(1, 2.52)	(2, 1.26)	(4, 0.63)
$\psi_{s,\text{PB-BD, moyen}}^*$	~ 2	~ 1	~ 0.5
$\psi_{s,\text{PB-BD, maximum}}^*$	3.57	2.14	0.95
$\psi_{s,\text{iso}}^*$, équation (3.1)	1.26	0.84	0.50
$\psi_{s,\text{iso}}^*$, équation (3.2)	1.23	0.83	0.50
$\psi_{s,\text{corrigé}}^*$, équation (3.3)	2.63	1.0	0.51

TABLE 3.1: Différentes valeurs du potentiel de surface calculé pour un colloïde isolé $\psi_{s,\text{iso}}^*$ tirée de l'équation (3.1) et de l'équation (3.2) [8], calculé avec PB-BD où $\psi_{s,\text{PB-BD, moyen}}^*$ est le potentiel de surface moyen dans la dispersion et $\psi_{s,\text{PB-BD, maximum}}^*$ est la valeur maximale du potentiel de surface dans la dispersion colloïdale. Ces résultats sont obtenus pour une fraction volumique de 22%.

tentiel de surface de toutes les particules formant la dispersion colloïdale dans l'approche PB-BD. Cette valeur moyenne est dépendante de la fraction volumique de la dispersion colloïdale. La valeur du potentiel de surface $\psi_{s,\text{PB-BD, maximum}}^*$ correspond à la valeur maximale atteinte à des endroits très rares où certains colloïdes sont momentanément très proches en raison du mouvement brownien. $\psi_{s,\text{corrigé}}^*$ est une expression corrigée du potentiel de surface d'une sphère isolée qui prend en compte l'effet de la fraction volumique. Nous reviendrons sur la correction de ce potentiel de surface sans dimension ultérieurement.

Pour κa égal à 4, toutes les valeurs du potentiel de surface sont similaires quelle que soit la formule utilisée. Lorsque κa vaut 2 et 1, les valeurs du potentiel de surface pour une sphère isolée sont différentes de celles du code de dynamique brownienne. Nous remarquons alors que les valeurs du potentiel de surface d'une sphère isolée divergent de celles données par PB-BD lorsque κa est faible ou lorsque σ^* est élevé. Comme mentionné plus haut, cela s'explique en partie par le fait que la condition de charge imposée à la surface des particules engendre des potentiels de surface faibles à force ionique élevée.

Nous remarquons que les différentes expressions analytiques du potentiel de surface pour une sphère isolée données par les équations (3.1) et (3.2), ne prennent pas en compte l'effet de la fraction volumique. Grâce à la solution analytique du modèle des cellules linéarisé, il est possible de donner une expression corrigée du potentiel de surface pour des dispersions colloïdales concentrées :

$$\psi_{s,\text{corrigé}}^* = \frac{\sigma^* \kappa a}{\kappa a + 1} \left[1 + \underbrace{\left(\frac{2\kappa a}{1 + \kappa a} \right) \left(\frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2 e^{2\kappa a (\phi^{-1/3} - 1)}} \right)}_{R_\phi} \right], \quad (3.3)$$

avec $\alpha_1 = (1 - \kappa a)/(1 + \kappa a)$ et $\alpha_2 = (\kappa a \phi^{-1/3} - 1)/(\kappa a \phi^{-1/3} + 1)$. Le terme R_ϕ représente la partie de l'expression analytique du potentiel de surface qui permet d'intégrer l'effet de la fraction volumique, lorsque le potentiel électrostatique est faible.

En utilisant désormais l'équation (3.3) et pour les même valeurs de κa et σ^* , nous remarquons sur le tableau (3.1) une amélioration de la valeur du potentiel de surface à $\kappa a = 2$. L'erreur d'environ 15% commise par les expressions du potentiel de surface d'une sphère isolée n'y est plus. Par contre à $\kappa a = 1$, la valeur du potentiel de surface corrigé $\psi_{s,\text{corrigé}}^*$ n'est toujours pas bonne et cela est normal. Si nous regardons la valeur de $\psi_{s,\text{PB-BD},\text{moyen}}^*$, nous observons qu'elle est supérieure à 1. Dans ce cas, la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann n'est pas possible et l'équation (3.3) ne s'applique pas.

Si nous observons bien le tableau (3.1) et la figure (3.1), à $\kappa a = 2$ il est possible de linéariser alors que le potentiel de surface adimensionné peut localement atteindre des valeurs de 2.14. Même si ces valeurs sont supérieures à 1, il semble que ce soit plutôt la valeur moyenne du potentiel de surface qui compte pour le critère de linéarisation, dans le cadre du calcul de la pression osmotique, et pas tellement la valeur maximale locale du potentiel de surface. Cette observation nous encourage à utiliser la relation (3.3) pour établir une méthode permettant de déterminer si l'équation de Poisson-Boltzmann peut être linéarisée pour un jeu de paramètres physico-chimiques donnés.

Pour pouvoir linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann, il faut avoir un potentiel de surface sans dimension $\psi_s^* < 1$. Si nous travaillons à densité de charge de surface imposée, trouver un domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation consiste à chercher une valeur de la fraction volumique ϕ en dessous de laquelle la linéarisation est toujours possible. Pour la déterminer, nous commencerons par vérifier si lorsque la suspension est infiniment diluée ($\phi \rightarrow 0$), le potentiel de surface calculé avec l'équation (3.1) est inférieur à 1. Ensuite nous faisons varier la fraction volumique jusqu'à atteindre une valeur critique qui correspond à la valeur 1 du potentiel de surface corrigé $\psi_{s,\text{corrigé}}^*$. La zone où le potentiel de surface est inférieur à 1 constituera le domaine où il sera possible de linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann.

La figure (3.2) montre l'évolution du potentiel de surface en fonction de la fraction volumique ϕ . La zone grisée est délimitée par le potentiel de surface limite ($\psi_s^* = 1$); celui-ci est représenté par la courbe horizontale en traits pleins. La droite verticale en pointillés correspond à $\phi = 0.22$, la valeur de la fraction volumique pour laquelle sont obtenus les résultats du tableau (3.1).

Nous remarquons que le point d'intersection de la droite verticale avec la courbe pour $\kappa a = 4$ (cercles) se situe dans la zone grisée. Les résultats des simulations confirment bien le fait que la linéarisation est possible dans ce cas puisque $\Pi_{\text{PB-BD}}$ et $\Pi_{\text{LPB-BD}}$ sont similaires sur la figure (3.1)(A). Le point d'intersection de la droite verticale avec la courbe pour $\kappa a = 2$ (triangles) se situe à la limite de la zone grisée. C'est pourquoi en comparant $\Pi_{\text{PB-BD}}$ et $\Pi_{\text{LPB-BD}}$ dans la figure (3.1)(B), nous avons un léger écart entre les deux pressions. Enfin, comme nous nous y attendions, le point d'intersection entre la droite verticale et la courbe $\kappa a = 1$ (étoiles) est très loin de la zone grisée. Cela confirme le fait que la linéarisation n'est pas possible dans cette dernière configuration. Les résultats de $\Pi_{\text{PB-BD}}$ et $\Pi_{\text{LPB-BD}}$ sont en effets différents sur la figure (3.1)(C) pour $\phi = 0.22$.

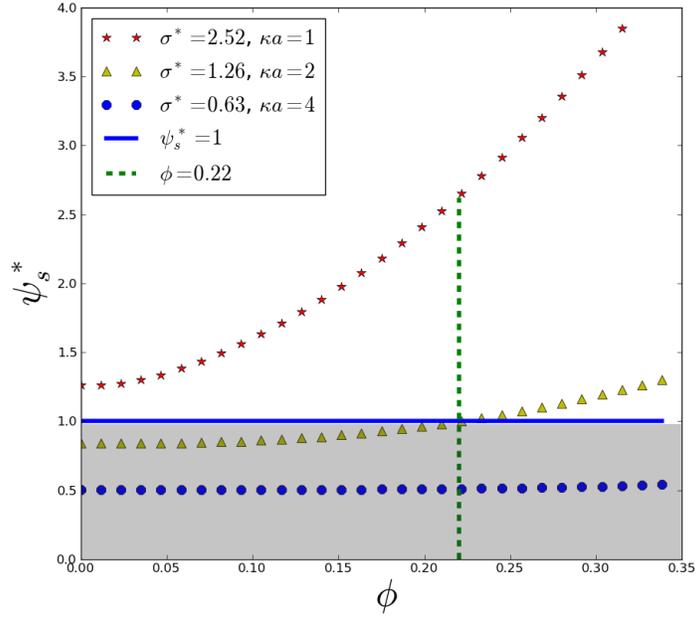


FIGURE 3.2: Potentiel de surface sans dimension obtenu à partir du modèle des cellules linéarisé (3.3), en fonction de la fraction volumique. La zone grisée où le potentiel de surface est inférieur à 1 est la zone où la linéarisation est toujours possible, et où les courbes tracées sont donc correctes. L'évolution des courbes en dehors de la zone grisée n'est a priori pas physique. La droite verticale est tracée à $\phi = 0.22$ et ses points d'intersection avec les autres courbes (étoiles, triangles et cercles) montrent si les couples $(\kappa a, \sigma^*)$ choisis sont situés dans le domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation ou pas.

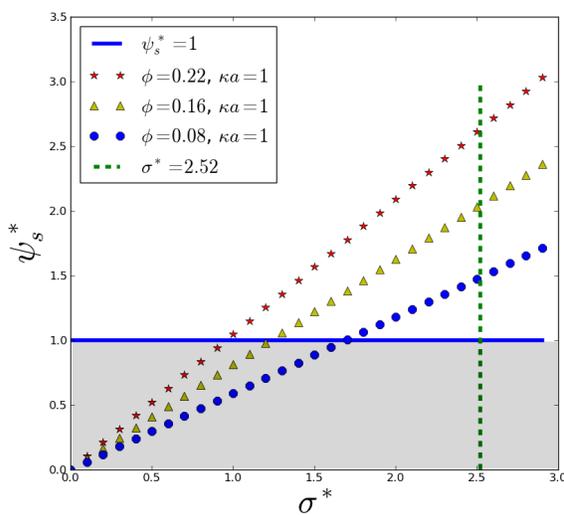
Si nous travaillons à fraction volumique constante, trouver le domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation consiste à chercher la valeur de la densité de charge de surface en dessous de laquelle il sera toujours possible de linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann. Pour déterminer cette valeur critique, nous savons que la linéarisation est possible lorsque les particules sont faiblement chargées ($\sigma^* \rightarrow 0$), puis la valeur de la charge est augmentée progressivement jusqu'à atteindre la densité de charge de surface critique en utilisant la relation (3.3). Celle-ci correspond à la valeur 1 du potentiel de surface sans dimension ψ_s^* . La zone où la linéarisation sera toujours possible est celle où le potentiel de surface sans dimension est inférieur à 1. La figure (3.3) représente le potentiel de surface ψ_s^* en fonction de σ^* . Nous allons vérifier si les résultats de cette figure sont en adéquation avec ceux obtenus auparavant dans la section (1) de ce chapitre, c'est-à-dire lorsque nous comparions $\Pi_{\text{LPB-BD}}$ et $\Pi_{\text{PB-BD}}$.

Sur la figure (3.3)(A), κa est égal à 1. Les potentiels de surface obtenus à l'aide de la relation (3.3) sont tracés pour trois valeurs de fraction volumique (les plus faible/forte simulées avec l'approche PB-BD ainsi qu'une valeur

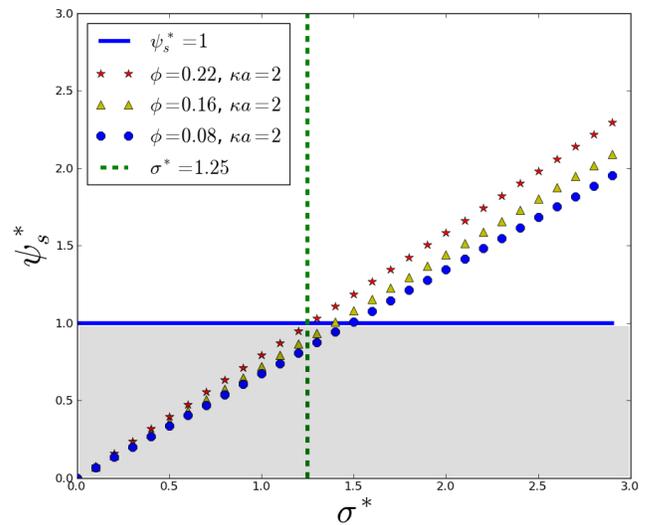
intermédiaire). Les points de rencontre des courbes obtenues pour les trois fractions volumiques (étoiles, triangles, cercles) et la droite verticale ($\sigma^* = 2.52$) (densité de charge utilisée dans le tableau (3.1) pour $\kappa a = 1$) ne sont pas situés dans la zone grisée. Cela confirme le fait que, dans ces conditions, la linéarisation n'est pas possible. C'est pourquoi $\Pi_{\text{LPB-BD}}$ et $\Pi_{\text{PB-BD}}$ sont différents sur la figure (3.1)(A).

Sur la figure (3.3)(B), κa est égal à 2. Les points d'intersection des courbes (étoiles, triangles, cercles) et la droite verticale ($\sigma^* = 1.25$) sont proches de la limite du domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation. Cela explique le fait que sur la figure (3.1)(B), $\Pi_{\text{LPB-BD}}$ et $\Pi_{\text{PB-BD}}$ soient légèrement différentes. Nous voyons aussi que le cas à $\phi = 22\%$ est le plus proche du critère $\psi_s^* < 1$. En effet, dans tous les cas ($\kappa a = 1$, $\kappa a = 2$ ou $\kappa a = 4$), la valeur de ψ_s^* augmente avec la fraction volumique. C'est pour cette raison que les pressions diffèrent de plus en plus quand la fraction volumique augmente sur la figure (3.1).

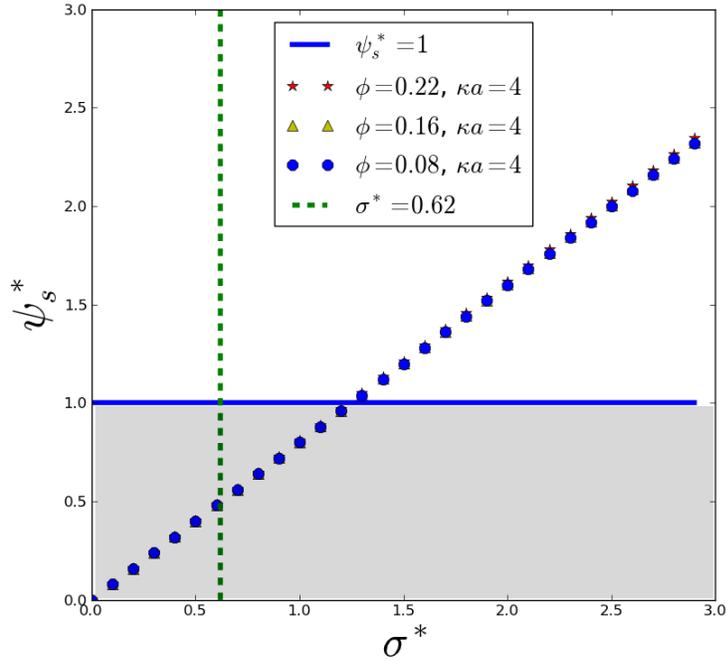
Sur la figure (3.3)(C), κa vaut 4. Les points d'intersection des courbes (étoiles, triangles, cercles) et la droite verticale ($\sigma^* = 0.62$) sont largement situés dans la zone grisée confirmant donc la validité de l'hypothèse de linéarisation. Sur la figure (3.1)(C), $\Pi_{\text{LPB-BD}}$ et $\Pi_{\text{PB-BD}}$ sont en effet en excellent accord.



(A)



(B)



(C)

FIGURE 3.3: Potentiel de surface sans dimension obtenu grâce à la relation (3.3) en fonction de la densité de charge de surface sans dimension. La zone grisée est le domaine dans lequel la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann est possible, et donc la zone dans laquelle les courbes sont valides.

Nous avons proposé une méthode basée sur la solution analytique du modèle des cellules linéarisé pour identifier un domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation. Une autre méthode serait de comparer la solution de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée avec celle de Poisson-Boltzmann non-linéaire si l'on dispose d'un outil pour résoudre numériquement cette équation. Comme il est possible de la résoudre dans la cellule de Wigner-Seitz [12], en comparant la pression calculée par le modèle des cellules Linéaire (LCM) et celle du modèle des cellules Non Linéaire (NLCM), nous saurons les conditions dans lesquelles l'hypothèse de linéarisation sera valide. Si nous travaillons à fraction volumique imposée, la densité de charge de surface critique correspond alors à la valeur en dessous de laquelle Π_{NLCM} et Π_{LCM} sont identiques. Et si nous travaillons à densité de charge de surface imposée, la fraction volumique critique est la valeur en dessous de laquelle Π_{NLCM} et Π_{LCM} sont en accord.

2 ESTIMATION QUANTITATIVE DE LA PRÉCISION DU MODÈLE DES CELLULES POUR DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES CHARGÉES EN IONS

Le modèle des cellules consiste à réduire la complexité d'un problème électrostatique à N corps en supposant qu'il peut être remplacé par un modèle à 1 colloïde. Cette hypothèse rend le modèle très simple et très rapide. Cependant, il est important de vérifier ses limites avant de l'utiliser pour calculer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale donnée. En effet, nous observons dans les dispersions concentrées et sans sel ajouté que chaque colloïde repousse les autres objets. Les colloïdes s'organisent en cherchant à se repousser le plus loin possible et forment ainsi une structure semblable à un solide. Cette structure "solide" ne peut être obtenue dans une dispersion colloïdale de particules sphériques que si nous avons des répulsions à longue portée. Ceci requiert d'avoir une longueur de Debye κ^{-1} au moins supérieure à la moitié de la distance moyenne entre colloïdales, c'est-à-dire $a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) < \frac{1}{\kappa}$ (a : rayon de la particule colloïdale, ϕ : fraction volumique). De part sa construction, le modèle des cellules donne des résultats corrects pour la pression osmotique de dispersions colloïdales chargées sans sel ajouté. Cela s'explique par la pression osmotique due à la contribution des ions qui est très importante par rapport à la pression générée par les interactions entre colloïdes. Dans les dispersions où il y a ajout de sel, le modèle des cellules peut donner des résultats faux.

Dans cette étude, nous démontrerons d'abord que le problème physique dépend a priori de trois paramètres sans dimension $(\kappa a, \phi, \sigma^*)$ ou $(\kappa a, \phi, \frac{Zl_B}{a})$. Ensuite, nous confirmerons que le modèle des cellules n'est pas toujours fiable ; nous quantifierons l'influence de l'hypothèse de simplification du modèle des cellules dans le calcul de la pression osmotique d'une dispersion colloïdale. Nous montrerons que l'erreur commise en assimilant la pression obtenue grâce au modèle des cellules à la vraie pression osmotique totale dépend seulement de deux groupes sans dimension.

2.1 THÉORÈME DE VASCHY-BUCKINGHAM (OU THÉORÈME π)

Tout d'abord nous voulons montrer que la physique de ce problème dépend de trois paramètres κa , ϕ et $\frac{Zl_B}{a}$. Pour cela, il faut démontrer que la pression osmotique sans dimension Π^* vérifie la relation suivante :

$$\Pi^* = f \left(\kappa a, \phi, \frac{Zl_B}{a} \right) \quad (3.4)$$

D'après le théorème de Vaschy-Buckingham, dans un problème comprenant G grandeurs physiques et D dimensions, ces grandeurs peuvent s'écrire en $G - D$ groupes adimensionnels notés π_i avec $i = 1, \dots, G - D$. Dans le problème de la détermination de la pression osmotique d'une dispersion chargée, nous avons 8 grandeurs physiques et 4 dimensions représentées dans le tableau (3.2).

Grandeur Physique	Symbole	Dimensions (C, M, L, T)
rayon de la particule	a	L
volume du système	V	L^3
densité en ions	n^∞	L^{-3}
charge élémentaire	e	C
densité de charge de surface	σ	CL^{-2}
permittivité du solvant	ϵ	$C^2L^{-3}M^{-1}T^2$
énergie thermique	$k_B T$	ML^2T^{-2}
pression osmotique	Π	$ML^{-1}T^{-2}$

TABLE 3.2: Liste des grandeurs physiques et de leurs dimensions. Le symbole C correspond à la charge, M à la masse, L aux longueurs et T au temps.

Il y aura 4 groupes sans dimensions π_i . En choisissant les variables e , a , $k_B T$ et ϵ qui contiennent toutes les dimensions (C, M, L, T) et sont linéairement indépendantes, nous pouvons alors écrire les paramètres π_i en fonction des exposants (x_i, y_i, z_i, t_i) inconnus. L'indice i varie entre 1 et 4.

$$\begin{aligned}\pi_1 &= a^{x_1} e^{y_1} (k_B T)^{z_1} \epsilon^{t_1} \sigma = C^0 M^0 L^0 T^0 \\ \pi_2 &= a^{x_2} e^{y_2} (k_B T)^{z_2} \epsilon^{t_2} n^\infty = C^0 M^0 L^0 T^0 \\ \pi_3 &= a^{x_3} e^{y_3} (k_B T)^{z_3} \epsilon^{t_3} V = C^0 M^0 L^0 T^0 \\ \pi_4 &= a^{x_4} e^{y_4} (k_B T)^{z_4} \epsilon^{t_4} \Pi = C^0 M^0 L^0 T^0\end{aligned}$$

Ces équations s'écrivent aussi comme suit :

$$\begin{aligned}\pi_1 &= L^{x_1} C^{y_1} (ML^2T^{-2})^{z_1} (C^2L^{-3}M^{-1}T^2)^{t_1} CL^{-2} = C^0 M^0 L^0 T^0 \\ \pi_2 &= L^{x_2} C^{y_2} (ML^2T^{-2})^{z_2} (C^2L^{-3}M^{-1}T^2)^{t_2} L^{-3} = C^0 M^0 L^0 T^0 \\ \pi_3 &= L^{x_3} C^{y_3} (ML^2T^{-2})^{z_3} (C^2L^{-3}M^{-1}T^2)^{t_3} L^3 = C^0 M^0 L^0 T^0 \\ \pi_4 &= L^{x_4} C^{y_4} (ML^2T^{-2})^{z_4} (C^2L^{-3}M^{-1}T^2)^{t_4} ML^{-1}T^{-2} = C^0 M^0 L^0 T^0\end{aligned}$$

Nous allons chercher les différentes inconnues et pour la première équation, nous trouvons :

$$\pi_1 = \frac{a^2 \sigma}{e} = \frac{Z}{4\pi} \sim Z \quad (3.5)$$

puisque $x_1 = 2$, $y_1 = -1$, $z_1 = 0$, $t_1 = 0$

La deuxième équation donne la relation suivante :

$$\pi_2 = \frac{\kappa^2 a^2}{2} \sim (\kappa a)^2 \quad (3.6)$$

car $x_2 = 2, y_2 = 2, z_2 = -1, t_2 = -1$

Comme $x_3 = -3, y_3 = 0, z_3 = 0, t_3 = 0$, la troisième équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$\pi_3 = \frac{V}{a^3} = \frac{4\pi}{3\phi} \sim \frac{1}{\phi} \quad (3.7)$$

Et la dernière est :

$$\begin{aligned} \pi_4 &= \frac{a^3 \Pi}{k_B T} \quad (3.8) \\ \pi_4 &= a^3 2n^\infty \left(\frac{\Pi}{2n^\infty k_B T} \right) \\ \pi_4 &= \frac{a^3 2n^\infty e^2 \epsilon k_B T}{e^2 \epsilon k_B T} \left(\frac{\Pi}{2n^\infty k_B T} \right) \\ \pi_4 &= \frac{\kappa^3 a^3}{4\pi l_B} \left(\frac{\Pi}{2n^\infty k_B T} \right) \\ \pi_4 &= (\kappa a)^2 \left(\frac{a}{l_B} \right) \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\Pi}{2n^\infty k_B T} \right) \\ \pi_4 &\sim (\kappa a)^2 \left(\frac{a}{l_B} \right) \left(\frac{\Pi}{2n^\infty k_B T} \right) \end{aligned}$$

car $x_4 = 3, y_4 = 0, z_4 = -1, t_4 = 0$.

La relation finale peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\pi_4 = f(\pi_1, \pi_2, \pi_3) \quad (3.9)$$

ou encore

$$(\kappa a)^2 \left(\frac{a}{l_B} \right) \left(\frac{\Pi}{2n^\infty k_B T} \right) = f \left(Z, (\kappa a)^2, \frac{1}{\phi} \right) \quad (3.10)$$

Il est possible de remplacer ces nombres sans dimension par une combinaison d'eux mêmes. Si nous remplaçons $(\kappa a)^2$ par κa et $\frac{1}{\phi}$ par ϕ , nous arrivons à la relation recherchée suivante :

$$\Pi^* = \frac{\Pi}{2n^\infty k_B T} = f \left(\kappa a, \phi, \frac{Z l_B}{a} \right) \quad (3.11)$$

2.2 RÉSULTATS DE SIMULATION

La pression osmotique calculée avec le modèle des cellules (ou Cell Model) s'obtient plus facilement que celle calculée avec l'approche PB-BD. Comme le modèle des cellules est construit avec une hypothèse forte sur la structure de la dispersion, il faut considérer les résultats de PB-BD comme résultats de référence. Nous allons comparer la pression des deux modèles afin de confirmer que le modèle simplifié n'est pas toujours fiable. Dans cette section, la partie de la pression osmotique de la dispersion colloïdale utilisée pour faire la comparaison entre le modèle des cellules et PB-BD est sa composante non-idéale. Le modèle des cellules ne prend pas en compte l'agitation thermique des colloïde qui génère la partie idéale et c'est ce qui justifie ce choix. La partie non-idéale de la pression osmotique s'écrit :

$$\Pi_{NI} = \Pi - \rho_c k_B T, \quad (3.12)$$

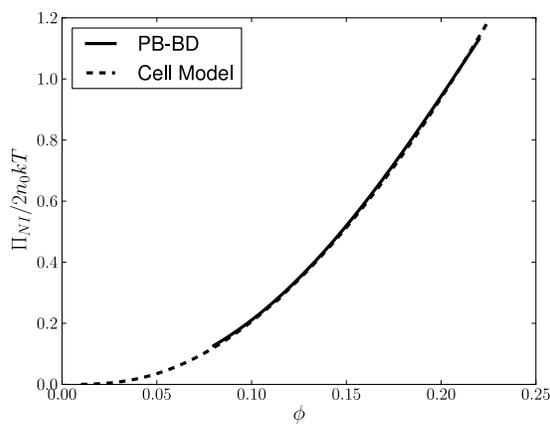
où ρ_c est la densité en nombre des colloïdes. Le premier système colloïdal étudié est le même que dans la section (1) de ce chapitre. La composante non-idéale de la pression osmotique calculée avec les deux modèles (PB-BD et modèle des cellules) est représentée sur la figure (3.4)(A) pour une force ionique faible. Sur la figure (3.4)(B), la force ionique est intermédiaire et sur la figure (3.4)(C), elle est élevée. Dans le deuxième système étudié, les particules sphériques ont un rayon égal à $50nm$, une valence Z égale à 500 et un paramètre Ξ qui vaut 0.053. L'équation de Poisson-Boltzmann est donc aussi valide. Les résultats de la pression Π_{NI} des deux modèles sont représentés sur la figure (3.4)(D) pour ces paramètres physico-chimiques.

Sur la figure (3.4)(A) la composante non-idéale de la pression osmotique calculée avec le modèle des cellules est en excellent accord avec celle calculée en dynamique brownienne. La figure (3.4)(B) montre un petit écart entre les deux pressions et cet écart devient plus flagrant sur la figure (3.4)(C) qui correspond au cas où la force ionique est la plus élevée des trois cas étudiés jusqu'ici. Ce phénomène s'explique par l'absence d'interactions colloïde-colloïde dans le modèle des cellules [4, 5, 41] alors que ce sont ces interactions qui déterminent la pression à force ionique élevée. On notera que l'écart maximal entre Π_{CM} et Π_{PB-BD} est obtenu pour les conditions de la figure (3.4)(D) c'est-à-dire lorsque la force ionique est la plus faible dans le réservoir. Dans la littérature pour caractériser les conditions dans lesquelles le modèle des cellules donne des résultats exacts, il est de coutume de raisonner sur la valeur de la force ionique I . Celle-ci doit être faible pour que les résultats fournis par le modèle des cellules soient considérés corrects. En appliquant ce même raisonnement sur les résultats de la figure (3.4), nous constatons que dans les cas (A), (B) et (C), le modèle des cellules est plus précis aux faibles valeurs de la force ionique. Par contre en (D), qui correspond au cas où la force ionique est la plus faible, le modèle de cellules fournit des pressions osmotiques incorrectes. Si le raisonnement se fait sur les valeurs de κa , nous observons que plus la valeur de κa est faible, plus les valeurs de Π_{CM} et Π_{PB-BD} se rapprochent. Comme cela a été énoncé à l'introduction de cette partie, ces résultats confirment le fait que le modèle des cellules fournit des valeurs correctes de la pression osmotique lorsque κa est faible, et non simplement lorsque il y a peu de sel.

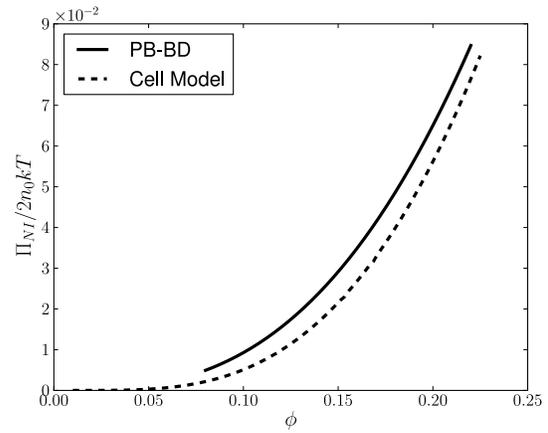
Après, cette observation de l'influence de κa sur la calcul de pression osmotique obtenue avec le modèle des cellules, nous remarquons également que la fraction volumique ϕ est influente sur la précision du modèle des

2.3 Critère intuitif de la validité du modèle des cellules

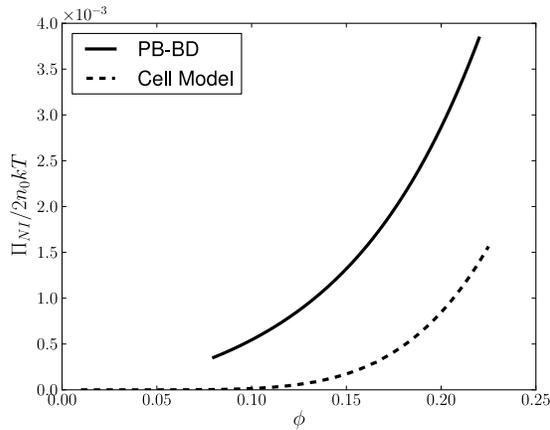
cellules. En fixant κa , les pressions prédites par le modèle des cellules sont plus précises aux grandes valeurs de ϕ . Par exemple, sur la figure (3.4)(C), à $\phi = 0.1$, la pression prédite par le modèle des cellules est seulement environ 5% de la valeur exacte, tandis qu'à $\phi = 0.22$, elle vaut 40% de la valeur exacte. C'est pour cette raison qu'un critère visant à établir un domaine de validité du modèle des cellules doit impliquer au moins les deux paramètres sans dimension κa et ϕ .



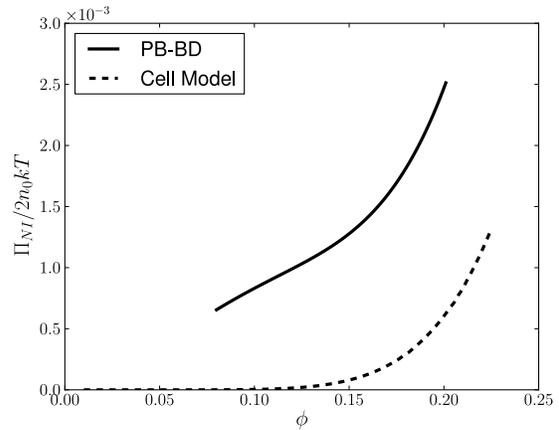
(A) $I = 1.558mM$, $\kappa a = 1$, $\sigma^* = 2.52$, $\frac{ZL_B}{a} = 2.48$



(B) $I = 6.439mM$, $\kappa a = 2$, $\sigma^* = 1.25$, $\frac{ZL_B}{a} = 2.48$



(C) $I = 25.758mM$, $\kappa a = 4$, $\sigma^* = 0.62$, $\frac{ZL_B}{a} = 2.48$



(D) $I = 1mM$, $\kappa a = 5.25$, $\sigma^* = 1.389$, $\frac{ZL_B}{a} = 7.3$

FIGURE 3.4: Partie non-idéale de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique. La pression est calculée, d'une part, avec les simulations de Dynamique Brownienne couplées à l'équation de Poisson-Boltzmann (PB-BD) et, d'autre part, avec le modèle des cellules pour différentes valeurs de κa et $\frac{ZL_B}{a}$

2.3 CRITÈRE INTUITIF DE LA VALIDITÉ DU MODÈLE DES CELLULES

Par définition, la pression totale P dans une dispersion colloïdale est constituée de trois contributions :

$$P = \rho_c k_B T + P_{\text{OCM}} + P_{\text{micro}} \quad (3.13)$$

où P_{OCM} est la pression due aux interactions colloïde-colloïde et P_{micro} la contribution des ions.

Or par définition dans le modèle des cellules, P_{OCM} est nul car il n'y a pas de forces d'interaction colloïde-colloïde. Pour connaître le domaine dans lequel ce modèle fournit toujours des pressions correctes, il faut chercher les conditions dans lesquelles le rapport $\frac{P_{\text{OCM}}}{P_{\text{micro}}}$ est négligeable.

La force ionique peut être représentée par la longueur de Debye κ^{-1} grâce à la relation suivante :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 n^\infty}} \quad (3.14)$$

Nous constatons que si la force ionique augmente (ou la concentration en ions dans le réservoir n^∞ augmente), la longueur de Debye diminue et vice versa. Pour chercher un critère de validité du modèle des cellules, nous allons raisonner sur la taille de cette longueur caractéristique de la répartition des ions autour des colloïdes en fonction de la distance moyenne entre particules $d = 2a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ comme l'illustre la figure (3.5).

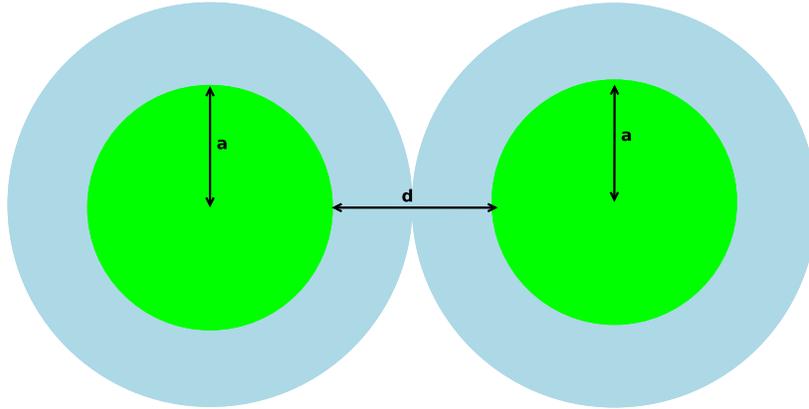


FIGURE 3.5: Deux colloïdes (en vert/sombre) dans un solvant délimité par les cellules de Wigner-Seitz (en bleu/clair). La distance entre les surfaces des deux particules est représentée par d .

Nous savons que le rapport $\frac{P_{\text{OCM}}}{P_{\text{micro}}}$ est négligeable aux faibles valeurs de la force ioniques, c'est-à-dire aux grandes longueurs de Debye [4, 41]. Lorsque $d \ll \frac{2}{\kappa}$, chaque colloïde reçoit une force résultant du potentiel électrostatique

généralisé par plusieurs particules. Dans ces conditions où la force ionique est faible, le champ de potentiel est homogène, comme le montre la figure (3.6)(A).

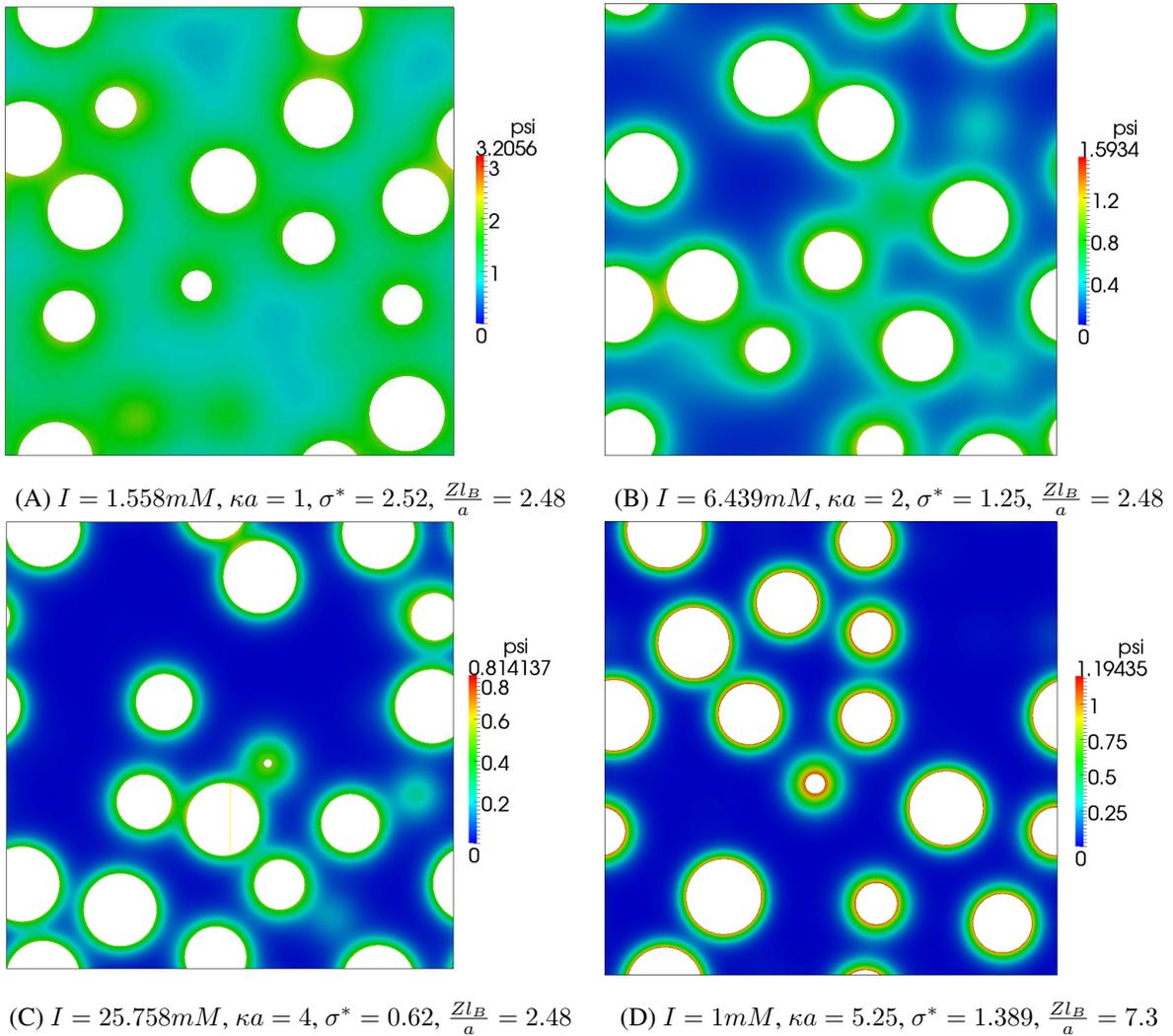


FIGURE 3.6: Illustration de la concentration en ions autour des particules chargées en fonction de la distance adimensionnelle κa . Ces simulations sont réalisées avec PB-BD à $\phi = 0.16$.

Si le gradient de potentiel est faible autour de la particule chargée, dans la direction parallèle à sa surface, alors la force électrostatique globale exercée sur le colloïde le sera également. Ceci est illustré sur figure (3.7). En (3.7)(A), les contraintes sont uniformément réparties sur la surface du colloïde et c'est ce qui permet d'avoir une valeur de

la force nulle. Dans ces conditions, le colloïde sur lequel s'exerce uniformément une pression, ne bouge pas. En (3.7)(B), nous avons de petites contraintes d'un côté de la particule et de l'autre, celles-ci sont beaucoup plus grandes. Dans cette configuration, la force n'est pas nulle. Comme la pression appliquée sur la particule n'est pas uniforme, le colloïde bouge. Cette figure illustre donc le fait que c'est le gradient tangentiel des contraintes locales qui crée la force.

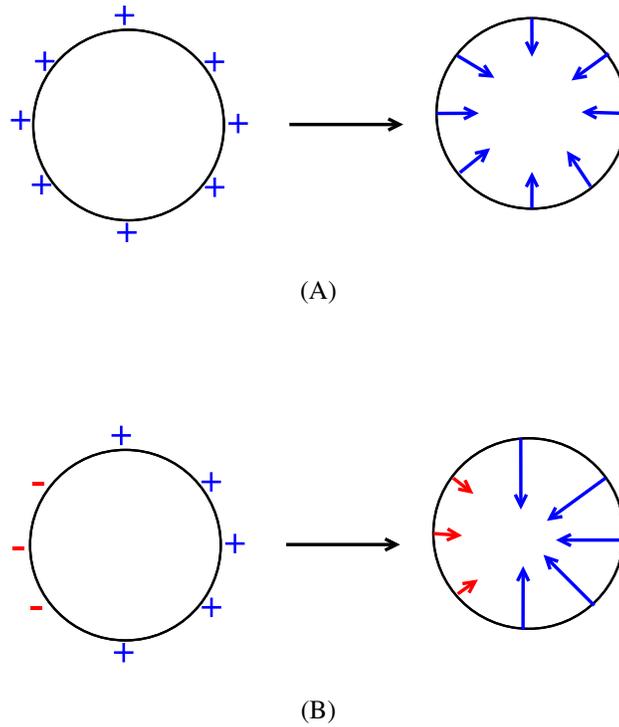


FIGURE 3.7: Le signe « plus » signifie que le potentiel est fort et le signe « moins » qu'il est faible. Les « flèches » représentent les contraintes normales à la surface. En (A), la force est nulle contrairement au cas (B). Ceci illustre que c'est le gradient tangentiel des contraintes locales qui crée la force.

D'autre part sur la figure (3.6)(A), la distance moyenne entre particules est très faible par rapport à la longueur de Debye qui est très grande. La valeur du potentiel électrostatique à la frontière des cellules de Wigner-Seitz sera donc élevée. Nous savons aussi que la pression osmotique calculée par le modèle des cellules s'écrit de la manière suivante :

$$\Pi_{\text{CM}} = 2n^{\infty} k_B T [\cosh(\psi(R)) - 1] \simeq P_{\text{micro}} \quad (3.15)$$

avec $\psi(R)$ potentiel électrostatique à la frontières des cellules de Wigner-Seitz de rayon R .

Comme $\psi(R)$ est très élevé, la pression osmotique sera grande aussi. C'est pourquoi, P_{micro} qui est donné par la pression osmotique calculée par le modèle des cellules, sera très grand devant P_{OCM} . Donc P_{micro} est en parfait accord avec $P_{\text{PB-BD}}$ qui englobe les deux pressions (P_{micro} et P_{OCM}).

Lorsque la force ionique est élevée, P_{OCM} est une bonne estimation de la pression osmotique [5]. Dans ces conditions où $d \gg \frac{2}{\kappa}$, les positions des colloïdes sont beaucoup plus influencées par le mouvement brownien. Le champ de potentiel au niveau de la surface d'un colloïde est généré par seulement une ou deux interfaces. Il n'est pas homogène, ni isotrope comme l'illustre la figures (3.6)(C). A la frontière des cellules de Wigner-Seitz où la concentration en ions est très faible, le potentiel électrostatique sera très faible aussi. La pression P_{micro} due à la contribution des ions et se calculant avec l'équation (3.15), sera très faible par rapport à celle due aux interactions entre colloïdes.

L'analyse qualitative qui vient d'être réalisée permet de conclure que le modèle des cellules devrait donner des résultats fiables lorsque la distance entre particules est inférieure à une distance de l'ordre de grandeur de la longueur de Debye. Cette condition se traduit par la relation :

$$a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) < O \left(\frac{1}{\kappa} \right) \quad (3.16)$$

Partant de cette dernière relation, nous pouvons établir le critère général de validité du modèle des cellules suivant :

$$\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) < O(1) \quad (3.17)$$

Néanmoins, ce critère reste seulement intuitif. Si nous souhaitons l'établir de façon quantitative, il faudra déterminer la valeur de la constante. Nous voyons que cette relation est une fonction de deux paramètres sans dimension κa et ϕ . D'après le théorème de Vaschy-Buckingham, le calcul de la pression osmotique de la dispersion colloïdale dépend aussi de la charge. Nous allons maintenant calculer l'erreur associée à l'utilisation du modèle des cellules et nous montrerons que cette erreur dépend seulement de deux paramètres sans dimension $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ et $\frac{Zl_B}{a}$.

2.4 CALCUL DE L'ERREUR "COMMISE" PAR LE MODÈLE DES CELLULES

Le modèle des cellule ne commet pas d'erreur à proprement parler, mais son utilisateur peut en commettre une en assimilant la pression qu'il produit à la pression osmotique totale. C'est cette dernière erreur que nous appellerons "erreur du modèle des cellules" par souci de concision.

L'erreur commise par le modèle des cellules sera déduite en comparant les valeurs de la pression osmotique obtenues par le modèle des cellules à celles obtenues par des modèles de référence. Cette valeur sera étudiée pour différentes valeurs de $\kappa a \left(\phi^{-1/3} - 1 \right)$ et $\frac{Zl_B}{a}$. Le choix de ne pas dissocier ϕ et κa sera expliqué par la suite dans l'interprétation les résultats numériques.

Dans la littérature, différents travaux ont été réalisés dans le but de déterminer les limites du modèle des cellules. Nous utiliserons les valeurs de la pression osmotique tirées des travaux de Dobnikar et al.[5]. Cette dernière y est calculée à partir de la compressibilité isotherme χ , elle même obtenue à partir de la solution de l'équation de Ornstein-Zernike (OZ) (grâce à la fonction de distribution radiale $g(r)$ obtenue, le facteur de structure $S(q)$ est calculé aux grandes longueurs d'onde). Avec la formule de Kirkwood-Buff détaillée dans les chapitres précédents, il est alors possible de calculer la pression osmotique. Elle sera notée Π_{ROCM} en ce qui concerne les travaux de Dobnikar. Les systèmes simulés dans les travaux de Dobnikar et al. sont composés de particules de rayon égal à $73.1nm$ et de charge sans dimension très élevée puisque $\frac{Zl_B}{a}$ est supérieure à 1000 (régime de saturation de charge).

Dans les travaux de Denton [4], la pression osmotique est obtenue en utilisant une méthode de perturbation basée sur le développement de l'énergie libre autour d'une configuration de sphères dures, impliquant un potentiel de paire effectif. Cette pression calculée en se basant sur la théorie de Poisson-Boltzmann linéarisée (LPB) et sur les interactions effectives (EI) sera notée $\Pi_{\text{LPB-EI}}$. Les simulations réalisés par Denton sont faites avec des systèmes composés de particules sphériques de rayon égal à $50nm$ et de charge sans dimension $\frac{Zl_B}{a}$ égale à 7.3.

Ces deux modèles sont construits en se basant sur une théorie de la renormalisation de la charge des particules. Cette technique consiste à résoudre un problème linéaire en utilisant des paramètres renormalisés ou effectifs ($\kappa_{\text{eff}}a, \phi, \frac{Z_{\text{eff}}l_B}{a}$). La pression calculée avec les modèles renormalisés est censée être la même que celle d'un problème résolu avec des paramètres réels ($\kappa a, \phi, \frac{Zl_B}{a}$). Pour plus d'informations concernant la théorie de la renormalisation de la charge, elle est détaillée à l'annexe 1. C'est pourquoi pour calculer l'erreur associée à l'approximation de la cellule sphérique, il est important de connaître la façon dont le modèle de référence a été construit et les hypothèses faites sur la physique du problème. Si nous comparons la pression calculée à partir d'un modèle renormalisé (ROCM) à celle du modèle des cellules (CM), il y aura deux sources d'erreur. L'une sera due à la procédure de *renormalisation de la charge* et l'autre à l'*approximation de la cellule sphérique* comme le montre la figure (3.8).

Pour des raisons numériques, si l'on veut utiliser des calculs basés sur des forces de Debye-Hückel renormalisées comme référence, il sera préférable de calculer l'erreur commise par le modèle des cellules en utilisant des paramètres effectifs aussi bien dans les modèles renormalisés que dans le modèle des cellules. C'est ce que montre la figure (3.9) où lorsque les résultats du modèle des cellules Linéarisé et Renormalisé (RLCM) sont confrontés à ceux de ROCM, il n'y a qu'une seule source d'erreur. Celle-ci sera l'*approximation de la cellule sphérique*. L'erreur se calculera comme :

$$E' = \frac{\Pi_{\text{ROCM}} - \Pi_{\text{RLCM}}}{\Pi_{\text{ROCM}}} \quad (3.18)$$

avec Π_{RLCM} la pression calculée avec le modèle des cellules Linéaire et Renormalisé.

En choisissant PB-BD comme référence, nous avons un avantage considérable par rapport aux modèles renormalisés puisque ce code de dynamique brownienne (PB-BD) résout numériquement l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéaire. L'erreur E sera uniquement associée à l'*approximation de la cellule sphérique* où les interactions

colloïde-colloïde sont négligées et elle ne pourra pas être expliquée par la procédure de renormalisation de la charge colloïdale, comme le montre la figure (3.8).

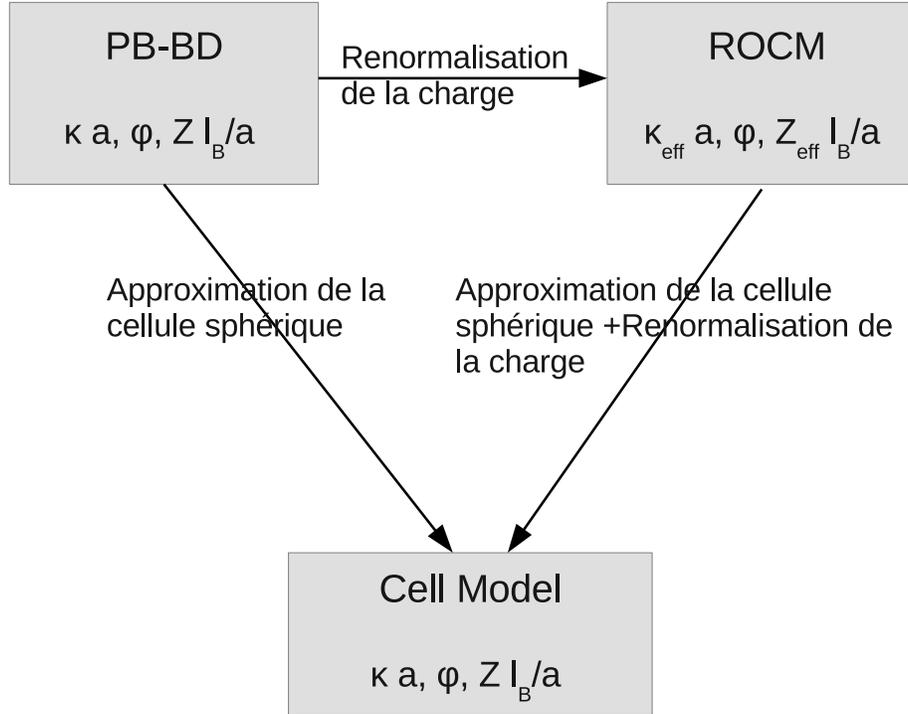


FIGURE 3.8: Erreur associée au modèle des cellules (CM) selon le modèle de référence.

Nous définissons alors dans ce cas l'erreur commise par le modèle des cellules de la manière suivante :

$$E = \frac{\Pi_{\text{PB-BD}} - \Pi_{\text{CM}}}{\Pi_{\text{PB-BD}}} \quad (3.19)$$

avec $\Pi_{\text{PB-BD}}$ la partie non-idéale de la pression osmotique calculée avec PB-BD qui englobe Π_{OCM} et Π_{micro} . Π_{CM} est la pression calculée avec le modèle des cellules et qui estime seulement Π_{micro} .

Deux systèmes colloïdaux seront considérés pour les simulations PB-BD. Le premier système colloïdal contient des sphères de rayon égal à $7.5nm$ et une charge sans dimension $\frac{Zl_B}{a}$ qui vaut 2.48 ; le deuxième est composé de particules de même rayon que dans les travaux de Denton, c'est-à-dire $50nm$ et de même charge sans dimension

$\frac{Zl_B}{a}$ égale à 7.3. Maintenant que nous pouvons calculer l'erreur associée à l'utilisation du modèle des cellules, nous allons la représenter comme une fonction de deux paramètres sans dimension. Lorsque l'erreur est E les deux paramètres sont $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ et $\frac{Zl_B}{a}$. Si l'erreur est E' , les paramètres sans dimension sont $\kappa_{\text{eff}} a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ et $\frac{Z_{\text{eff}} l_B}{a}$.

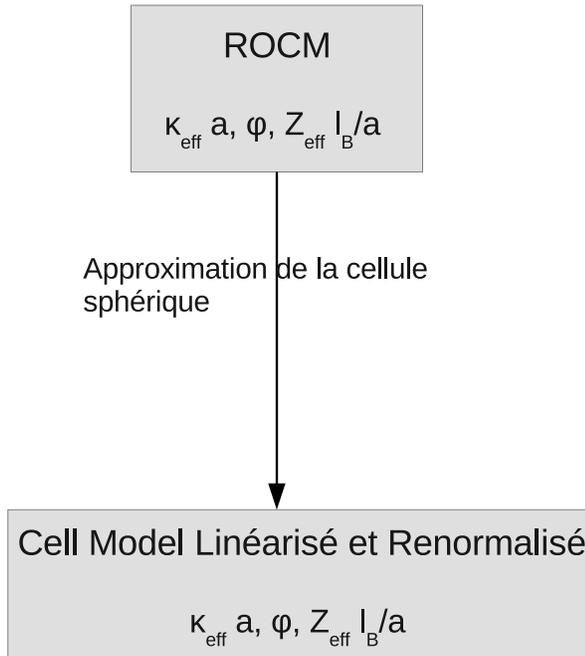


FIGURE 3.9: Erreur commise par le modèle des cellules Linéarisé et Renormalisé (RLCM) en choisissant un modèle renormalisé (ROCM). Dans cette configuration, l'erreur est associée à l'approximation de la cellule sphérique.

2.4.1 RÉSULTATS NUMÉRIQUES

Sur la figure (3.10) est présentée l'erreur E ou E' en fonction de la distance moyenne entre particules respective $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ ou $\kappa_{\text{eff}} a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$. Nous constatons que l'erreur commise par le modèle des cellules a la même forme pour toutes les valeurs de la charge sans dimension. Lorsque la distance inter-particulaire $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) < 1$, l'erreur est très faible. Lorsque $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) > 5$, elle devient très importante. Ces deux constatations confirment que le critère intuitif $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) < O(1)$ de la détermination du domaine de validité

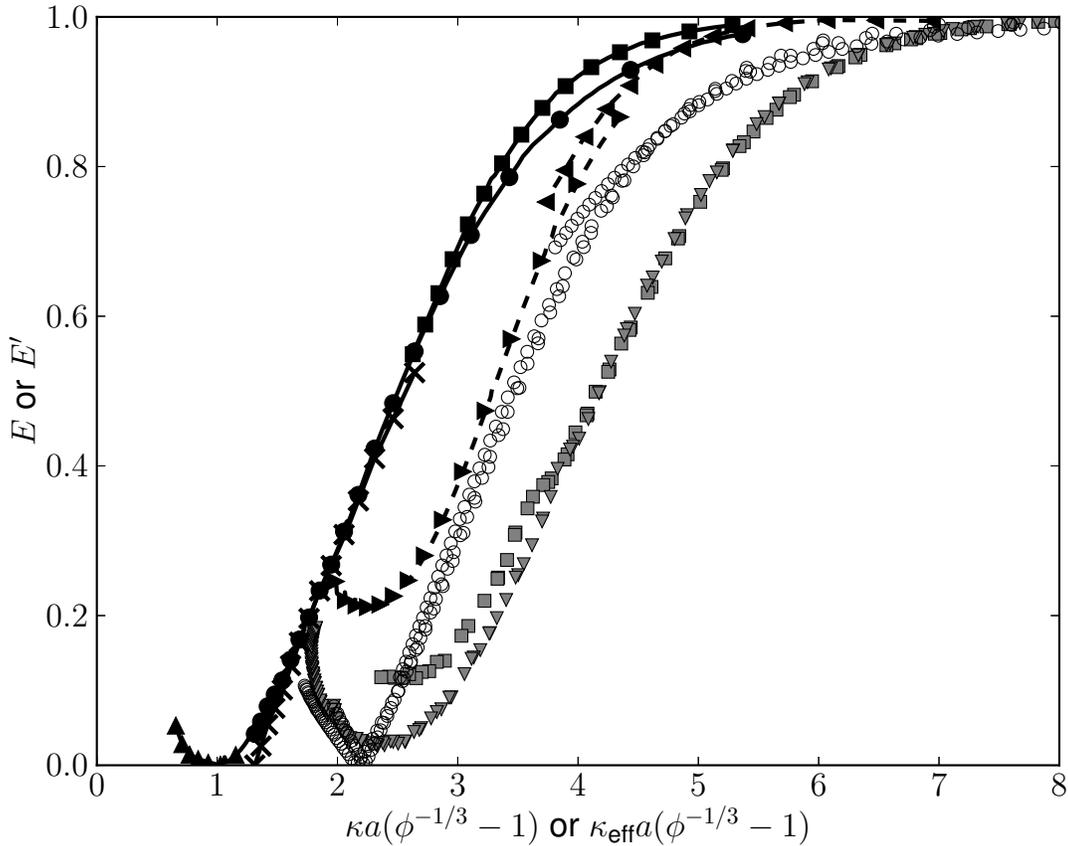


FIGURE 3.10: Erreur relative sur le calcul de la pression osmotique due à l'approximation du . Les symboles et courbes en noir représentent l'erreur E en fonction de $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ commise par le CM par rapport à PB-BD. Les lignes continues correspondent à $\frac{Zl_B}{a} = 2.5$ (\blacksquare : $\kappa a = 4$; \times : $\kappa a = 2$; \bullet : $\kappa a = 2$ et PB linéarisé; \blacktriangle : $\kappa a = 1$) et les pointillés à $\frac{Zl_B}{a} = 7.3$ (\blacktriangleleft : $\kappa a = 5.2$; \blacktriangleright : $\kappa a = 2.5$). Les symboles ouverts représentent l'erreur E' en fonction de $\kappa_{\text{eff}} a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ commise par le RLCM par rapport à LPB-EI dont les résultats sont tirés des travaux de Denton [4] (\circ : $\kappa a = 1.6, 2.3, 3.3, 5.2$). Les symboles en gris représentent l'erreur E' en fonction de $\kappa_{\text{eff}} a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ commise par le RLCM par rapport à ROCM dont les résultats sont tirés de Dobnikar et al. [5] (\blacksquare : $\kappa a = 1.5$; \blacktriangledown : $\kappa a = 0.5$)

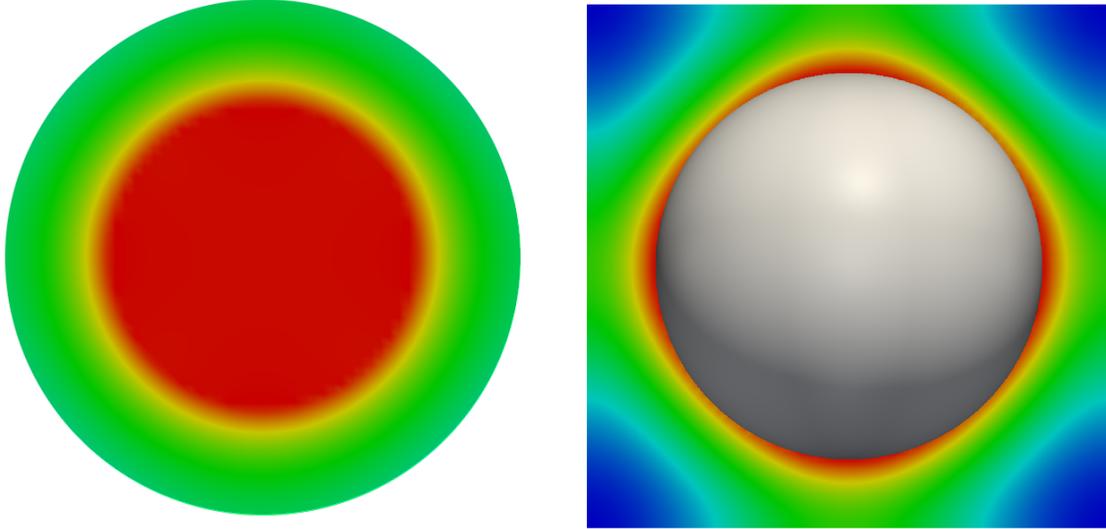


FIGURE 3.11: Potentiel électrostatique dans une cellule sphérique (gauche) ou cubique (droite)

du modèle des cellules est qualitativement correct. Cependant sur la figure (3.10), si nous regardons plus dans le détail les faibles valeurs de $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$, nous observons que l'erreur augmente légèrement même si celle-ci reste encore faible. Ce phénomène s'observe aussi bien lorsqu'on utilise l'approche PB-BD qu'avec les modèles renormalisés. Comme le phénomène se répète, nous ne pouvons donc pas l'expliquer par une erreur numérique. L'un des objectifs de ce chapitre était de savoir quand la pression osmotique d'une dispersion colloïdale peut être remplacée par la seule contribution des ions. Les informations que nous allons trouver permettront de connaître le domaine de validité du modèle des cellules. L'influence de la géométrie de la cellule de Wigner-Seitz n'était pas étudiée. Or, la forme sphérique du modèle des cellules permet d'atteindre des fractions volumiques au delà du close-packing puisque la partie solide (colloïde) peut théoriquement recouvrir toute la cellule, c'est-à-dire que les fractions volumiques peuvent atteindre $\phi = 1$. Nous savons aussi qu'à partir de valeurs de ϕ proches de 0.6, la dispersion change radicalement d'état. Dans ces conditions, le potentiel électrostatique n'est plus calculé correctement par le modèle des cellules. Cela se confirme sur la figure (3.11) où le potentiel électrostatique calculé par le modèle des cellules de géométrie sphérique est différent de celui calculé dans une cellule cubique. Les quelques résultats préliminaires de simulation que nous avons réalisés montrent que le modèle des cellules sphérique sous-estime la pression osmotique dans ces conditions. Si ces premiers résultats permettent de donner une explication à la légère remontée de l'erreur à forte fraction volumique (bas $\kappa a (\phi^{-1/3} - 1)$), ce phénomène demandera néanmoins une étude beaucoup plus approfondie.

Nous observons aussi sur la figure (3.10) qu'à charge colloïdale donnée, la courbe de l'erreur commise par le modèle des cellules est identique quel que soit le modèle de référence choisi. Lorsque $\frac{Zl_B}{a} > 1000$, les résultats

sont représentés par les symboles gris sur la figure (3.10). L'erreur est calculée en comparant la pression osmotique de RLCM et celle issue du modèle renormalisé développé dans les travaux de Dobnikar et al. [5]. Pour $\frac{Zl_B}{a} = 2.48$, les résultats sont représentés par les symboles noirs sur la figure (3.10). L'erreur commise par CM par rapport à PB-BD est la même que celle commise par LCM par rapport à LPB-BD. A $\frac{Zl_B}{a} = 7.3$, les résultats sont représentés par les symboles ouverts. L'erreur du CM par rapport à PB-BD est identique à celle commise par RLCM comparée à LPB-EI dont la pression est tirée des travaux de Denton [4]. Avec ces observations, nous savons donc que l'écart entre les courbes n'est pas dû à un problème de la modélisation de la dispersion colloïdale. Nous pouvons conclure que le passage d'une courbe à une autre s'explique par l'augmentation de la charge $\frac{Zl_B}{a}$.

A $\frac{Zl_B}{a}$ fixe, nous constatons que l'erreur reste la même bien que les valeurs de κa et ϕ varient indépendamment. Cette observation permet de montrer que l'erreur commise par le modèle des cellules ne dépend pas des trois paramètres sans dimensions (κa , ϕ et $\frac{Zl_B}{a}$) comme trouvé a priori en utilisant le théorème de Vaschy-Buckingham mais seulement des deux paramètres sans dimensions $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ et $\frac{Zl_B}{a}$.

Même s'il est tentant de remplacer toutes les courbes par une seule courbe moyenne, c'est en réalité à éviter car nous observons que l'erreur change fortement en fonction de la valeur de la charge $\frac{Zl_B}{a}$. La constante permettant d'établir le critère de validité du modèle des cellules dépendra donc de la charge colloïdale dans une gamme de $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ comprise entre 1.5 et 4.5. Voyons comment cette constante peut être déterminée.

Dans le cas où la charge est faible, c'est-à-dire lorsque l'approximation de Debye-Hückel est valide, la pression osmotique dans le modèle des cellules est proportionnelle à Z^2 , donc $P_{\text{micro}} \sim Z^2$. La pression due aux interactions colloïde-colloïde P_{OCM} se calcule à partir des positions r_i des colloïdes et des forces de paire F_i comme le montre l'équation suivante :

$$P_{\text{OCM}} = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^{N_c} r_i \cdot F_i \right\rangle = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^{N_c} r_i \cdot (-\nabla_i U) \right\rangle \quad (3.20)$$

Ces forces s'obtiennent grâce au potentiel de paire valide dans l'approximation de Debye-Hückel et qui s'écrit :

$$U(r) = \frac{Z^2 l_B}{\beta} \left(\frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (3.21)$$

D'après son expression analytique donnée ci-dessus, le potentiel de paire est proportionnel à Z^2 donc $P_{\text{OCM}} \sim Z^2$. Ceci permet de voir que l'erreur commise par le modèle des cellules $E = P_{\text{OCM}}/P_{\text{micro}}$ ne dépend pas de la charge dans le régime où les valeurs de $\frac{Zl_B}{a}$ sont faibles.

Lorsque la charge colloïdale atteint le régime de saturation, la pression ne varie plus avec Z . A ces grandes valeurs de $\frac{Zl_B}{a}$, la pression due à la contribution des ions P_{micro} est constante. Il en est de même pour le terme provenant des interactions entre colloïdes P_{OCM} car la charge effective sature. Dans ce régime, l'erreur commise par le modèle des cellules ne dépend donc plus non plus de la charge colloïdale.

Les courbes correspondant à ces deux régimes sur la figure (3.10) (symboles noirs et gris) peuvent donc être considérés comme bornes si nous souhaitons connaître la "constante" (qui dépend en réalité de la charge dans une certaine mesure) intervenant dans le critère de validité du modèle des cellules.

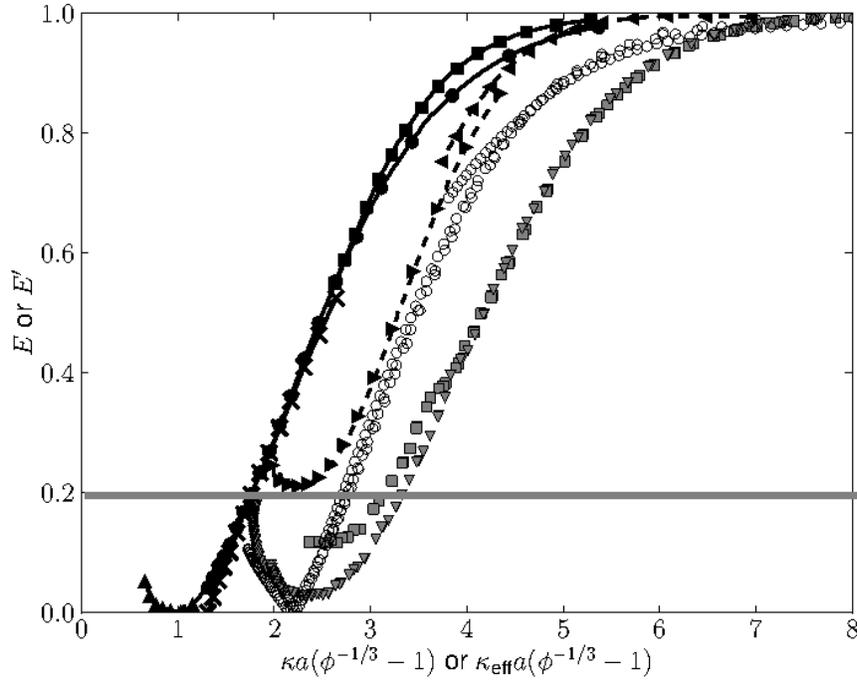


FIGURE 3.12: cf figure (3.10). La droite horizontale correspond à 20% d'erreur commise par le modèle des cellules.

En supposant que 20% d'erreur commise par le modèle des cellules est acceptable, la figure (3.12) montre que la constante du critère de validité du modèle des cellules varie entre 2 et 3 suivant la charge de surface. En pratique, le critère $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) < 2 - 3$ est seulement qualitatif contrairement à la figure (3.12) qui montre l'évolution de l'erreur en fonction des deux paramètres sans dimension $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ et $\frac{Zl_B}{a}$. En effet, à propriétés physiques fixées, la charge colloïdale a une grande influence dans le calcul de la pression osmotique par le modèle des cellules. Par exemple, en fixant $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$, nous remarquons que l'erreur augmente lorsque $\frac{Zl_B}{a}$ diminue. Nous remarquons sur la figure (3.13) que le passage des petites aux grandes erreurs est très abrupt. Par exemple en fixant $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ à 3, pour une valeur de $\frac{Zl_B}{a}$ de 2.48, l'erreur commise par le modèle des cellules est d'environ 75%. Si $\frac{Zl_B}{a}$ est égale à 7.3, l'erreur est d'environ 40% et cette même erreur diminue encore plus lorsque $\frac{Zl_B}{a}$ atteint le régime de saturation puisque l'erreur ne sera que de 10%.

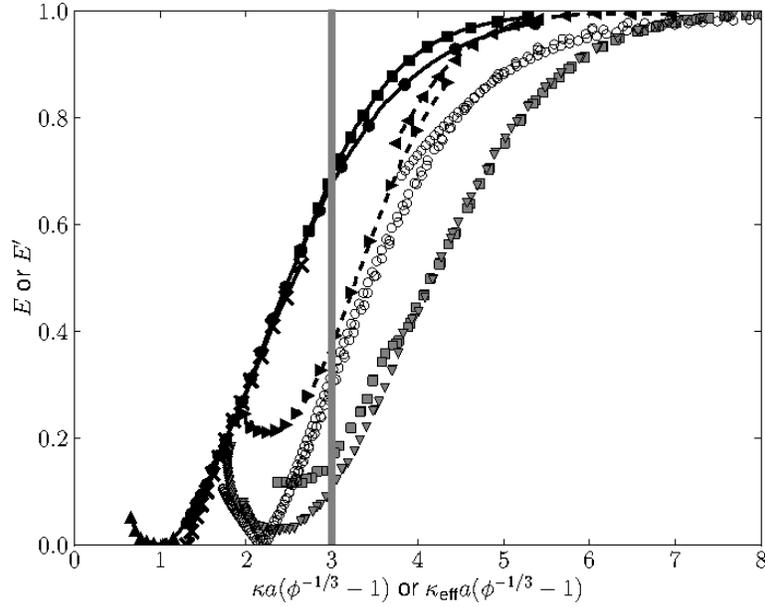


FIGURE 3.13: cf figure (3.10). La droite verticale correspond à $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) = 3$.

Pendant les expériences de compression osmotique, il faut donc être vigilant à la variation de la charge. En effet, la charge colloïdale est déterminée par le pH ou la composition chimique de la dispersion colloïdale. Une variation du pH (par l'acidification de la dispersion colloïdale en contact avec le CO_2 par exemple) lors de ce procédé de détermination de la pression osmotique d'une dispersion colloïdale, peut avoir des conséquences importantes dans la confrontation des résultats expérimentaux obtenus avec les résultats de simulation numérique. Le tableau (3.3) donne quelques ordres de grandeurs de la pression osmotique calculée avec le modèle des cellules par rapport à une valeur extrapolée à partir de l'erreur du modèle des cellules représentée sur la courbe (3.13).

$\sigma(e/nm^2)$	$\Pi_{CM}(Pa)$	$\Pi_{extNI}(Pa)$
0.0366	24	96
0.1	141	235
10	762	846

TABLE 3.3: Partie non-idéale de la pression osmotique calculée avec le modèle des cellules Π_{CM} et extrapolée à partir de l'erreur commise par le modèle des cellules Π_{extNI} à différentes valeurs de la densité de charge de surface σ . La fraction volumique du système colloïdal est $\phi = 0.06$, la force ionique $I = 6mM$ et le rayon des particules $a = 7.5nm$.

Les valeurs sont obtenues en faisant varier la densité de charge de surface de manière arbitraire entre les régimes de faible charge et de saturation de charge effective. $\Pi_{ext_{NI}}$ est extrapolé à partir de la pression du modèle des cellules et de l'erreur commise par l'approximation de la cellule sphérique représentée sur la figure (3.13). Dans le cas où la densité de charge de surface est égale à $\sigma = 0.0366e/nm^2$ il y a un facteur 4 entre la pression donnée par le modèle des cellule et la pression extrapolée. Cette erreur diminue si les particules sont plus chargées puisque qu'à $\sigma = 0.1e/nm^2$, elle est d'environ 40%. Et si la charge des particules est située dans le régime de saturation, l'erreur commise par le Cell Model est seulement de 10%.

3 CONCLUSION

Ce chapitre a fait l'objet de deux principales études :

La première consistait à chercher un domaine de validité de l'hypothèse de linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann. En partant du potentiel de surface d'une sphère isolée et de la solution du modèle des cellule linéarisé, nous avons utilisé une expression du potentiel de surface ψ_s^* permettant de déterminer si l'équation de Poisson-Boltzmann peut être linéarisée pour des paramètres physico-chimiques donnés. Le potentiel de surface critique en dessous duquel il est possible de linéariser l'équation de PB dépend de la densité de charge de surface sans dimension σ^* , de la fraction volumique ϕ et du rayon sans dimension κa . Lorsqu'on travaille à fraction volumique constante, la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann est possible lorsque la densité de charge de surface sans dimension σ^* est inférieure à une valeur critique qui correspond à $\psi_s^* = 1$. Lorsqu'on travaille à densité de charge de surface sans dimension fixe, la linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann est possible lorsque la fraction volumique ϕ est inférieure à une valeur critique qui correspond également à $\psi_s^* = 1$. Pour déterminer ces valeurs critiques, nous avons proposé une méthode qui consiste à faire varier progressivement le paramètre en question depuis des valeurs où il est évident que la linéarisation est possible. En suivant cette méthode, la relation analytique entre potentiel et charge de surface obtenue dans le modèle des cellule et valide pour de faibles potentiels est utilisée dans son domaine de validité, et jusqu'à la limite de ce domaine.

La deuxième étude quantifie l'erreur commise par le modèle des cellule largement utilisé et souvent confronté avec l'expérience. La méthode "Poisson-Boltzmann Brownian Dynamics", plus complexe mais plus réaliste, a été considérée comme référence. L'erreur commise par le modèle des cellules qui, au départ, semblait dépendre de trois paramètres sans dimensions κa , ϕ et $\frac{Zl_B}{a}$ est en fait une fonction de deux paramètres adimensionnels $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ et $\frac{Zl_B}{a}$. Elle est calculée en comparant la pression osmotique issue des simulations PB-BD et celle obtenue avec le modèle des cellules. Elle peut également se calculer en comparant les pressions osmotiques de modèles renormalisés avec celles issues de modèles des cellules renormalisés. Lorsque $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) < 1$, le modèle des cellules donne des résultats corrects et donc la pression osmotique peut être remplacée par la contribution des ions. Lorsque $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) > 5$, les résultats qu'il fournit sont faux. Ces conclusions sont valides quelle que soit la valeur de la charge colloïdale. Nous avons donc confirmé le critère intuitif de la validité du modèle des

cellules aux faibles valeurs de $\kappa a(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1)$. Les résultats montrent que lorsque $\kappa a(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1)$ est compris entre 1 et 5, la charge colloïdale peut avoir un effet important sur l'erreur commise par le modèle des cellule. L'utilisation de ce dernier dans le cadre d'une comparaison avec des résultats expérimentaux (par exemple de compression osmotique) doit donc se faire en connaissance de cause, à la lumière des résultats présentés sur la figure (3.10).

Même si ce travail a permis de déterminer les conditions dans lesquelles la pression osmotique est bien approchée par la contribution des ions, il n'est pas garanti que le modèle des cellules estime parfaitement cette contribution, même lorsque $\kappa a(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1)$ est faible. En effet, la géométrie de la cellule peut avoir un effet sur la pression osmotique dans ces conditions. Cette question se poserait notamment aux grandes valeurs de la fraction volumique. C'est cependant aussi un régime dans lequel interviendraient d'autres phénomènes non-électrostatiques, comme les forces d'hydratation et d'interactions spécifiques comme les les forces dispersives. L'erreur associée à l'utilisation du modèle des cellules ne serait probablement pas la seule erreur dans une modélisation globale de la dispersion.

Le travail sur le domaine de validité du modèle des cellule présenté dans ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *Langmuir* [42] au cours de cette thèse.

4

ÉQUATIONS D'ÉTAT DE SYSTÈMES COLLOÏDAUX POLY-DISPERSÉS AVEC INTERACTIONS À LONGUE PORTÉE

1 INTRODUCTION

Dans le précédent chapitre, nous avons considéré des systèmes mono-dispersés. Cependant, dans l'industrie les suspensions synthétisées ou naturelles sont très rarement mono-dispersés. Elles peuvent être poly-dispersés et/ou non-homogènes. Dans la littérature, quelques travaux prenant en compte la dissymétrie entre les différentes tailles de particules chargées sont disponibles [3, 43, 44].

Par exemple en comparant l'équation d'état $\Pi(\phi)$ de deux systèmes mono-dispersés composés de particules de tailles différentes, il est possible de montrer la différence existant entre les pressions osmotiques des systèmes poly-dispersés et mono-dispersés. Sur la figure (4.1), la pression osmotique est représentée en fonction de la fraction volumique de deux systèmes colloïdaux mono-dispersés. Les résultats sont obtenus en fixant la densité de charge de surface sans dimension et la longueur de Debye. La pression osmotique d'un système bi-disperse composé de ces deux tailles de particules est comprise entre les deux courbes. La pression osmotique peut donc varier très vite d'un système mono-disperse à un système poly-disperse. En guise d'exemple à $\phi = 0.10$, la pression osmotique passe de $900Pa$ à $3600Pa$. A $\phi = 0.22$, elle varie entre $4600Pa$ à $12700Pa$. C'est pourquoi, nous allons tester l'influence de la poly-dispersité sur l'équation d'état.

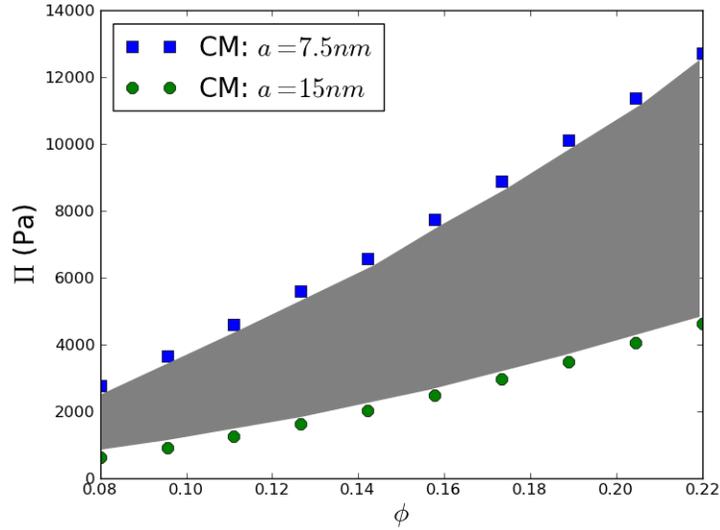


FIGURE 4.1: Pression osmotique Π en fonction de la fraction volumique ϕ de deux systèmes colloïdaux mono-dispersés ($\kappa a = 0.5$ pour les symboles carrés et $\kappa a = 1$ pour les cercles) avec $\sigma^* = 5.05$.

Pour cela, dans la première section, nous évaluerons le modèle des cellules permettant d'estimer la pression osmotique dans un système poly-disperse et proposé en 2008 par Torres et al. [29]. Celui-ci est déjà présenté dans les chapitres (1) et (2). D'un point de vue numérique, ce modèle est moins pratique d'utilisation que le modèle des cellules mono-disperse (CM). En effet, le principe du modèle des cellules Bi-disperse (CMB) est de rechercher les deux épaisseurs permettant de conserver la fraction volumique et d'avoir la même pression osmotique dans les deux types de cellules, grâce à un algorithme d'optimisation. Nous avons remarqué que la méthode ne converge pas facilement. Le modèle poly-disperse reste donc plus coûteux que le modèle mono-disperse car il demande de nombreuses résolutions de ce dernier, de manière à trouver les bonnes valeurs des deux épaisseurs de la couche de solvant dans les cellules de Wigner-Seitz (WS) respectives.

Dans un souci d'utilisation pratique, nous nous demandons s'il est possible de définir un rayon équivalent qui permettrait de bien estimer la pression osmotique d'une dispersion bi-disperse avec le CM mono-disperse. Dans la deuxième section, différents modèles de rayon équivalent sont proposés et nous testerons leur robustesse par rapport à la variation du rapport de nombre de colloïdes de chaque taille, d'une part, et d'autre part, par rapport à la variation du rapport des deux tailles de colloïdes. Le CMB sera choisi comme modèle de référence.

Dans la dernière section, nous déterminerons le domaine de validité du modèle de rayon équivalent le plus précis en faisant varier des paramètres sans dimension que nous évoquerons par la suite.

2 ÉVALUATION DU MODÈLE DES CELLULES BI-DISPERSE

Soit un système bi-disperse composé de n_s particules de rayon a_s (le symbole s fait allusion à *small*) et de n_l particules de rayon a_l (le symbole l fait allusion à *large*). Pour que le modèle des cellules bi-disperse donne des résultats valides, il faut être dans les conditions où les interactions à longue portée sont dominantes. Intuitivement, le CMB devrait donc donner des résultats corrects lorsque la distance séparant les deux surfaces des particules est inférieure à deux fois la longueur de Debye κ^{-1} , à une constante multiplicative près. Soient L_s et L_l les épaisseurs respectives de la couche de solvant dans les deux cellules. Ce critère se traduit par la relation suivante :

$$L_s + L_l < O(2\kappa^{-1}) \quad (4.1)$$

Déterminer de façon quantitative le critère ci-dessus correspond à calculer L_s et L_l . Nous savons que si nous voulons garder la bonne fraction volumique dans le système poly-disperse, il faut

$$\frac{n_s a_s^3 + n_l a_l^3}{n_s (a_s + L_s)^3 + n_l (a_l + L_l)^3} = \phi \quad (4.2)$$

Cela donne une première relation entre L_s et L_l . Il faut une deuxième relation pour pouvoir fixer les deux épaisseurs de la couche de solvant dans chaque cellule. Cette deuxième relation s'obtient en fixant le potentiel électrostatique ψ^* à la frontière des deux cellules de WS :

$$\psi^*(a_s + L_s) = \psi^*(a_l + L_l) \quad (4.3)$$

Cette dernière relation est connue seulement après la résolution numérique du modèle des cellules Bi-disperse. Il est donc impossible d'écrire le critère de validité du CMB avant d'avoir calculé le résultat. La vérification de la validité du CMB est par contre possible à posteriori. Dans le cas du modèle des cellules linéaire, la question de savoir si le critère peut être établi puisqu'une solution analytique du potentiel électrostatique est connue, peut se poser. L'application de la contrainte sur le potentiel à la frontière des cellules conduit à une équation non-linéaire, comme l'équation (4.2). Il faut donc résoudre numériquement les deux équations non-linéaires pour obtenir L_s et L_l .

Le critère de validité (4.1) pour un système bi-disperse n'est qu'intuitif et impossible à établir analytiquement. D'ailleurs, dans ce chapitre, nous ne cherchons pas à l'établir de façon quantitative. Nous souhaitons simplement pouvoir utiliser le CMB de façon fiable. C'est pourquoi un critère plus restrictif sera utilisé. Celui-ci consiste à travailler dans les conditions où les deux Cells Models mono-disperses sont valides séparément. Dans le chapitre (3), le domaine de validité du modèle des cellules pour des systèmes mono-disperses a été déterminé. Après avoir quantifié l'erreur associée à l'approximation de la cellule sphérique, nous avons montré que la validité du modèle des cellules mono-disperse dépend de deux paramètres adimensionnels : $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ et la charge sans dimension. Cette erreur a été calculée et permet de connaître le domaine de validité du modèle des cellules.

Par exemple, pour une densité de charge de surface sans dimension σ^* fixée à 5.05, afin que les doubles couches se « chevauchent », il faut une longueur de Debye κ^{-1} supérieure à $a_l \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$. En choisissant κ^{-1} égal au rayon de la plus grosse particule, 15nm dans cette illustration, la figure (3.10) du chapitre (3) impose le choix de $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ égal à 1.5 si nous voulons respecter le seuil de tolérance de 10% d'erreur, cela correspond à une fraction volumique ϕ de 0.064. Donc, si $\phi > 0.064$, l'erreur due à l'approximation de la cellule sphérique sera inférieure à 10%. Tant que la fraction volumique varie entre 0.08 et 0.22, les résultats du modèle des cellules bi-disperse seront toujours corrects, c'est pourquoi nous travaillerons dans cette gamme de fraction volumique dans ce chapitre.

Dans ce nouveau modèle, en plus des nombres sans dimensions κa , ϕ et σ^* , deux autres nombres sans dimensions sont à prendre en compte dans le problème physique à résoudre. Il s'agit du rapport de nombre $\mathcal{N} = \frac{n_l}{n_s}$ et de celui de taille $\mathcal{R} = \frac{a_l}{a_s}$. Les deux nouveaux nombres donnent les caractéristiques des différents systèmes bi-disperses. Leur influence sur le calcul de la pression osmotique d'un système bi-disperse est illustrée sur la figure (4.2).

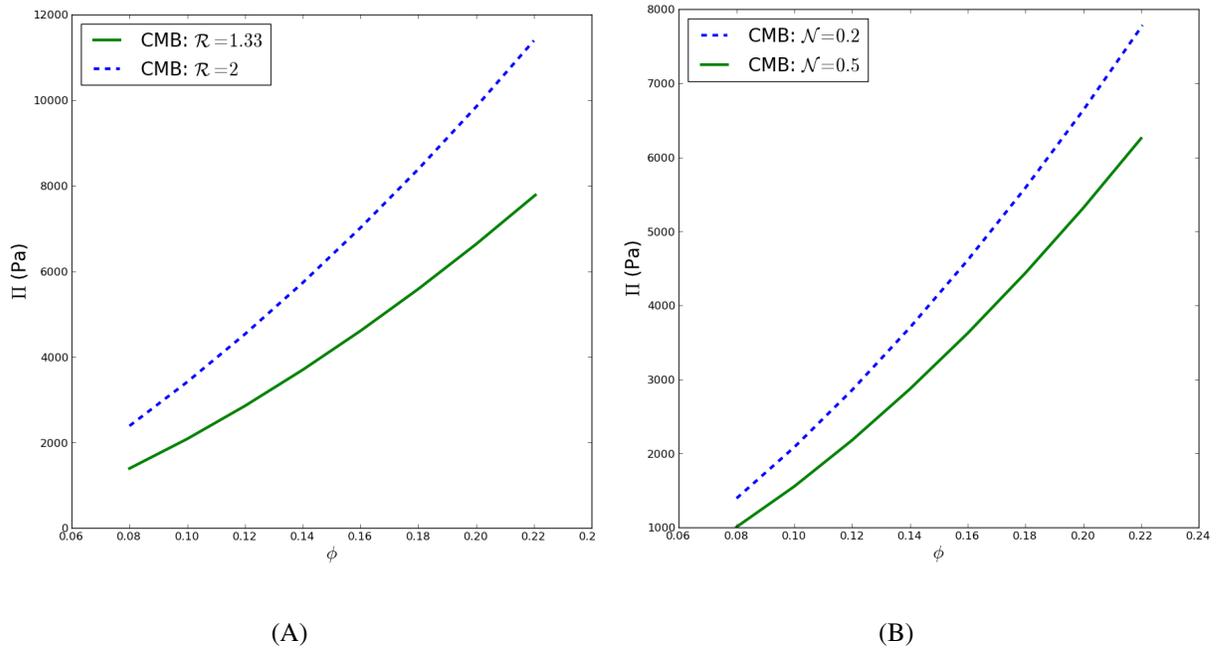


FIGURE 4.2: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique de systèmes colloïdaux bi-disperses pour $\sigma^* = 5.05$ et $\kappa a_l = 1$. En (A) \mathcal{N} vaut 0.2 et en (B) \mathcal{R} est égal à 2.

Sur la figure (4.2)(A), le rapport de nombre est fixé à $\mathcal{N} = 0.2$ et κa_l vaut 1. Seul le rapport de taille change. Nous remarquons qu'à fraction volumique imposée, la pression osmotique peut fortement varier selon la valeur de \mathcal{R} .

Sur la figure (4.2)(B), le rapport de taille est fixé à $\mathcal{R} = 2$ et le rapport de nombre varie. κa_l est fixé à 1. Nous remarquons qu'à fraction volumique imposée, la pression osmotique varie avec \mathcal{N} .

Le CMB a l'avantage de donner des résultats de la pression osmotique de façon précise. Cependant, comme la convergence de sa méthode numérique peut être difficile, un modèle de rayon équivalent calculant précisément la pression osmotique d'un système bi-disperse à l'aide d'un simple CM mono-disperse sera proposé. Il est plus simple d'utilisation, et ne demande pas d'intervention de l'utilisateur. Il est donc aussi plus robuste pour une utilisation "automatisée".

3 MODÈLES DE RAYON ÉQUIVALENT POUR DES SYSTÈMES POLY-DISPERSES

Dans cette partie, la conséquence des différentes hypothèses de construction des modèles de calcul de la pression osmotique d'une dispersion colloïdale poly-disperse sera étudiée. Pour cela, les résultats de la pression osmotique obtenue par le modèle des cellules bi-disperse seront comparés à ceux obtenus avec le modèle des cellules mono-disperse en utilisant un rayon équivalent. Dans les modèles équivalents qui seront présentés, la fraction volumique sera toujours conservée. Dans le premier cas, le rayon sera calculé en faisant simplement une moyenne des rayons de toutes les particules. Le choix de cette hypothèse illustrera l'effet de cette manière naïve de calculer un rayon équivalent pour estimer la pression osmotique d'une dispersion poly-disperse. Dans le deuxième cas, comme la loi de Van't Hoff se vérifie dans des systèmes infiniment dilués, nous conserverons le nombre total de particules afin d'être cohérent avec cette équation d'état. Le dernier modèle de rayon équivalent est obtenu en supposant qu'en plus de la fraction volumique qui se conserve, la charge totale de l'ensemble des particules est identique en passant d'un système poly-disperse à un système mono-disperse équivalent. En effet, nous savons que pour que le modèle des cellules fonctionne, il faut avoir peu de sel car la pression osmotique est déterminée par la concentration en ions à la frontière de la cellule sphérique. Lorsque qu'il n'y a pas d'ajout de sel, ces ions correspondent aux contre-ions et leur nombre total est égal au nombre de charge total des particules. C'est pourquoi dans ce dernier modèle, nous conservons la charge totale en supposant que la pression osmotique est fortement liée à cette dernière.

3.1 PRÉSENTATION DES TROIS MODÈLES DE RAYON ÉQUIVALENT

3.1.1 CONSERVATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE ET MOYENNE DES RAYONS

La première idée que nous sommes tentés de développer est de calculer le rayon équivalent en faisant la moyenne des rayons des différents colloïdes. Soient n_s et n_l particules chargées formant un système bi-disperse de rayons respectifs a_s et a_l . Le même système bi-disperse est représenté ici par un système mono-disperse équivalent com-

posé de n_{eq} particules de rayon a_{eq} . Dans ce modèle, le rayon équivalent s'écrit alors :

$$a_{eq} = \frac{n_s a_s + n_l a_l}{n_s + n_l} \quad (4.4)$$

Cette relation s'écrit aussi :

$$a_{eq} = a_s \frac{1 + \mathcal{NR}}{1 + \mathcal{N}} \quad (4.5)$$

Ce rayon équivalent sera noté $a_{r_{moyen}, \phi}$ dans les simulations que nous allons réaliser par la suite. n_{eq} est déterminé en fixant la fraction volumique ϕ :

$$\phi = \frac{n_{eq} V_{eq}}{V} = \frac{n_s V_s + n_l V_l}{V} \quad (4.6)$$

avec n_{eq} , le nombre de particules dans le système mono-disperse équivalent, V_{eq} , le volume qu'elles occupent, V le volume total du système.

Nous en déduisons l'expression suivante :

$$n_{eq} a_{eq}^3 = n_s a_s^3 + n_l a_l^3 \quad (4.7)$$

Le nombre de colloïdes dans le système équivalent est donc donné par l'expression analytique suivante :

$$n_{eq} = n_s \frac{(1 + \mathcal{N})^3 (1 + \mathcal{NR}^3)}{(1 + \mathcal{NR})^3} \quad (4.8)$$

3.1.2 CONSERVATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE ET DU NOMBRE DE COLLOÏDES

Nous savons que la loi de Van't Hoff donne la pression osmotique dans le régime très dilué, c'est-à-dire lorsque les interactions sont inexistantes. Cette loi est respectée quelques soient les rayons des particules et c'est la raison pour laquelle le deuxième modèle de rayon équivalent sera construit en conservant le nombre total de colloïdes.

Comme mentionné dans la partie précédente, la conservation de la fraction volumique conduit à :

$$n_{eq} a_{eq}^3 = n_s a_s^3 + n_l a_l^3 \quad (4.9)$$

Le nombre de particules étant conservé dans ce modèle :

$$n_{eq} = n_s + n_l \quad (4.10)$$

Nous souhaitons connaître l'expression du rayon équivalent en fonction de la répartition en taille et en nombre des particules du système poly-disperse. Les relations (4.9) et (4.10) donnent :

$$a_{eq}^3 = \frac{n_s a_s^3 + n_l a_l^3}{n_s + n_l} \quad (4.11)$$

ou encore

$$a_{eq} = a_s \left(\frac{1 + \mathcal{N} \mathcal{R}^3}{1 + \mathcal{N}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.12)$$

Le rayon ainsi défini sera dénoté $a_{N,\phi}$ par la suite.

3.1.3 CONSERVATION DE LA FRACTION VOLUMIQUE ET DE LA CHARGE DES COLLOÏDES

Comme nous le verrons avec les résultats de simulations numériques, dans le cadre de la définition d'un CM mono-disperse avec un rayon équivalent, les calculs peuvent être effectués en dehors de la loi de Van't Hoff. Pour que le modèle des cellules fonctionne, il faut peu de sel dans la suspension colloïdale. D'autre part, la pression osmotique y est déterminée par la concentration en ions à la frontière de la cellule sphérique de Wigner-Seitz. En présence de peu de sel ajouté, ces ions sont les contre-ions des colloïdes dont le nombre total est égal au nombre de charges total de toutes les particules. Ceci motive le choix de conserver la charge des colloïdes dans un modèle mono-disperse équivalent. Si le rayon équivalent est calculé en conservant le nombre de charges total d'un système poly-disperse à un autre système mono-disperse, le nombre de contre-ions dans les deux systèmes sera donc identique. Ce qui conduit à :

$$n_{eq} Z_{eq} = n_s Z_s + n_l Z_l \quad (4.13)$$

avec Z_{eq} , la valence des particule du système équivalent, Z_s celle des petites particules du système bi-disperse et Z_l la valence des grosses particules du même système bi-disperse. Or, l'expression analytique de la valence d'une particule sphérique de rayon a et de densité de charge de surface σ est :

$$Z = \frac{4\pi a^2 \sigma}{e} \quad (4.14)$$

En supposant que la densité de charge de surface est identique pour toutes les particules, l'équation (4.13) devient :

$$n_{eq} a_{eq}^2 = n_s a_s^2 + n_l a_l^2 \quad (4.15)$$

La conservation de la fraction volumique donne :

$$n_{eq} a_{eq}^3 = n_s a_s^3 + n_l a_l^3 \quad (4.16)$$

A partir des équations (4.15) et (4.16), le rayon équivalent a_{eq} est :

$$a_{eq} = \frac{n_s a_s^3 + n_l a_l^3}{n_s a_s^2 + n_l a_l^2} \quad (4.17)$$

ou encore :

$$a_{eq} = a_s \left(\frac{1 + \mathcal{N}\mathcal{R}^3}{1 + \mathcal{N}\mathcal{R}^2} \right) \quad (4.18)$$

Ce rayon équivalent sera noté $a_{z,\phi}$ par la suite. Dans ce modèle l'expression de n_{eq} est :

$$n_{eq} = n_s \frac{(1 + \mathcal{N}\mathcal{R}^2)^3}{(1 + \mathcal{N}\mathcal{R}^3)^2} \quad (4.19)$$

Ce dernier modèle ne conserve pas le nombre de colloïdes, contrairement au modèle précédent.

3.2 COMPARAISON DES RÉSULTATS DES DIFFÉRENTS MODÈLES DE RAYON ÉQUIVALENT AVEC CEUX DU MODÈLE DES CELLULES BI-DISPERSÉ

La pression osmotique calculée avec le modèle des cellules bi-disperse sera comparée à celle estimée par le modèle des cellules pour les différents rayons équivalents établis précédemment. Le but de cette étude est de choisir le modèle le plus précis parmi les trois proposés. Les performances des modèles seront évaluées pour différentes valeurs de \mathcal{R} et \mathcal{N} . Dans cette évaluation, les valeurs de κa_l , ϕ et σ^* seront choisies avec précaution pour respecter le domaine de validité du CM.

3.2.1 ROBUSTESSE VIS-À-VIS DES RAPPORTS DE TAILLE ET DE NOMBRE

Les résultats des figures (4.3) et (4.4) sont obtenus pour différents rapports de taille \mathcal{R} . Le rapport de nombre \mathcal{N} est fixé à 0.2, la densité de charge de surface sans dimension σ^* est fixée à 5.05, la longueur sans dimension κa_l est égale à 1 et la fraction volumique ϕ varie entre 0.08 et 0.22.

Nous pouvons observer sur la figure (4.3) que les pressions osmotiques données par les deux systèmes mono-dispersés de rayon a_l et a_s constituent les bornes des pressions du système bi-disperse composé de ces deux tailles. La pression du système mono-disperse de rayon $a_s = 5nm$ est la plus haute et celle donnée par le système de rayon $a_l = 15nm$ est la plus faible.

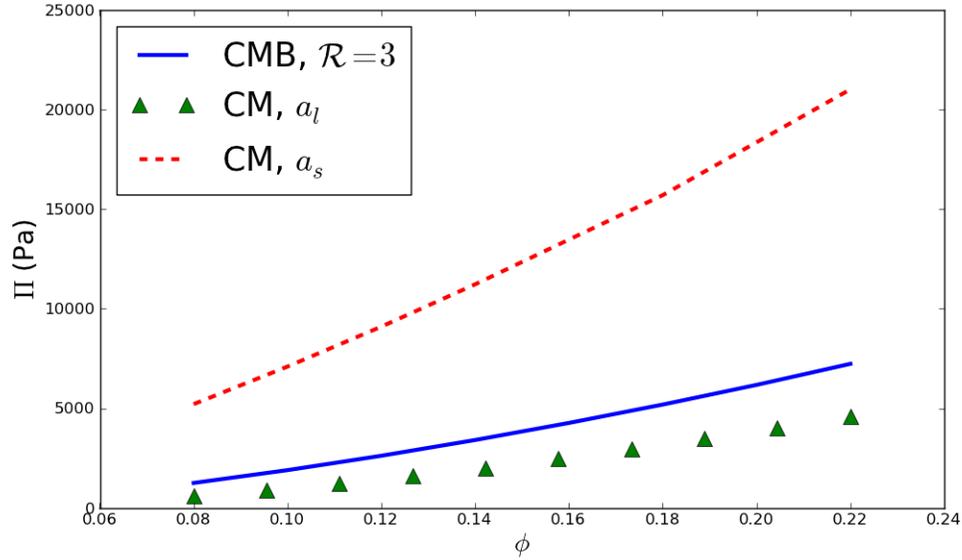


FIGURE 4.3: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour $\sigma^* = 5.05$, $\kappa a_l = 1$, $\mathcal{R} = 3$ et $\mathcal{N} = 0.2$.

En comparant la pression osmotique du CMB à celle des modèles de rayon équivalent dans des conditions physico-chimiques similaires, nous voyons sur la figure (4.4)(D) qu'à $\mathcal{R} = 1.5$, tous les modèles, sans exception, donnent des pressions osmotiques similaires à celles du CMB. Comme \mathcal{R} est faible, le système bi-disperse peut être assimilé à un système mono-disperse avec un rayon qui tend vers le rayon des plus grosses particules. Cependant, cette même pression dans les modèles de rayons équivalents $a_{r_{moyen},\phi}$ et $a_{N,\phi}$, diverge de celle du CMB lorsque le rapport de taille, est important comme le montrent les figures (4.4) et (4.5). L'erreur peut atteindre 600% lorsque le rayon équivalent est calculé en faisant une moyenne sur l'ensemble des rayons des particules et en conservant la fraction volumique. Dans le cas où le rayon équivalent est calculé en conservant la fraction volumique et le nombre de colloïdes, l'erreur peut dépasser 100% (figure (4.5)). Ce modèle, calculant $a_{N,\phi}$, conserve le nombre de colloïdes dans le souci de ne pas être en contradiction avec la loi de Van't Hoff. Cependant, le CMB donne la partie de la pression osmotique due à la contribution des ions. La contribution de Van't Hoff est différente, et n'est pertinente que dans le régime où il y a des interactions fortes et à longue portée. Rechercher un système mono-disperse équivalent au système bi-disperse, du point de vue de la conservation de la contribution des ions, ne requiert donc pas la cohérence du système équivalent avec le système réel dans la limite d'une suspension infiniment diluée. D'autre part, si le CM est valide, alors $\rho_c k_B T$ est probablement faible devant la contribution à la pression osmotique du CM. Il n'y a donc pas de raison d'assurer une cohérence entre le CM et la loi de Van't

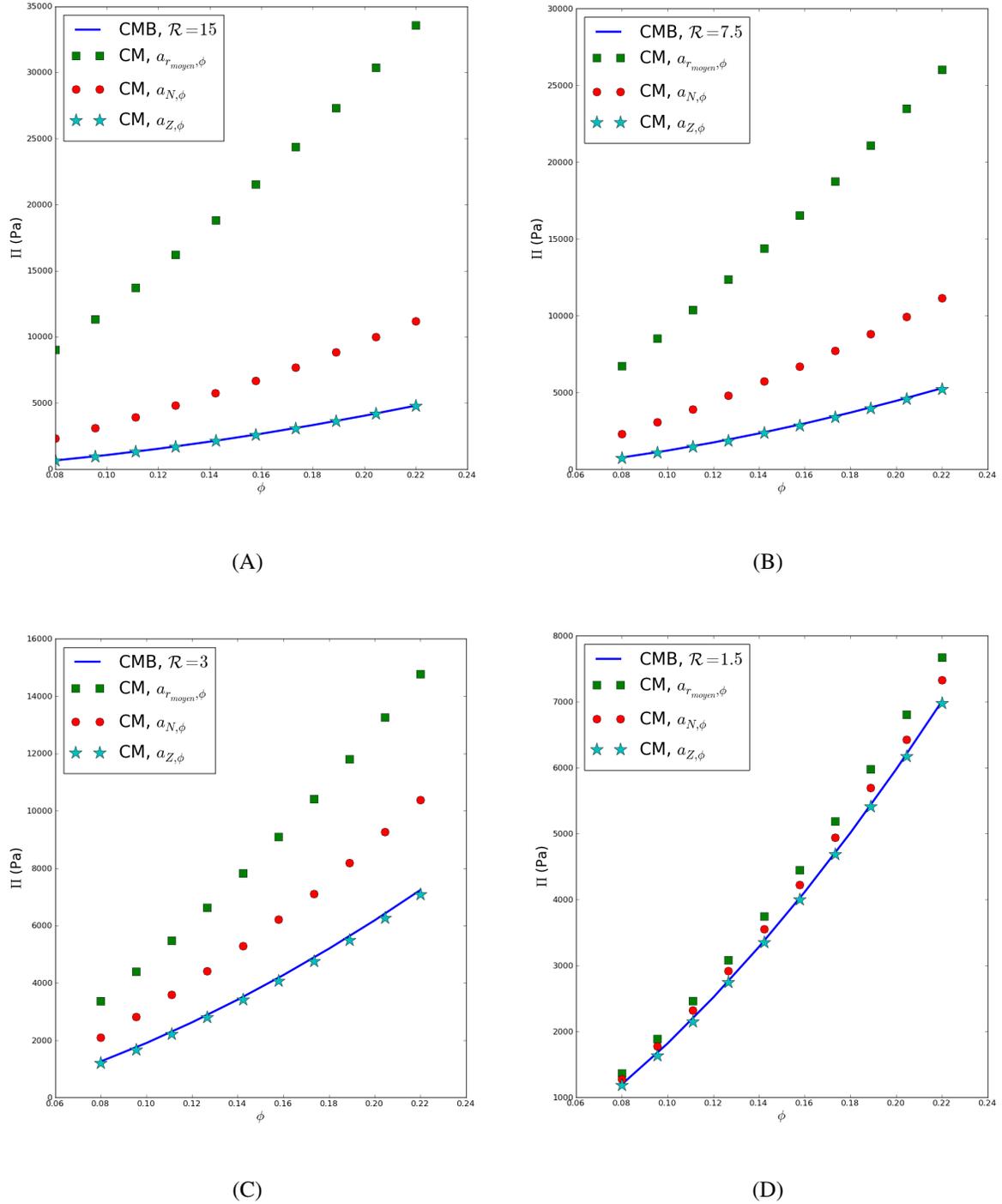


FIGURE 4.4: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour $\sigma^* = 5.05$, $\kappa a_l = 1$, $\mathcal{N} = 0.2$ et \mathcal{R} variable. En (A), $a_{r_{moyen},\phi} = 3.33 \text{ nm}$, $a_{N,\phi} = 8.25 \text{ nm}$ et $a_{Z,\phi} = 14.69 \text{ nm}$. En (B) les pressions sont calculées avec $a_{r_{moyen},\phi} = 4.16 \text{ nm}$, $a_{N,\phi} = 8.28 \text{ nm}$ et $a_{Z,\phi} = 13.93 \text{ nm}$. En (C), elles sont obtenues avec $a_{r_{moyen},\phi} = 6.66 \text{ nm}$, $a_{N,\phi} = 8.73 \text{ nm}$ et $a_{Z,\phi} = 11.42 \text{ nm}$. Enfin en (D), les rayons des différents modèles équivalents sont $a_{r_{moyen},\phi} = 10.83 \text{ nm}$, $a_{N,\phi} = 11.17 \text{ nm}$ et $a_{Z,\phi} = 11.55 \text{ nm}$.

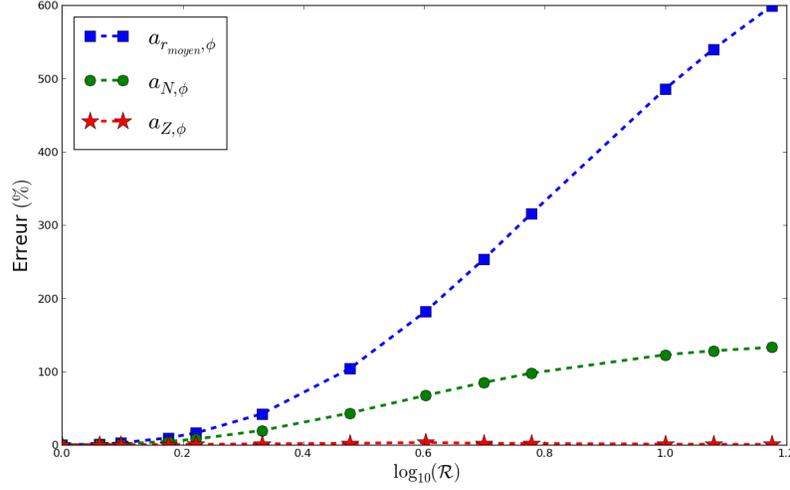


FIGURE 4.5: Erreur commise par les différents modèles de rayon équivalent en fonction du logarithme du rapport de nombre de taille \mathcal{R} à $\phi = 0.22$ et $\mathcal{N} = 0.2$

Hoff. Il ne faut donc pas s'attendre à ce que la pression osmotique calculée à partir d'un système équivalent mono-disperse avec le même nombre de colloïdes que le système bi-disperse et la même fraction volumique soit identique à la celle du système bi-disperse. Ce constat nous a amenés à définir le troisième modèle $a_{Z,\phi}$ ne conservant pas le nombre de colloïdes. Les résultats que donne ce dernier modèle de rayon équivalent $a_{Z,\phi}$ sont identiques à ceux du CMB dans la gamme de conditions des figures (4.4) et (4.5). Cette dernière illustre bien la précision de ce modèle dans ces conditions, l'erreur commise par rapport au CMB ne dépassant pas 2%.

Dans la partie suivante, le rapport de nombre \mathcal{N} sera modifié et les résultats du CMB seront comparés à ceux des modèles de rayon équivalent proposés. Le rapport de taille \mathcal{R} est fixé à 2, la densité de charge sans dimension reste identique au cas précédent, c'est-à-dire 5.05, la longueur sans dimension κa_l vaut 1 et la fraction volumique ϕ varie entre 0.08 et 0.22. Les équations d'état obtenues dans ces conditions sont présentées sur la figure (4.6).

Le modèle $a_{r_{moyen},\phi}$ a une erreur négligeable aux très petites et très grandes valeurs de \mathcal{N} , comme l'illustre la figure (4.7). Lorsque \mathcal{N} tend vers zéro, le nombre de particules n_l dans le système bi-disperse est négligeable par rapport au nombre de petites particules n_s qui tend vers le nombre total de particules. Dans ces conditions, le rayon équivalent peut être assimilé à celui des petites particules, c'est-à-dire a_s . De même, lorsque \mathcal{N} est grand, le nombre de grosses particules n_l est quasiment le même que celui de tout le système. Donc $a_{r_{moyen},\phi}$ peut être considéré comme a_l . C'est pourquoi, dans la limite d'un système presque mono-disperse, le modèle de rayon équivalent $a_{r_{moyen},\phi}$ fonctionne toujours, bien qu'il n'ait pas de justification physique.

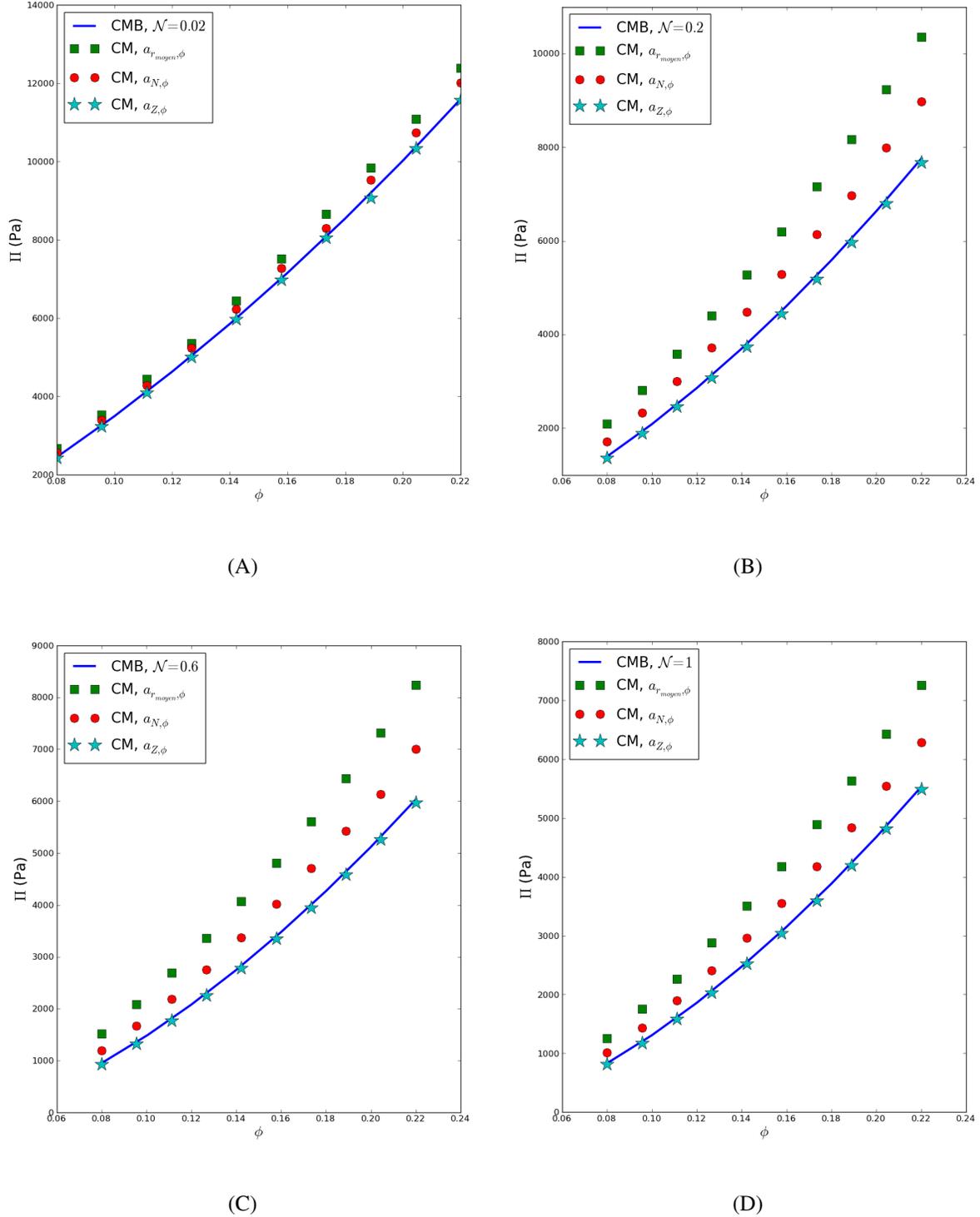


FIGURE 4.6: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour $\sigma^* = 5.05$, $\kappa a_l = 1$, $\mathcal{R} = 3$ et \mathcal{N} variable. En (A), $a_{r,\text{moyen},\phi} = 7.64\text{nm}$, $a_{N,\phi} = 7.82\text{nm}$, $a_{Z,\phi} = 8.05\text{nm}$. En (B) les pressions sont calculées avec $a_{r,\text{moyen},\phi} = 8.75\text{nm}$, $a_{N,\phi} = 9.70\text{nm}$ et $a_{Z,\phi} = 10.83\text{nm}$. En (C), elles sont obtenues avec $a_{r,\text{moyen},\phi} = 10.31\text{nm}$, $a_{N,\phi} = 11.52\text{nm}$ et $a_{Z,\phi} = 12.79\text{nm}$. Enfin en (D), les rayons des différents modèles équivalents sont $a_{r,\text{moyen},\phi} = 11.25\text{nm}$, $a_{N,\phi} = 12.38\text{nm}$ et $a_{Z,\phi} = 13.5\text{nm}$.

La figure (4.7) montre que le modèle de rayon équivalent $a_{N,\phi}$ est précis aux faibles et grandes valeurs de \mathcal{N} . Aux faibles valeurs de \mathcal{N} , $n_l \ll n_s$ donc il y a quasi-uniquement des petites particules. Lorsque $n_s \ll n_l$, cela revient à considérer le modèle de rayon équivalent $a_{N,\phi}$ comme mono-disperse et composé que de grosses particules.

Sur la figure (4.6), nous constatons que le modèle de rayon équivalent $a_{Z,\phi}$ est toujours en excellent accord avec le CMB. Ce dernier modèle de rayon équivalent est basé sur l'idée de la densité en nombre de contre-ions à la frontière des cellules fortement liée au nombre de contre-ions dans le système. La figure (4.7) illustre bien la validité de cette idée puisque l'erreur commise par rapport au CMB est de l'ordre de quelques pourcents au plus. Pour la large gamme de valeurs de \mathcal{N} et \mathcal{R} testées le modèle $a_{Z,\phi}$ semble très bien se comporter. Nous allons maintenant tester sa robustesse vis-à-vis des variations de la densité de charge de surface sans dimensions σ^* et de la longueur sans dimension κa_l .

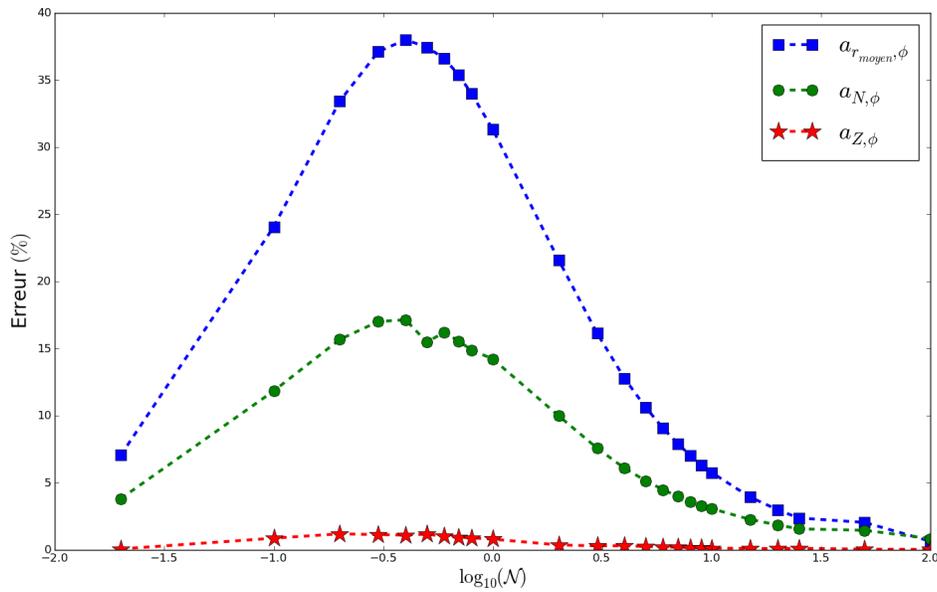


FIGURE 4.7: Erreur commise par les différents modèles de rayon équivalent en fonction du logarithme du rapport de nombre de particules \mathcal{N} à $\sigma^* = 5.05$, $\kappa a_l = 1$, $\phi = 0.22$ et $\mathcal{R} = 2$.

3.2.2 ROBUSTESSE DU MODÈLE $a_{Z,\phi}$

Dans le premier test, tous les paramètres physico-chimiques sont fixés à l'exception de la charge colloïdale. La pression osmotique du CMB est comparée à celle du CM de rayon équivalent $a_{Z,\phi}$. Expérimentalement, cela consiste à déterminer la pression osmotique d'un système colloïdal pour divers pH.

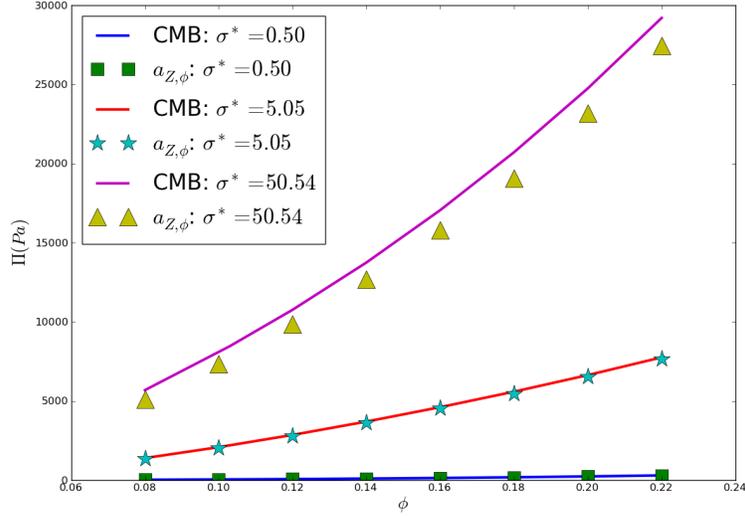


FIGURE 4.8: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à différentes densités de charges de surface sans dimension pour $\mathcal{R} = 2$, $\mathcal{N} = 0.2$ et $\kappa a_l = 1$.

Nous observons que le modèle de rayon équivalent donne des résultats corrects quelle que soit la valeur de la densité de charge de surface pour $\mathcal{R} = 2$. Ceci est illustré sur la figure (4.8) où la pression osmotique du CMB est identique à celle du CM avec $a_{Z,\phi}$ pour toutes les valeurs de σ^* . L'erreur que commet ce modèle ne dépasse pas 7% pour ce rapport de taille comme le montre la figure (4.9)(A). Cependant, sur la figure (4.9)(B), nous remarquons que pour un rapport de taille égal à 5, l'erreur du modèle équivalent atteint 20%. Lorsque la densité de charge de surface est élevée, il y a saturation de charge et le modèle équivalent perd de sa précision lorsque \mathcal{R} est grand. Pour ces rapports de taille très importants, le calcul de la répartition des contre-ions dans le système équivalent semble incorrect. Même si ces résultats sont satisfaisants aux faibles densités de charges de surface, il faut être vigilant lorsque σ^* et \mathcal{R} sont grands. Vérifier l'évolution de la charge effective Z_{eff} avec la taille a , peut renseigner sur la capacité à « condenser » les contre-ions et donc à mettre en défaut l'hypothèse que la pression osmotique est liée $Z\rho_c$. Si nous condensons une partie importante des contre-ions, la pression osmotique sera plutôt liée à $Z_{\text{eff}}\rho_c$. D'après la littérature [45], dans une dispersion sans sel ajouté, la charge effective à saturation s'écrit :

$$Z_{\text{eff}}^{\text{sat}} \sim \frac{a}{l_B} \left(6 + 24\phi + 12\sqrt{2\phi + 4\phi^2} \right) \quad (4.20)$$

Cette relation conduit à une augmentation de $Z_{\text{eff}}^{\text{sat}}$ comme a . De même, d'après l'équation ci-dessous, Z augmente

comme a^2 .

$$Z = \frac{4\pi a^2 \sigma}{e} \quad (4.21)$$

Comme la pression osmotique est plus facilement reliée à $Z_{\text{eff}}^{\text{sat}}$ qu'à Z dans le régime de fortes charges, il est possible que modèle de rayon équivalent soit mis en défaut lors du calcul des zones condensées. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en étudiant la répartition des contre-ions dans les zones condensées autour de colloïdes dans un système bi-disperse. Est-il possible qu'une classe de colloïdes condense une partie des contre-ions issus des colloïdes de l'autre classe ? Est-ce que le phénomène de saturation se produit au même moment pour les deux classes de colloïdes ? etc. Ces éventuelles inhomogénéités ou particularités du phénomène de condensation par rapport à un système mono-disperse pourraient être la raison du manque de précision du modèle de rayon équivalent à forte charge et grande différence de taille.

Nous allons maintenant faire varier la force ionique, c'est-à-dire changer la quantité d'ions due au sel. Ceci permet de tester le modèle de rayon équivalent vis-à-vis de l'ajout de sel.

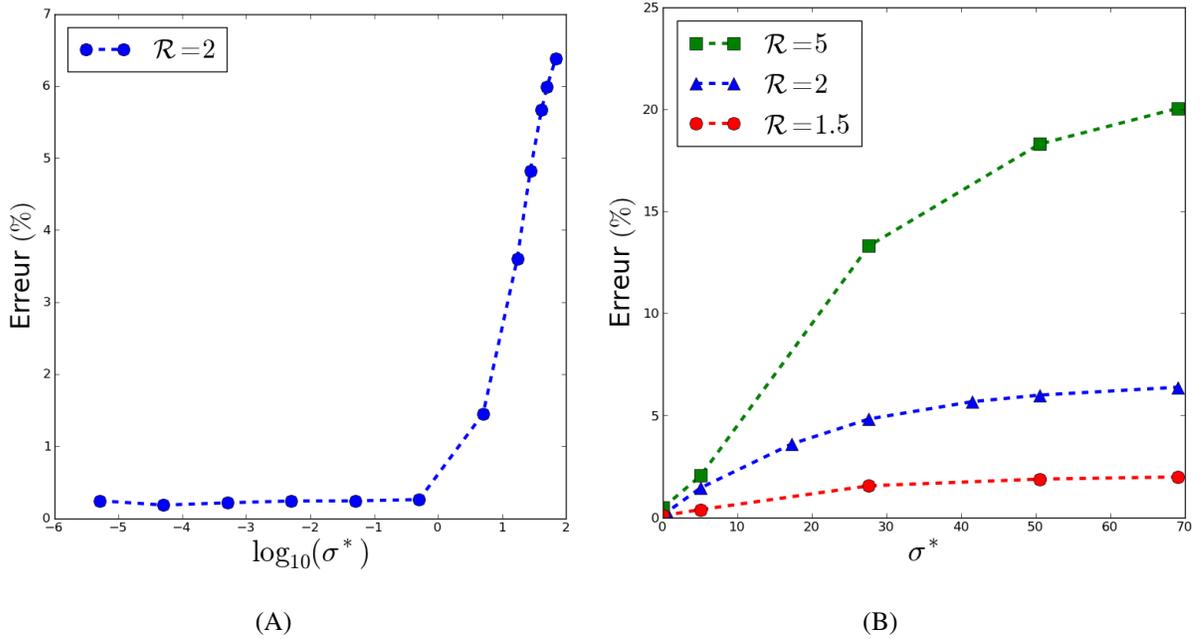


FIGURE 4.9: En (A), nous avons l'erreur commise par le modèle calculant $a_{Z,\phi}$ en fonction du logarithme de la densité de charge sans dimension σ^* à $\phi = 0.22$. En (B), l'erreur est représentée en fonction de la densité de charge sans dimension. Dans les deux cas, $\mathcal{N} = 0.2$ et $\kappa a_l = 1$.

Dans ce deuxième test, tous les paramètres, à l'exception de la force ionique, sont fixés. Expérimentalement, cela

consiste à modifier la quantité d'ions dans le réservoir. Les ions passent au travers de la membrane semi-perméable pour rétablir l'équilibre thermodynamique dans la dispersion colloïdale, ce qui accroît la quantité d'ions autour des particules chargées. Les équations d'état obtenues pour des valeurs de κa_l de 1, 4 et 8 sont représentées sur la figure (4.10). L'erreur est illustrée avec plus de clarté sur la figure (4.11) où elle est supérieure à 50% lorsque $\phi = 0.08$ et avoisine 20% lorsque $\phi = 0.22$. Globalement, plus κa_l est grand et plus l'erreur commise par le modèle de rayon équivalent est importante.

Le modèle de rayon équivalent $a_{Z,\phi}$ est construit en faisant l'hypothèse que la densité en ions à la surface des cellules de WS (et donc la pression osmotique) est intimement liée au nombre *total* d'ions en suspension. Dans le Renormalized Jellium Model [46], la pression osmotique est donnée par :

$$\Pi = \rho_c k_B T + k_B T \sqrt{Z_{\text{eff}}^2 \rho_c^2 + 4n^\infty} - 2n^\infty k_B T \quad (4.22)$$

ou encore :

$$\Pi = \rho_c k_B T + Z_{\text{eff}} \rho_c k_B T \left(\sqrt{1 + \xi^2} - \xi \right) \quad (4.23)$$

avec $\xi = \frac{2n^\infty}{Z_{\text{eff}} \rho_c}$.

Son développement limité pour $\xi \rightarrow 0$ (peu de sel dans le réservoir) est :

$$\Pi = \rho_c k_B T + Z_{\text{eff}} \rho_c k_B T (1 - \xi + O(\xi^2)) \quad (4.24)$$

Dans le cas $n^\infty = 0$ (*no-salt*), ξ s'annule et la pression osmotique dans le modèle équivalent est :

$$\Pi = \rho_c k_B T + Z_{\text{eff}} \rho_c k_B T \quad (4.25)$$

et nous confirmons bien l'idée que la contribution des ions à la pression osmotique dans le modèle équivalent est proportionnelle au nombre de contre-ions évoluant librement dans le domaine, $Z_{\text{eff}} \rho_c$. Par ailleurs, cette idée est de moins en moins valide lorsque du sel est ajouté car les contre-ions ont une influence de plus en plus faible sur la pression osmotique par rapport aux ions ajoutés. Cela correspond aux conditions où ξ n'est pas négligeable. Comme l'illustre l'équation (4.24), Π dans le CM n'est plus donné juste par $Z_{\text{eff}} \rho_c k_B T$. C'est pour cette raison qu'une croissance de l'erreur avec κa_l est observée.

Notons tout de même que si la dispersion contient trop de sel, la pression donnée par le CM n'est pas la contribution dominante de la pression osmotique totale. La croissance de l'erreur avec κa_l n'a donc en pratique, qu'un impact limité. Par exemple, pour les systèmes testés sur les figure (4.10), la figure (3.10) du chapitre précédent montre que la pression issue du CM est une contribution négligeable à la pression osmotique totale pour $\kappa a_l = 8$, et est déjà une contribution faible dès que $\kappa a_l = 4$.

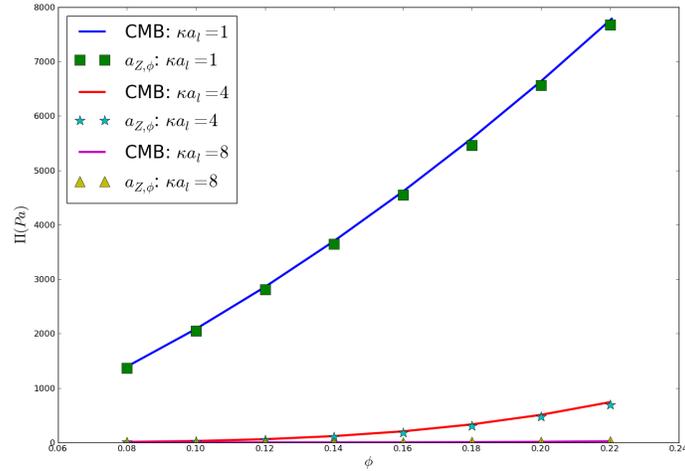


FIGURE 4.10: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique et à différents κa_l . $\mathcal{R} = 2$, $\mathcal{N} = 0.2$ et $\sigma^* = 5.05$.

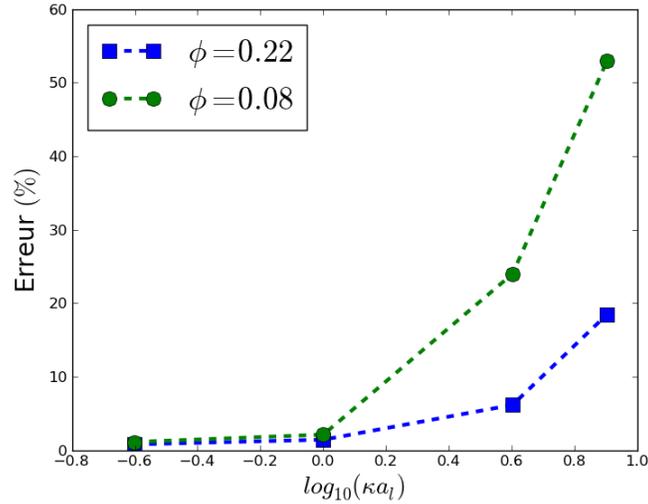


FIGURE 4.11: Erreur commise par le modèle calculant $a_{Z,\phi}$ en fonction du logarithme de la distance sans dimension κa_l à $\phi = 0.08$ et à $\phi = 0.22$. $\mathcal{R} = 2$, $\mathcal{N} = 0.2$ et $\sigma^* = 5.05$

Pour conclure, l'erreur commise en remplaçant le système bi-disperse par un système mono-disperse $a_{Z,\phi}$ est tout à fait acceptable dans la mesure où le modèle des cellules est appliqué d'une part en respectant la validité de l'approximation de cellule, et d'autre part en évitant le régime de saturation de charge encore mal compris pour des systèmes poly-dispersés.

4 CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était de proposer un modèle de rayon équivalent utilisable dans le modèle des cellules mono-disperse afin de remplacer l'utilisation d'un modèle des cellules bi-disperse. Nous en avons proposé trois et étudié leur précision en comparant leurs pressions osmotiques respectives à celles du modèle des cellules Bi-disperse pour différents rapports de taille et de nombre. Ces rayons ont été calculés à partir de différentes hypothèses. L'hypothèse selon laquelle la fraction volumique et la charge colloïdale se conservent en passant d'un système bi-disperse à un système mono-disperse équivalent, procure le résultat le plus précis. D'autres définitions ont été testées et il a été montré que l'estimation de la pression osmotique avec les autres modèles pouvait être relativement mauvaise. Ceci confirme qu'il faut être vigilant dans le choix du rayon dans les modèles. Par exemple, la taille moyenne trouvée expérimentalement par diffusion dynamique de la lumière donnerait un rayon équivalent proche de $a_{r_{moyen,\phi}}$, et donc des pressions osmotiques dans le modèle de cellule mono-disperse qui peuvent être relativement éloignées de la réalité.

Étudier comment l'existence de deux catégories de tailles perturbe l'établissement des zones « condensées » au voisinage des surfaces des colloïdes, et donc la valeur de Z_{eff} , susciterait également de l'intérêt. En tout cas, nous voyons que le modèle $a_{Z,\phi}$ peut être mis à mal par la condensation car $\Pi \sim Z_{\text{eff}}$ et non $\Pi \sim Z$. Il faudrait un modèle $a_{Z_{\text{eff}},\phi}$ avec $a_{Z,\phi}$ à faible charge et $a_{Z_{\text{eff}}^{\text{sat}},\phi}$ à charge élevée. Cela introduirait le choix supplémentaire de la charge effective qui resterait à être déterminée. Pour trouver le nombre de charges effectif équivalent, il faudrait d'abord déterminer Z_{eff} et $Z_{\text{eff}s}$. La conservation de la charge libre se traduit de la manière suivante :

$$n_{eq}Z_{\text{eff}}^{eq}(a_{eq}) = n_l Z_{\text{eff}}^l + n_s Z_{\text{eff}}^s \quad (4.26)$$

La conservation de la fraction volumique reste inchangée puisque :

$$n_{eq}a_{eq}^3 = n_s a_s^3 + n_l a_l^3 \quad (4.27)$$

La résolution de ce système donnerait accès à a_{eq} , n_{eq} et Z_{eff}^{eq} . Ces paramètres équivalents pourraient être utilisés dans le modèle $a_{Z_{\text{eff}},\phi}$. Cependant, pour obtenir Z_{eff} et $Z_{\text{eff}s}$ il serait nécessaire de ... résoudre le CMB [29] ! Le bénéfice d'utiliser un rayon équivalent serait perdu. Le problème de définir un modèle de rayon équivalent pour des systèmes très chargés reste donc ouvert.

Un autre point reste non élucidé dans les conditions de poly-dispersité où les détails de la structure de la dispersion pourrait avoir un effet sur le calcul de la pression osmotique. En effet, le CMB peut être valide même si κa_l est grand dans la mesure où de nombreux colloïdes bien plus petits rempliraient les interstices entre les plus grands. Dans ces conditions de grand \mathcal{R} , la pression osmotique totale donnée par le modèle de rayon équivalent ne serait pas valide, comme nous l'avons montré dans ce chapitre, alors que le CMB devrait continuer à donner de bons résultats. Le problème de la définition d'un rayon équivalent reste donc lui aussi ouvert dans le régime des grands rapports de taille.

La construction du CMB dans le chapitre (1) a montré que ce dernier pouvait être étendu à des systèmes composés de plus de deux tailles différentes. Il en est de même avec les hypothèses utilisées dans la construction du modèle de rayon équivalent le plus précis $a_{Z,\phi}$. Celles-ci montrent qu'un rayon équivalent et un nombre équivalent de colloïdes peuvent être calculés pour divers systèmes poly-disperses. Il serait intéressant de vérifier si cette implémentation est utilisable d'un point de vue pratique. Il est possible qu'en augmentant le nombre de valeurs « guess » L_1, L_2, \dots, L_N la méthode numérique de détermination de la pression osmotique ait de plus en plus de mal à converger.

5

SENSIBILITÉ DES MODÈLES D'ÉQUATIONS D'ÉTAT À LA MESURE DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES

1 INTRODUCTION

Dans les deux chapitres précédents, nous avons évalué des modèles numériques permettant d'estimer de façon précise et non onéreuse, l'équation d'état $\Pi(\phi)$ de dispersions colloïdales mono-disperses et bi-disperses concentrées. Pour fonctionner, le modèle des cellules, comme tous les autres modèles, exige des paramètres d'entrée. Dans notre cas, il s'agit du rayon des colloïdes a , de la densité de charge de surface des colloïdes σ , de la fraction volumique ϕ de la dispersion colloïdale et de la longueur de Debye κ^{-1} . Tous ces paramètres sont accessibles par mesure expérimentale et il est intéressant de connaître la sensibilité du modèle à l'incertitude sur la mesure de chacun des paramètres.

Dans une première section, cette incertitude sera calculée pour les différents paramètres : rayon, fraction volumique, densité de charge et longueur de Debye.

Dans une deuxième section, les différents types de charge ainsi que leur mode de mesure seront détaillés. La cohérence entre les modèles et les charges utilisées pour les alimenter sera évoquée.

Enfin, nous confronterons les résultats expérimentaux obtenus par une méthode de compression osmotique avec ceux du modèle des cellules en choisissant différentes définitions de la charge.

2 SENSIBILITÉ DE L'ÉQUATION D'ÉTAT À L'INCERTITUDE DE LA MESURE DES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES

Les questions qui seront abordées dans cette section concernent la sensibilité des modèles numériques à l'incertitude sur la mesure de la taille des particules, la longueur de Debye, la fraction volumique et la densité de charge de surface des colloïdales. L'écart entre les valeurs de la pression osmotique calculée avec un paramètre mesuré x et celles estimées en prenant en compte l'incertitude Δx sur la mesure du paramètre x .

$$Ecart = \frac{\Pi_x - \Pi_{x \pm \Delta x}}{\Pi_x} \quad (5.1)$$

avec Π_x , la pression osmotique calculée avec le paramètre x , $\Pi_{x+\Delta x}$, la pression osmotique obtenue avec le paramètre $x + \Delta x$ et $\Pi_{x-\Delta x}$, la pression osmotique obtenue avec le paramètre $x - \Delta x$.

La longueur de Debye κ^{-1} dépend de la force ionique, caractéristique de la concentration d'espèces ioniques présentes dans une dispersion colloïdale donnée. Elle est accessible par une mesure conductimétrique. Un *conductimètre LF 197i* donne par exemple une valeur de conductivité électrique D avec une précision de $\pm 5\%$ et une résolution de 1%.

Soit une solution ionique contenant p espèces de force ionique I avec λ_i la conductivité molaire ionique de l'espèce i . Par définition :

$$D = \sum_{i=1}^p \lambda_i I \quad (5.2)$$

Pour un électrolyte, la longueur de Debye se déduit de la valeur de la force ionique par :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2e^2 I \times 1000 \times N_A}} \quad (5.3)$$

En combinant (5.2) et (5.3), nous avons :

$$D = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2e^2} \sum_{i=1}^p \lambda_i \right) \kappa^2 \quad (5.4)$$

L'incertitude absolue sur la mesure de κ^{-1} étant :

$$\Delta \kappa^{-1} = \frac{\kappa^{-1} \Delta D}{2D} \quad (5.5)$$

alors, les valeurs limites de la longueur de Debye sont :

$$\kappa_{min}^{-1} = \kappa^{-1} - \Delta\kappa^{-1} \quad (5.6)$$

$$\kappa_{max}^{-1} = \kappa^{-1} + \Delta\kappa^{-1} \quad (5.7)$$

Par exemple pour un électrolyte tel que le *NaCl*, une lecture d'un conductimètre à $D = 6.11.10^{-5} S/cm$, correspond à une valeur de la force ionique de $4.10^{-4} mol.L^{-1}$ et $\kappa^{-1} = 15nm$. D étant connue à $\pm 5\%$, l'incertitude absolue $\Delta\kappa^{-1}$ est égale à $0.11nm$.

Sur la figure (5.1)(A), la pression osmotique calculée par le modèle des cellules linéaire en fonction de la fraction volumique est représentée pour une charge colloïdale de $0.04e/nm^2$ et un rayon des particules de $15nm$. La courbe en ligne continue est obtenue pour $\kappa^{-1} = 15nm$, celle en cercles ouverts pour $\kappa_{max}^{-1} = 15.11nm$ et les pointillés pour $\kappa_{min}^{-1} = 14.88nm$. Nous observons que l'incertitude sur la mesure de κ^{-1} a peu d'impact sur le calcul de $\Pi(\phi)$. Ceci est quantifié sur la figure (5.1)(B) illustrant l'écart maximal sur la pression osmotique qui est d'environ 3%.

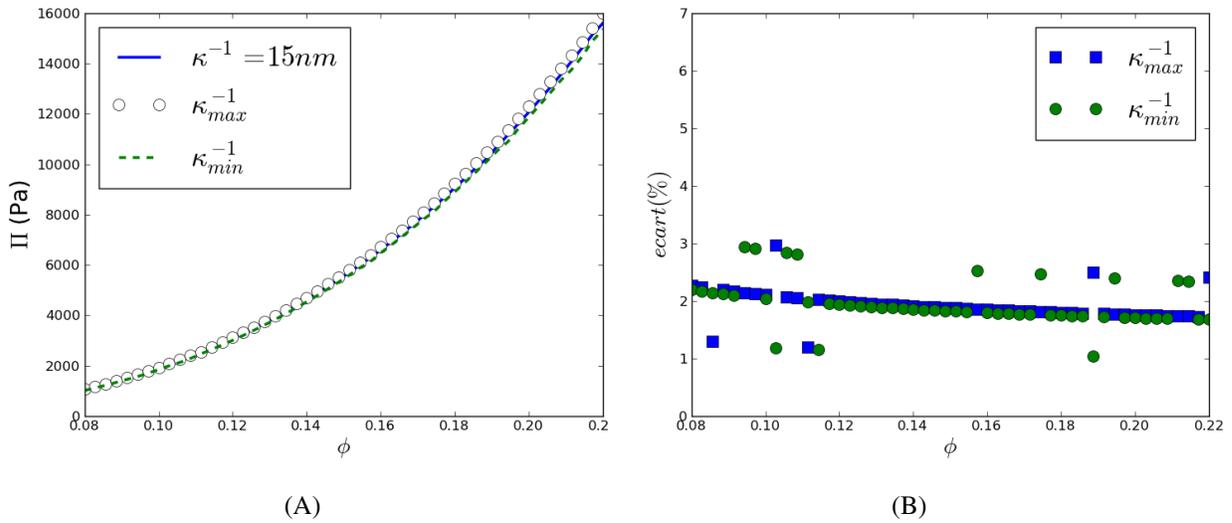


FIGURE 5.1: (A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à $\sigma = 0.04e/nm^2$ et $a = 15nm$. (B) Écart sur le calcul de la pression osmotique liée à la mesure de la longueur de Debye κ^{-1} .

La taille des colloïdes peut être déterminée par différentes méthodes : diffusion dynamique de la lumière (DLS : Dynamic Light Scattering), microscopie électronique à transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy)

ou encore diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small-Angle X-ray Scattering). Dans les travaux de Guillermo Orts-Gil et al. [47], la taille des particules de ludox TM50 a été mesurée de diverses manières. De ces différentes techniques, la méthode SAXS, la plus précise donne un diamètre de $30nm$ pour une incertitude absolue de $2.9nm$. L'écart maximal entre les valeurs de pression osmotique obtenues avec une taille a et celles prédites avec une taille $a \pm \Delta a$, est d'environ 34%. Ceci est représenté sur la figure (5.2)(A) où les résultats de simulations numériques sont réalisées pour $\kappa^{-1} = 15nm$ et $\sigma = 0.04e/nm^2$. La courbe en ligne continue correspond au cas où le rayon vaut $15nm$, les cercles ouverts sont les résultats de la borne inférieure $a_{min} = a - \Delta a$ et les pointillés de la borne supérieure $a_{max} = a + \Delta a$.

D'autres simulations ont été faites avec une taille obtenue de façon moins précise. Pour accéder à la mesure de la taille, la DLS est la technique la moins précise mais la plus accessible et répandue parmi les méthodes citées ci-dessus. Par cette méthode, nous obtenons pour des particules de ludox TM 50, une valeur de $31.7nm$ pour le diamètre avec une incertitude absolue de $4.1nm$. L'écart maximal que nous avons constaté est d'environ 50% et est déduit pour la fraction volumique la plus faible, c'est-à-dire 0.08.

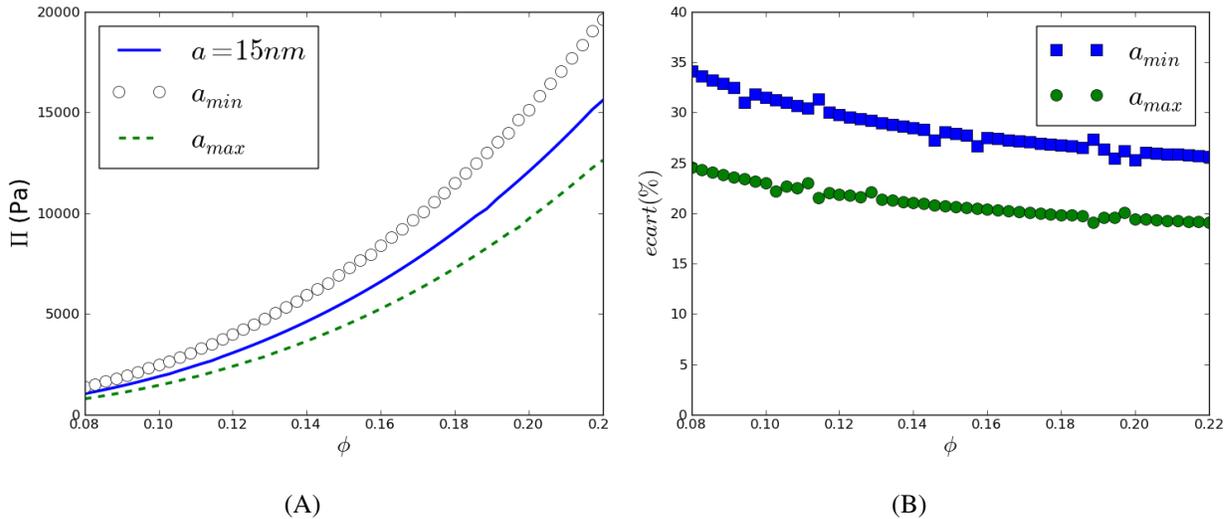


FIGURE 5.2: (A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à $\sigma = 0.04e/nm^2$ et $\kappa^{-1} = 15nm$. (B) Écart sur le calcul de la pression osmotique liée à la mesure de la taille des particules par SAXS.

Par définition, la fraction volumique est le rapport du volume de la phase solide sur celui de la dispersion, ce qui se traduit par :

$$\phi = \frac{m_{col}/\rho_{col}}{m_{sol}/\rho_{sol} + m_{col}/\rho_{col}} \quad (5.8)$$

avec m_{col} , la masse de la phase solide de la dispersion, m_{sol} , celle de la phase liquide (solvant), ρ_{col} , la masse volumique du colloïde étudié et ρ_{sol} , celle du solvant.

L'expression de l'incertitude absolue sur la mesure de la fraction volumique est :

$$\Delta\phi = \phi \left[\frac{\Delta m_{col}}{m_{col}} + \frac{\rho_{sol}\Delta m_{col}}{m_{col}\rho_{sol} + m_{sol}\rho_{col}} + \frac{\rho_{col}\Delta m_{sol}}{m_{col}\rho_{sol} + m_{sol}\rho_{col}} \right] \quad (5.9)$$

En considérant une masse égale à 1g d'une dispersion colloïdale, la mesure de m_{col} et m_{sol} permet de déterminer ϕ grâce à l'équation (5.8). Dans le cas des particules de silice dans de l'eau, nous avons $\rho_{col} = 2.2kg.L^{-1}$ et $\rho_{sol} = 1.0kg.L^{-1}$. Pour déterminer m_{col} et m_{sol} , un *dessiccateur SARTORIUS MA100* peut être utilisé. Il a une précision de pesée de 1mg et une précision de lecture de 0.01%.

Sur la figure (5.3)(A), la pression osmotique est calculée avec le modèle des cellules en utilisant comme fraction volumique les valeurs ϕ représentées par la ligne continue, $\phi_{min} = \phi - \Delta\phi$ correspondant aux cercles ouverts et $\phi_{max} = \phi + \Delta\phi$ aux pointillés. L'écart est illustré sur la figure (5.3)(B), il est de l'ordre de 2.15%.

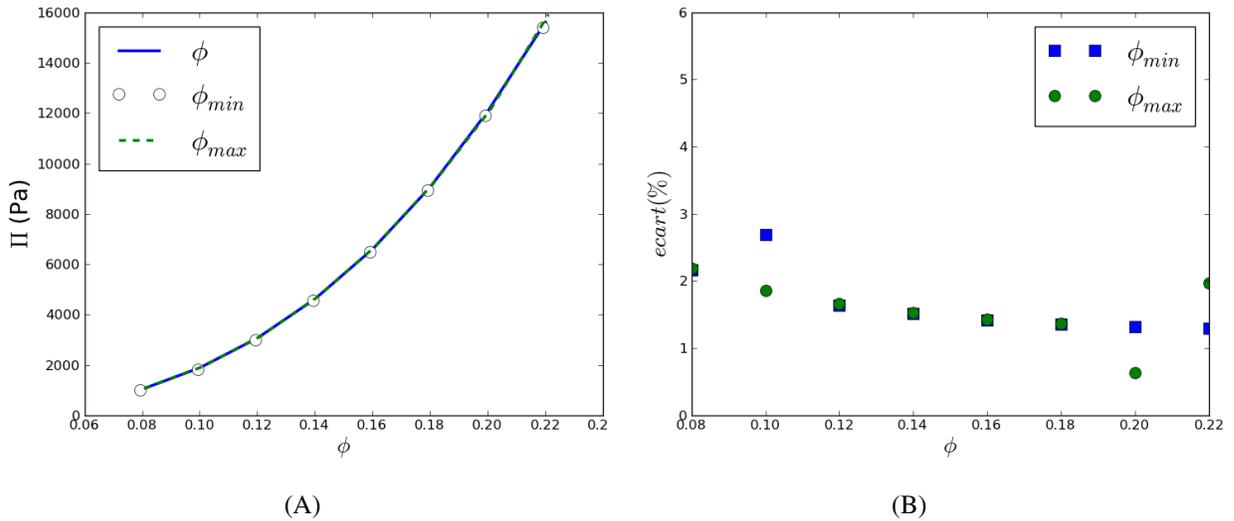


FIGURE 5.3: (A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à $\sigma = 0.04e/nm^2$, $\kappa^{-1} = 15nm$ et $a = 15nm$. (B) Écart sur le calcul de la pression osmotique liée à mesure de la fraction volumique ϕ .

Le dernier paramètre pour lequel nous souhaitons évaluer la sensibilité des modèles est la charge des colloïdes. Différentes charges peuvent être mesurées avec différentes techniques expérimentales dont l'électrophorèse ou la titration. Nous reviendrons sur la signification de chaque type de charge dans la section suivante. Ici, nous illustrons uniquement l'influence de la précision de la mesure de la charge par électrophorèse sur le calcul de la pression osmotique. Une expression analytique simplifiée de la densité de charge de surface électrophorétique σ est obtenue en écrivant l'égalité de la force de trainée $6\pi\eta a\vec{V}$ et d'une force électrostatique approchée par $Q\vec{E}$:

$$\sigma = \frac{Q}{4\pi a^2} = \frac{3}{2} \frac{\mu_e \eta}{a} \quad (5.10)$$

où Q représentant la charge colloïdale à laquelle nous avons accès par une mesure électrophorétique.

Dans les expressions ci-dessus, a représente le rayon hydrodynamique, $\mu_e = \left| \frac{\vec{V}}{E} \right|$ est la mobilité électrophorétique et η est la viscosité du solvant.

A partir de l'équation (5.10), l'expression de l'incertitude absolue sur σ est :

$$\Delta\sigma = \sigma \frac{\Delta\mu_e}{\mu_e} \quad (5.11)$$

Par exemple, pour une mobilité électrophorétique de $3.63 \times 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$ mesurée par l'appareil *Nanosizer ZS90* sur des particules de silices de rayon $7.5 nm$, l'équation (5.10) donne $\sigma = 0.040 e/nm^2$. Cet instrument mesure la mobilité avec une incertitude absolue de $\pm 0.12 \times 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$. Grâce à l'équation (5.11), nous trouvons une valeur maximale de σ de $0.041 e/nm^2$ et minimale de $0.039 e/nm^2$.

Sur la figure (5.4), la pression est calculée avec $\kappa^{-1} = 7.5 nm$ et $a = 7.5 nm$. Les valeurs de $\Pi(\phi)$ calculées avec σ , sa valeur minimale $\sigma - \Delta\sigma$ ou la maximale $\sigma + \Delta\sigma$, sont similaires. L'écart maximal lié à la mesure de la charge électrophorétique est de l'ordre de 5%.

D'après les résultats trouvés ci-dessus, le paramètre le plus sensible à l'incertitude sur la mesure est donc la taille des colloïdes. Cette étude permet, néanmoins, de montrer que la mesure des paramètres physico-chimiques est assez précise et que l'impact de leur incertitude sur l'estimation de la pression osmotique d'une dispersion est acceptable. Cependant, le choix du type de charge dans les modèles n'est pas toujours clair. C'est la raison pour laquelle dans la section suivante, ce problème sera discuté.

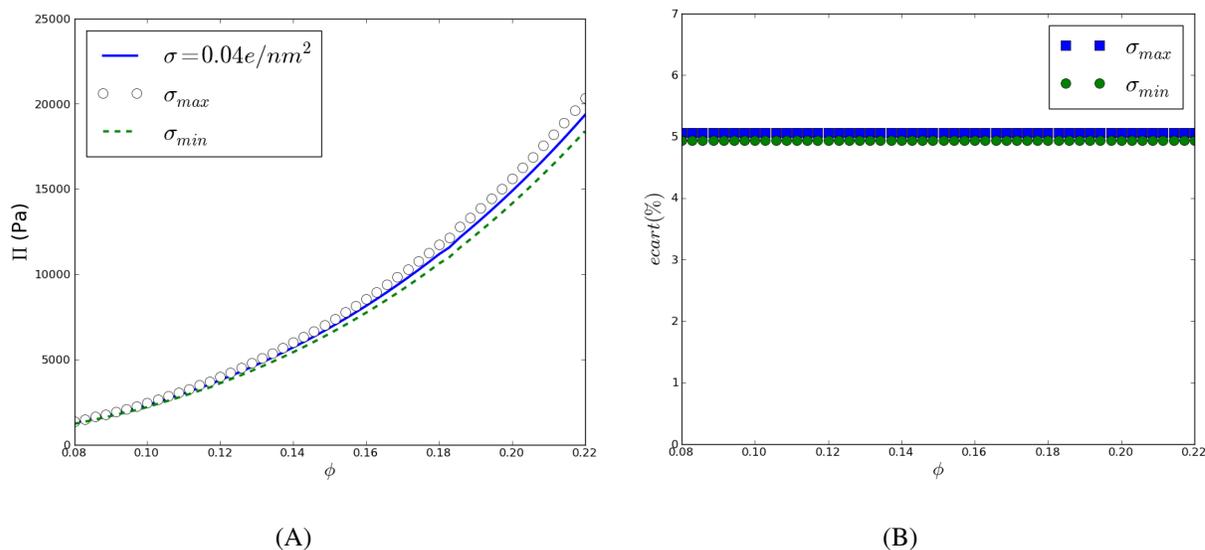


FIGURE 5.4: (A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique à $\kappa^{-1} = 7.5nm$ et $a = 7.5nm$. (B) Écart sur le calcul de la pression osmotique liée à mesure de la charge σ .

3 QUELLE DÉFINITION DE LA CHARGE POUR QUEL MODÈLE ANALYTIQUE OU NUMÉRIQUE ?

Comme évoqué plus haut, il y a plusieurs définitions de charges et plusieurs techniques de mesures associées à ces différentes définitions. Si l'incertitude sur la mesure de la charge électrophorétique a peu d'impact lors de l'établissement de l'équation d'état, son interprétation dans l'équation de Poisson-Boltzmann reste néanmoins complexe. En effet, la charge peut se mesurer à la surface du colloïde comme le montre la figure (5.5). Celle-ci s'appelle la charge nue ou potentiométrique. Lorsque la charge est déterminée par électrophorèse, elle est appelée charge électrophorétique.

Dans certaines conditions, les deux définitions coïncident mais ce n'est pas une généralité. Par exemple dans les travaux de Persello [6], la mesure de la charge de particules de silice ultra-pure (S24) immergées dans une solution aqueuse avec du $NaNO_3$ à une force ionique de $0.002mol/L$, montre une grande différence entre les valeurs obtenues par électrophorèse et celles déterminées par titration dans certaines conditions. Sur la figure (5.6), à $pH < 6$, la charge nue est égale à la charge électrophorétique. A $pH=9.5$, la charge électrophorétique est de $0.06e/nm^2$ et la charge nue (titration) est de $0.6e/nm^2$.

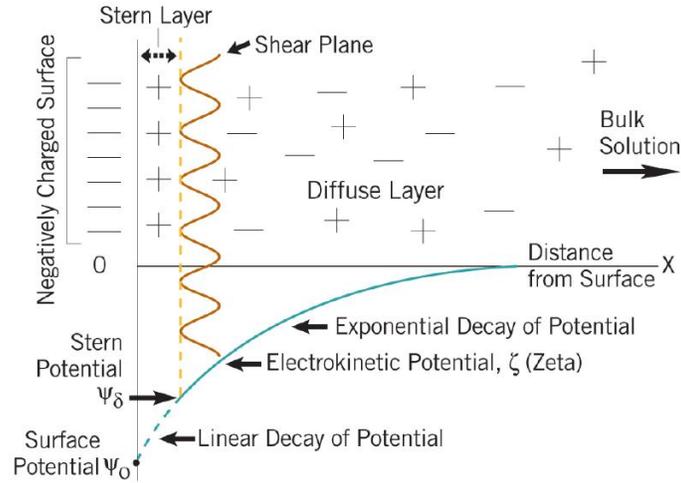


FIGURE 5.5: Évolution du potentiel électrostatique à partir de la surface chargée négativement jusqu'à la solution *bulk*. Illustration de la double couche électrique composée de la couche de Stern et de la couche diffuse. [*Particule Sciences, Drug Development Services*]

La charge nue correspond à la charge à la surface des colloïdes. Elle est liée aux groupements chimiques à la surface et dans le cas de particules de silice, à la protonation ou déprotonation des groupements hydroxyles de surface selon les relations suivantes :



La charge nue est mesurable par une méthode de titration potentiono-conductimétrique. Cette technique consiste à réaliser une titration acido-basique des sites de surfaces des colloïdes en faisant simultanément la mesure de pH du milieu (potentiométrie) et de la conductivité électrique. Ceci permet de connaître la quantité de fonctions acides ou de groupes acido-basiques présents, d'une part, dans la solution et, d'autre part, à la surface des particules [6]. Avec l'équation ci-dessous, il est possible de déduire la densité de charge de surface nue :

$$\sigma = \frac{F}{S} V ([M - OH_2^+] - [M - O^-]) \quad (5.14)$$

avec $[M - OH_2^+]$ et $[M - O^-]$, les concentrations des sites de surface qui sont chargées positivement et négativement, F , la constante de Faraday et S la surface totale des colloïdes. La charge nue est donc la charge

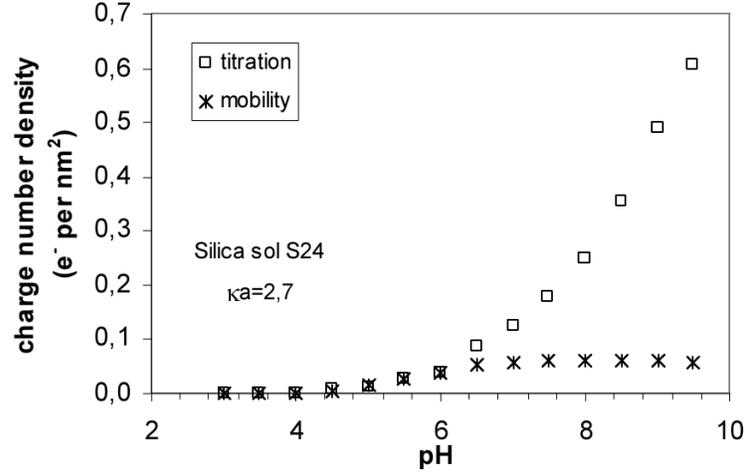


FIGURE 5.6: Densité de charge de surface (électrophorétique et nue) en fonction du pH d'une silice ultra-pure (S24). Les résultats sont tirés de [6].

réelle des particules.

La charge électrophorétique a une définition indirecte : il s'agit de la charge obtenue d'après la mobilité électrophorétique. On l'associe en général à une charge comprenant la charge du colloïde ainsi que les contre-charges saturés sous le plan de cisaillement. Ce dernier est situé entre une couche d'ions plus ou moins liés au colloïde et la couche diffuse (ions mobiles). Il s'agit donc d'une charge apparente. Si l'on soumet des colloïdes à un champ électrique extérieur \vec{E} , les particules chargées migrent à une vitesse \vec{V} proportionnelle au champ appliqué comme l'illustre la figure (5.7). La mobilité électrophorétique μ_e est définie comme le rapport de l'amplitude de la vitesse de migration sur celle du champ électrique :

$$\mu_e = \left| \frac{\vec{V}}{\vec{E}} \right| \quad (5.15)$$

Le potentiel ζ peut être déterminé selon les modèles disponibles dans la littérature : L'approximation de Henry reliant le potentiel ζ à la mobilité électrophorétique est [48] :

$$\mu_e = \frac{2}{3} \left(\frac{\epsilon \zeta}{\eta} \right) f(\kappa a) \quad (5.16)$$

où μ_e est la mobilité électrophorétique, $f(\kappa a)$ la fonction de Henry et ζ est le potentiel zêta.

La fonction de Henry est connue dans deux cas limites : Lorsque $\kappa a \ll 1$, c'est-à-dire la double couche électrique est très grande devant le rayon du colloïde, la fonction de Henry tend vers 1. Ce qui, dans l'équation (5.16), donne

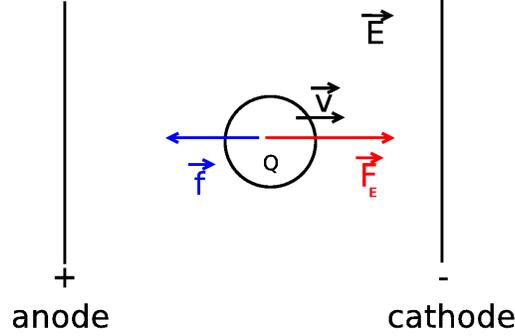


FIGURE 5.7: Migration d'une particule chargée, isolée et soumise à l'action du champ électrique. La force électrique F_E et la force visqueuse f , exercées sur le colloïde, se compensent.

l'équation de Hückel [49], [48] :

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{\mu_e \eta}{\epsilon} \quad (5.17)$$

Lorsque $\kappa a \gg 1$, l'épaisseur de la double couche électrique est petite devant le rayon du colloïde et la fonction de Henry tend vers $\frac{3}{2}$. L'équation qui en découle, attribuée à Smoluchowski [50], [13], [51], est alors :

$$\zeta = \frac{\mu_e \eta}{\epsilon} \quad (5.18)$$

D'autre part, O'Brien et White [52] ont développé un code numérique qui permet de relier la mobilité électrophorétique au potentiel zêta, pour toute valeur de κa et de ζ . Les équations gouvernant la distributions des ions et leur vitesse, l'hydrodynamique et le potentiel électrostatique autour du colloïde, sont résolues rigoureusement. La comparaison des valeurs numériques du potentiel zêta à celles données par les modèles limites montrent des écarts importants dans les valeurs intermédiaires de κa . Pour ces valeurs intermédiaires, il est aussi possible d'utiliser l'expression suivante obtenue par Ohshima [53] :

$$\mu_e = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{3\eta} \left[f_1(\kappa a) - \left(\frac{ze\zeta}{kT} \right)^2 \left\{ f_2(\kappa a) + \left(\frac{m_+ + m_-}{2} \right) f_3(\kappa a) \right\} \right] \quad (5.19)$$

Avec :

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2[1 + 2.5/\{\kappa a(1 + 2e^{-\kappa a})\}]^3}$$

$$f_2(\kappa a) = \frac{\kappa a \{ \kappa a + 1.3 \exp(-0.18\kappa a) + 2.5 \}}{2 \{ \kappa a + 1.2 \exp(-7.4\kappa a) + 4.8 \}^3}$$

$$f_3(\kappa a) = \frac{9\kappa a\{\kappa a + 5.2 \exp(-3.9\kappa a) + 5.6\}}{8\{\kappa a - 1.55 \exp(-0.32\kappa a) + 6.02\}^3}$$

où m_- et m_+ sont des paramètres dépendant de la nature des ions de l'électrolyte.

Cette expression analytique simple et pratique d'utilisation est valide lorsque $\kappa a < 10$ et $\frac{e|\zeta|}{k_B T} < 4$. Ce critère sera respecté ici avec les particules de ludox HS40 et TM50 puisque nous travaillerons dans des conditions où κa vaut 1 et 2. Pour un potentiel zêta d'environ $40mV$, correspondant dans la littérature au potentiel zêta des particules de silice, $\frac{e|\zeta|}{k_B T}$ est de 1.6. L'équation (5.19) est donc valide dans les systèmes que nous étudierons.

La charge électrophorétique ou la densité de charge de surface électrophorétique peut se déduire connaissant le potentiel zêta. Pour des colloïdes sphériques dans un électrolyte symétrique monovalent, l'expression proposée par Ohshima et al. [54] est :

$$\sigma = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \kappa k T}{e} \sinh\left(\frac{e\zeta}{2kT}\right) \left[1 + \frac{1}{\kappa a} \frac{2}{\cosh^2(e\zeta/4kT)} + \frac{1}{(\kappa a)^2} \frac{8 \ln[\cosh(e\zeta/4kT)]}{\sinh^2(e\zeta/2kT)} \right]^{1/2} \quad (5.20)$$

Cette équation qui est un développement limité d'ordre 2 sur $\frac{1}{\kappa a}$ donne des résultats précis dès que $\kappa a > 0.1$, et pour $\frac{e|\zeta|}{k_B T} > 1$. Les systèmes que nous étudierons respectent ce domaine de validité.

Pour illustrer la validité des équations (5.20) et (5.19), la densité de charge de surface électrophorétique qui en découle est comparée à celle obtenue par le code de O'Brien et White, valide pour toutes les valeurs de κa et du potentiel zêta. Les paramètres κa et μ_e sont tirés des travaux réalisés par Persello [6]. La résolution numériquement des équations (5.20) et (5.19) pour avoir σ , est beaucoup plus accessible que le code développé par O'Brien et White. Il suffit d'écrire l'équation (5.19) sous forme d'une fonction nulle et de la résoudre par recherche du zéro de la fonction ainsi établie. La fonction *fsolve* de *Python* permet cette résolution. La comparaison des valeurs de la densité de charge de surface électrophorétique de particules de silice ultra-pure de rayon $10nm$, dans une solution aqueuse contenant du NaN_3 s'avère très satisfaisante. La convergence des deux méthodes est illustrée sur le tableau (5.8) où la densité de charge de surface électrophorétique, calculée à partir du code de O'Brien et White, est identique à celle calculée à partir des deux formules de Ohshima détaillées plus haut.

$I(M)$	0.05	0.005	0.002
$\mu_e(10^{-8}m^2V^{-1}s^{-1})$	-1.34	-3.00	-3.80
$\sigma(e/nm^2)$ de O'Brien et White	0.061	0.061	0.060
$\sigma(e/nm^2)$ des équations (5.20) et (5.19)	0.063	0.061	0.060

FIGURE 5.8: Comparaison des valeurs de la densité de charge de surface électrophorétique obtenues d'une part avec le code de O'Brien et White, et d'autre part par l'expression analytique de Ohshima. Les particules sont des silices ultra-pure de $10nm$ rayon et dans un électrolyte de NaN_3 . Les résultats sont ceux de Persello [6].

Dans les modèles de renormalisation de charge, la charge utilisée est différente de la charge nue, et à priori différente de la charge électrophorétique. Nous pouvons nous demander si la charge renormalisée ou effective peut être assimilée à la charge électrophorétique. En effet, elles ont le même ordre de grandeur et le même concept d'ions « capturés ». La charge effective est constituée de la charge du colloïde et d'une couche d'ions « condensés ». Ces ions sont piégés dans la zone condensée parce qu'à l'intérieur, la force électrostatique entre les ions et les charges de surface $|\vec{F}_E^{\rightarrow}|$ est supérieure à la force brownienne $|\vec{F}_B^{\rightarrow}|$. A la surface de cette zone, $|\vec{F}_E^{\rightarrow}|$ est comparable à $|\vec{F}_B^{\rightarrow}|$ et au-delà de cette zone $|\vec{F}_E^{\rightarrow}| < |\vec{F}_B^{\rightarrow}|$. Est-ce que la charge électrophorétique peut être assimilée à la charge effective ? Si c'était le cas, cela voudrait dire qu'à la surface de la zone condensée, la force hydrodynamique $|\vec{F}_h^{\rightarrow}|$ serait comparable aux autres forces $|\vec{F}_E^{\rightarrow}|$ et $|\vec{F}_B^{\rightarrow}|$. Cela signifie que le nombre de Peclet défini comme :

$$P_e = \frac{6\pi\eta a_{ion}^3 \dot{\gamma}}{k_B T} \quad (5.21)$$

avec $\dot{\gamma}$, le taux de cisaillement, a_{ion} , le rayon d'un ion et η est la viscosité du solvant, est égal à 1.

Si $P_e = 1$, le cisaillement devient :

$$\dot{\gamma} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_{ion}^3} \quad (5.22)$$

Par exemple, dans un solvant aqueux contenant des ions sodium de rayon $0.2nm$ à des conditions normales de température, le cisaillement serait de $10^{11} s^{-1}$. La valeur importante que nous trouvons implique que la force hydrodynamique serait supérieure aux autres forces dans la zone condensée, ce qui n'est pas physique. En conséquence, le plan de cisaillement devrait donc être au-delà de la zone condensée. Comme la technique par électrophorèse mesure la charge au plan de cisaillement, nous pouvons en déduire qu'elle sera plus faible que la charge effective. Cependant, la densité en ions variant peu en dehors de la zone condensée en ions, nous pouvons estimer que la charge de surface électrophorétique est comparable à la densité de charge de surface effective σ_{eff} . En tout état de cause, nous pouvons utiliser le modèle des cellules Linéaire avec une charge électrophorétique en régime dilué car le plan de cisaillement se situe au-delà de la zone condensée.

Nous allons calculer l'équation d'état d'une dispersion colloïdale composée de particules de silice ultra-pure de $10nm$ de rayon et immergées dans un électrolyte de $NaNO_3$ à $0.002M$ à partir des trois définitions de la charge des colloïdes. Sur la figure (5.9)(A), les résultats en ligne continue sont calculés avec une charge électrophorétique tirée des travaux de Jacques Persello [6] et en utilisant le modèle des cellules Linéaire (LCM), les pointillés correspondent à une charge nue en utilisant le modèle des cellules non linéaire (CM). Les carrés sont les résultats établis par le LCM avec des paramètres effectifs σ_{eff} et κ_{eff} calculés comme décrit dans les travaux de Trizac et al. [7]. Les expressions analytiques de ces paramètres effectifs dépendent en particulier de la fraction volumique.

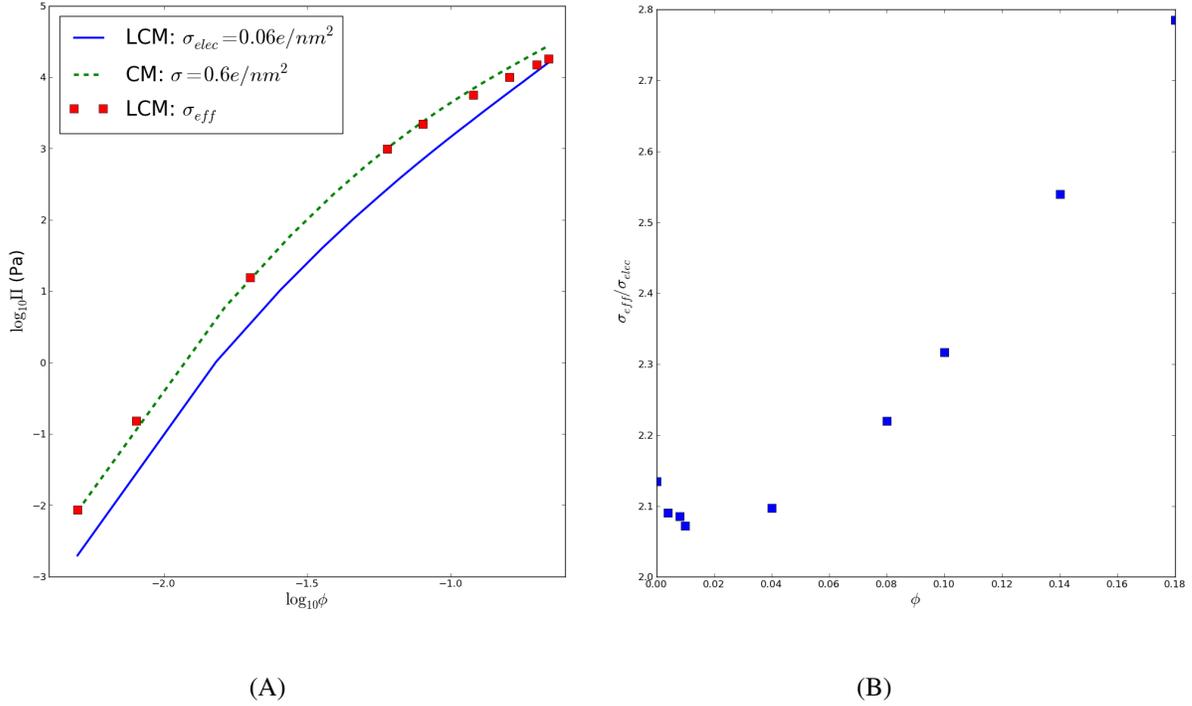


FIGURE 5.9: (A) Pression osmotique en fonction de la fraction volumique en log-log d'une dispersion de silice ultra-pure de rayon $10nm$ dans un électrolyte de N_aNO_3 de force ionique $0.002M$. Le léger écart constaté aux grands ϕ s'explique par le fait que dans le LCM, la linéarisation de Poisson-Boltzmann se fait autour de la valeur nulle du potentiel électrostatique tandis que dans [7] où sont déterminés les paramètres effectifs, elle se fait autour du potentiel électrostatique à la frontière de la cellule. (B) Rapport de la charge effective sur la charge électrophorétique en fonction de la fraction volumique.

Nous observons sur la figure (5.9)(A) que le modèle renormalisé appliqué dans le régime linéaire donne des résultats similaires au modèle non-linéaire, ce qui est attendu compte tenu des résultats de la littérature. Les résultats de la pression osmotique déterminés en utilisant la charge électrophorétique avec le LCM sont différents de ceux obtenus dans le LCM avec une charge effective. Nous ne pouvons donc pas assimiler la charge électrophorétique à la charge effective dans ces conditions. En effet, sur la figure (5.9)(B), la valeur de la densité de charge de surface effective est de l'ordre de 2 fois celle de la densité de charge de surface électrophorétique en régime dilué. Rappelons que la densité de charge électrophorétique est mesurée en régime dilué alors que la densité de charge effective dépend de ϕ . Pour bien comparer les deux, il faudrait mesurer la densité de charge de surface électrophorétique à différentes fractions volumiques, ce qui n'est pas le cas sur la figure (5.9)(B).

4 COMPARAISON AVEC DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans les travaux de la littérature qui s'attachent à la comparaison de résultats expérimentaux à des simulations, il est habituel de considérer la charge comme une variable d'ajustement. Dans cette étude, bien que très préliminaire, nous souhaitons faire cette comparaison sans ajustement de la charge des colloïdes. Le protocole expérimental complet est présenté dans l'annexe 2. Nous allons comparer deux approches. Dans la première approche, les simulations seront faites avec le LCM en considérant une charge électrophorétique. Dans la seconde approche, les simulations seront faites avec le CM en considérant une charge nue.

Dans le cas où $\kappa a = 1$, d'après le critère de validité du modèle des cellules établi dans le chapitre (3), le nombre sans dimension $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ est de l'ordre de 1.7 pour la fraction volumique la plus faible que nous utilisons pour la comparaison. Dans les conditions de pH choisies pour cette étude, c'est-à-dire $pH \sim 8.8$, la charge colloïdale se situe dans le régime de saturation. Cela induit une valeur très élevée de la charge sans dimension $\frac{Zl_B}{a}$. L'erreur commise par le modèle des cellules, quantifiée dans le chapitre (3), sera donc négligeable. Lorsque $\kappa a = 2$, pour une fraction volumique de 0.05 correspondant à la plus faible valeur, le nombre sans dimension $\kappa a \left(\phi^{-\frac{1}{3}} - 1 \right)$ est d'environ 3.4. Même si la charge colloïdale est élevée, l'erreur commise par le modèle des cellules est de l'ordre de 35% à ces faibles valeurs de ϕ , ce qu'il faudra prendre en compte lors de la comparaison des résultats numériques avec ceux de l'expérience.

Les matériaux que nous utilisons ici sont des particules de silice SiO_2 industrielles (Ludox HS40 et TM50) vendues par la société SIGMA-ALDRICH. Le choix de ces deux silices se justifie par le fait qu'elles ont été très étudiées. Les tailles des particules étant fixes, nous allons ajuster la longueur de Debye par l'intermédiaire de la force ionique en introduisant du sel monovalent ($NaCl$). Conformément à la littérature [55], le ludox HS40 a un diamètre d'environ $15nm$ et le ludox TM50 un diamètre de $30nm$. Ces tailles sont déterminées par SAXS, une des techniques les plus précises actuellement. La mesure de la mobilité électrophorétique est réalisée avec le NanoZiser ZS90. Les mesures sont réalisées dans des conditions de dilution élevées pour éviter la dépendance de cette dernière à la fraction volumique. Nous avons constaté entre, $\kappa a = 1$ et $\kappa a = 2$, peu de changement de la mobilité électrophorétique. C'est pourquoi la valeur de la densité de charge électrophorétique que nous calculerons par la suite, sera considérée identique pour les deux silices.

Les résultats de compression osmotique sont représentés sur la figure (5.10) avec une barre d'erreur due à la mesure expérimentale de ϕ de l'ordre de $\pm 2\%$. Cette valeur calculée sur un échantillon de ludox HS40 est présentée en annexe 2.

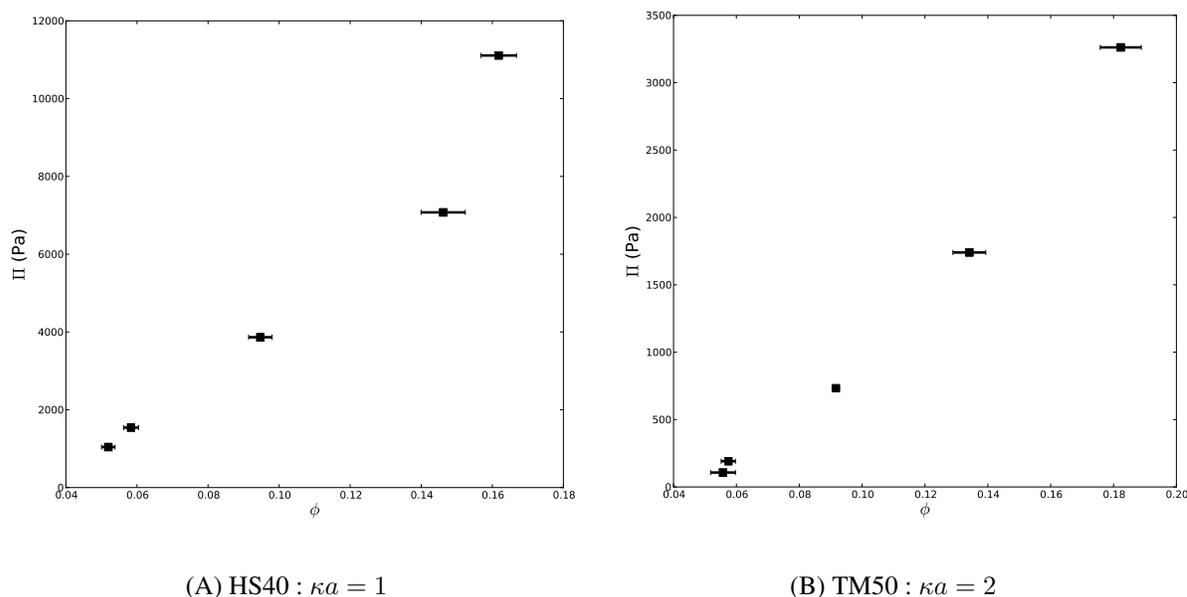


FIGURE 5.10: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique après 22 jours d'expérience.

La densité de charge de surface électrophorétique utilisée pour résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann dans le régime linéaire (LCM), sera calculée par différents modèles détaillés plus haut. Cependant à $\kappa a = 1$ ou 2, nous ne sommes ni dans le régime de Smoluchowski, ni dans celui de Hückel. Nous utiliserons ces deux modèles ici pour avoir une idée de l'écart par rapport au modèle de Ohshima considéré comme valide et précis dans nos conditions. Pour une mobilité électrophorétique mesurée sur du ludox HS40 de $-3.45 \cdot 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$ à $\kappa^{-1} = 7.5 nm$, sa densité de charge de surface est :

1. Lorsque le potentiel zêta est calculé avec l'équation (5.18) de Smoluchowski et la densité de charge de surface électrophorétique établie grâce à l'équation (5.20), égale à $0.053 e/nm^2$.
2. En choisissant le modèle de Hückel dont l'expression est donnée par l'équation (5.17) et lorsque la densité de charge de surface électrophorétique est déterminée par l'équation (5.20), égale à $0.085 e/nm^2$.

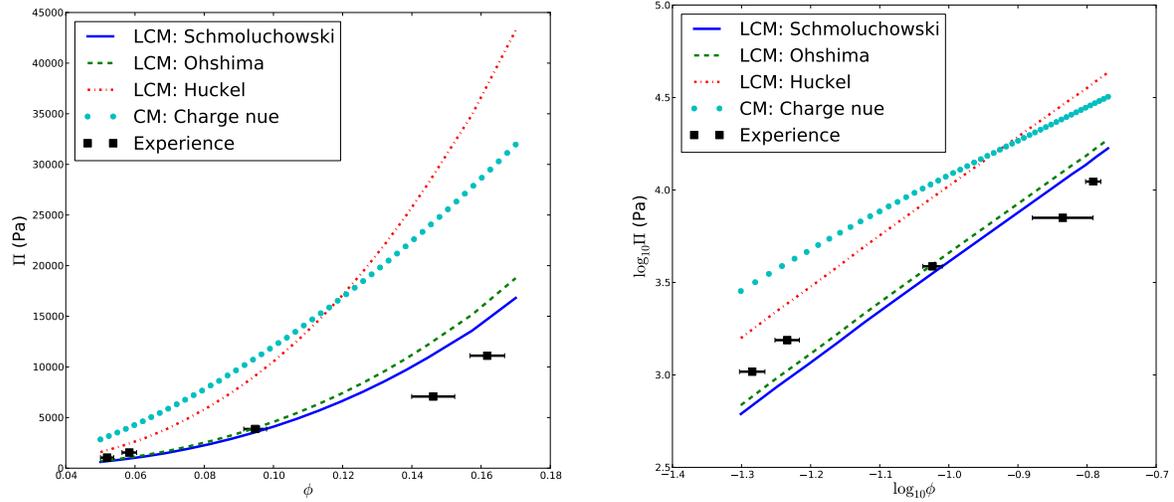


FIGURE 5.11: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique du ludox HS40 ($\kappa a = 1$). La charge électrophorétique est déterminée par différents modèles et la charge nue par titration.

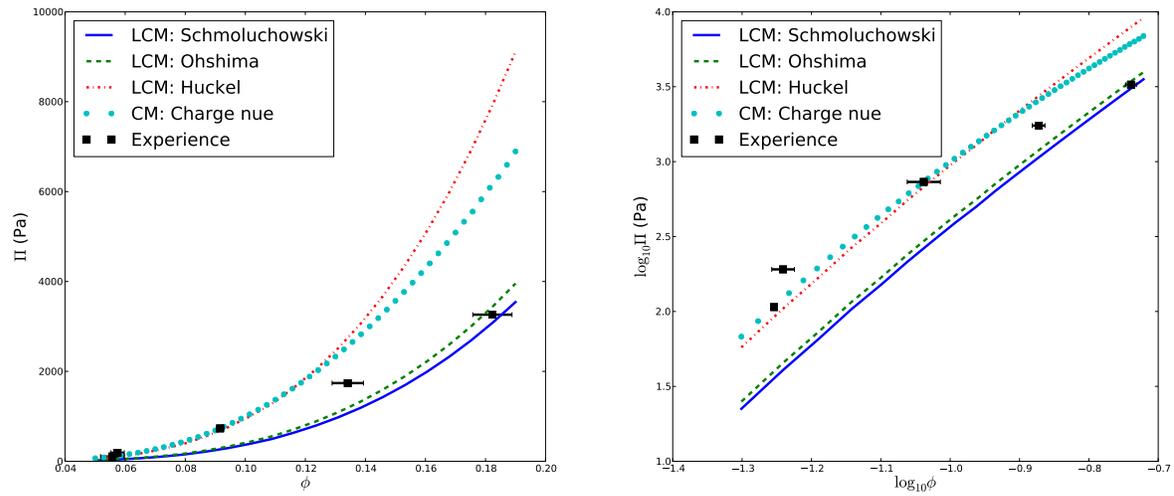


FIGURE 5.12: Pression osmotique en fonction de la fraction volumique du ludox TM50 ($\kappa a = 2$). La charge électrophorétique est déterminée par différents modèles et la charge nue par titration.

3. Lorsque le potentiel zêta est calculé par l'expression analytique de Ohshima correspondant à l'équation (5.19) et la densité de charge de surface électrophorétique est déterminée grâce à l'équation (5.20), égale à $0.056e/nm^2$.

Pour la valeur de la charge nue, nous nous sommes référés aux travaux publiés dans la littérature : La charge nue était dépendante du pH, nous avons relevé le pH après 22 jours de compression osmotique. Il est d'environ 8.7. D'après les travaux de [6], la valeur de la charge nue correspondant à ce pH correspondant est de $0.45e/nm^2$.

Sur les figures (5.11) et (5.12), nous observons que les résultats donnés par le modèle de Hückel sont très différents des résultats de compression osmotique. Cela illustre le fait que ce modèle ne reproduit pas les valeurs expérimentales, ce qui était prévisible puisque le modèle de Hückel est valide lorsque $\kappa a \ll 1$.

Sur les figures (5.11) et (5.12), nous constatons que les modèles de Smoluchowski et de Ohshima sont similaires lorsque $\kappa a = 1$ et $\kappa a = 2$. Si nous regardons la valeur de leur densité de charge de surface électrophorétique, nous voyons qu'elles sont quasiment identiques. La comparaison des résultats de la simulation avec ceux de l'expérience est acceptable. Même si à $\kappa a = 2$ aux faibles fractions volumiques, la comparaison semble être moins bonne, l'erreur commise par le modèle des cellules doit être prise en compte ici. Comme énoncé en début de section, le modèle des cellules est moins précis aux faibles fractions volumiques dans ce cas-ci.

Le dernier modèle que nous avons testé est celui dont la charge nue est mesurée par titration. Dans celui-ci où le modèle des cellules est employé en régime non linéaire contrairement aux autres modèles étudiés dans ce chapitre, les résultats du CM avec une charge nue sont très différents de ceux de l'expérience sur les figures (5.11) et (5.12). La comparaison des résultats de l'expérience avec ceux des simulations n'est donc pas bonne dans ces conditions avec une charge mesurée par titration. Ceci est surprenant puisque le CM avec une charge nue devrait donner une estimation acceptable de l'équation d'état. Certes dans la section (3) la comparaison des valeurs obtenues avec un LCM avec celles déterminées avec un CM a montré une différence, mais celle-ci reste moins importante qu'ici. C'est donc une question à la quelle il faut répondre dans une étude plus approfondie.

5 CONCLUSION

Le travail réalisé dans ce chapitre consiste à savoir si l'incertitude sur la mesure expérimentale des paramètres d'entrée est un facteur clé pour la précision du modèle de prédiction de la pression osmotique d'une dispersion colloïdale mono-disperse concentrée. L'étude concernant la sensibilité du modèle des cellules a montré que la précision des appareils de mesure est acceptable pour estimer correctement la pression osmotique d'une dispersion colloïdale, à l'exception de la mesure de la taille par DLS. Cette technique étant la plus connue et la plus répandue, il convient d'être vigilant lors de son utilisation.

La charge électrophorétique devrait être utilisée avec le modèle des cellules linéaire qui a une solution analytique puisque la zone d'ions sous le plan de cisaillement comprend la zone condensée des modèles de renormalisation. Le calcul de la pression osmotique avec le modèle des cellules linéarisé en utilisant la charge mesurée par

électrophorèse nous a permis de constater que les expressions analytiques donnant les grandeurs dérivées, telles que le potentiel zêta, peuvent induire des erreurs sur les prédictions théoriques selon le modèle choisi. Les modèles de calcul de ζ connaissant la mobilité électrophorétique utilisés sont ceux de Hückel, de Smoluchowski et de Ohshima. Lorsque $\kappa a = 1$ ou 2 , les deux derniers modèles se valent et la comparaison de leurs résultats avec ceux de l'expérience est satisfaisante. Par contre le modèle de Hückel est insuffisant dans ces mêmes conditions. Il est donc possible d'estimer la pression osmotique d'une dispersion colloïdale sans ajuster la charge. Cependant, la valeur de la charge employée devrait être utilisée avec beaucoup de précautions. La mobilité électrophorétique étant mesurée seulement en régime dilué, la comparaison avec l'expérience serait sûrement meilleure si à chaque valeur de ϕ , la charge électrophorétique correspondant à cette fraction volumique était employée dans le modèle des cellules linéaire.

Les résultats provenant du modèle des cellules non linéaire et de la charge déterminée par titration s'avèrent insuffisants dans ces conditions d'étude. Ceci est donc une surprise puisque nous nous attendions certes à un écart avec les résultats calculés avec la charge électrophorétique mais cet écart attendu devrait être moins important. Dans les conditions de pH utilisées ici, le paramètre de couplage développé en [21] et présenté dans le chapitre (1) est $\Xi \simeq 1.7$, ce qui est à la limite du domaine de validité de la théorie de Poisson-Boltzmann. Il est donc possible que le CM non-linéaire basé sur Poisson-Boltzmann soit insuffisant pour bien décrire la physique de la zone condensée. La charge électrophorétique est obtenue en faisant un bilan de forces sur un système dont la « frontière » est au-delà de la zone condensée, donc dans un régime où les corrélations entre ions sont négligeables et où la théorie de Poisson-Boltzmann est valide. C'est peut-être la raison pour laquelle le modèle des cellules avec une charge nue n'est pas satisfaisant alors que le LCM fonctionne assez bien avec une charge électrophorétique. Il serait intéressant de comparer ces résultats du modèle des cellules avec ceux d'un modèle des cellules basé sur la DFT pour vérifier si les corrélations entre ions ont un impact significatif sur l'équation d'état puisque dans la théorie de Poisson-Boltzmann, il n'existe pas de corrélations entre ions.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse, inscrit dans un contexte de recherche en ingénierie, est d'estimer quantitativement l'équation d'état à moindre coût et d'alimenter des modèles macroscopiques à partir de modèles mésoscopiques. En particulier le modèle des cellules a été identifié comme celui bien adapté aux conditions physico-chimiques des dispersions stabilisées : concentrations relativement élevées en sel.

Nous avons commencé par présenter une nouvelle approche numérique basée sur la dynamique Brownienne et permettant le calcul des forces électrostatiques multi-corps entre colloïdes de géométrie complexe et de charge potentiellement élevée, dans les limites de validité de la théorie de Poisson-Boltzmann. La valeur ajoutée de cette approche originale repose sur le fait que :

- a) Il n'y a pas d'hypothèse d'additivité par paires, de forme de potentiel d'interaction, de principe de superposition, donc les forces calculées sont «exactes».
- b) La micro-structure de la dispersion est obtenue.
- c) L'énergie libre de Helmholtz ou le grand potentiel des ions sont calculés directement connaissant le potentiel électrostatique et le champ électrique.
- d) La méthode Level-Set/Ghost Fluid permet de résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann sans restriction sur la forme de la particule chargée. Cette approche détermine donc l'équation d'état de systèmes poly-dispersés et non-homogènes.

Néanmoins, ce code de calcul a quelques faiblesses. En effet,

- a) Il peut être très coûteux en ressources numériques. C'est le cas lorsque nous utilisons la relation de Kirkwood-Buff pour estimer l'équation d'état.
- b) Il existe aussi des limitations inhérentes à Poisson-Boltzmann. Il s'agit de l'absence de corrélations et taille finie des ions.

Les principaux résultats sont présentés dans les trois derniers chapitres. Dans un premier temps l'erreur commise en supposant que la pression osmotique d'une dispersion mono-disperse est celle donnée par le modèle de cellule a été calculée par comparaison de cette dernière avec des résultats issus de simulations par dynamique Brownienne couplée à la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann. L'idée intuitive que le modèle des cellules est à retenir lorsque la distance moyenne entre particules $a(\phi^{-1/3} - 1)$ est inférieure à la longueur de Debye κ^{-1} a été confirmée. Plus précisément, nous avons montré que lorsque le ratio $\kappa.d = \kappa.a(\phi^{-1/3} - 1)$ est inférieur à 1.5, le modèle des cellules donne des pressions en bon accord avec une pression calculée en prenant en compte la structure réelle de la dispersion ; lorsque $\kappa.d > 4$, l'erreur est significative ; et entre les deux l'accord dépend de la charge des particules. Une dispersion avec des particules très chargées respecte mieux l'image d'une structure «solide», toutes autres choses égales par ailleurs. Nous avons aussi montré que cette erreur ne dépend pas des trois paramètres classiques du problème électrostatique ($\kappa.a, \phi, Z.l_B/a$) mais seulement des deux groupes ($\kappa.d, Z.l_B/a$). Le résultat essentiel est la figure (5.13), sur laquelle les courbes pour les plus faibles et fortes charges sont des courbes limites pour des charges nulles/infinies, respectivement.

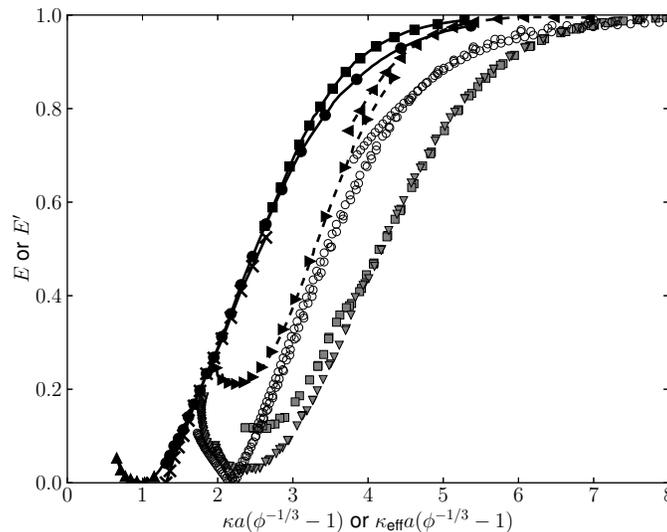


FIGURE 5.13: Erreur relative commise par le modèle des cellules en fonction $\kappa.d$.

Le modèle des cellules évalué au chapitre (3) suppose une suspension mono-disperse. Les suspensions réelles présentant le plus souvent un certain degré de poly-dispersité, nous avons testé deux approches de calcul de la pression osmotique pour des suspensions bi-disperses : le modèle des cellules comme proposé par van Roig et al. [29] et un modèle des cellules mono-disperse avec un rayon effectif «moyen» correspondant à une conservation de la fraction volumique et du nombre total de charges de surface dans la dispersion. Ce dernier modèle donne de bons résultats par rapport au modèle des cellules bi-disperse dans la gamme de validité de l'approximation du modèle des cellules et lorsque le régime de saturation est évité. Par exemple pour une fraction volumique dans l'intervalle $[0.08; 0.22]$, une longueur sans dimension κa_l inférieure à 4 avec a_l le rayon de la plus grande particule et de densité de charge de surface sans dimension de 20, l'erreur commise par le modèle équivalent est inférieure à 15%. Cette gamme correspond à un régime dans lequel la pression est essentiellement influencée par les contre-ions des colloïdes et non par les ions de sel. Si nous voulons étudier comment l'établissement des zones condensées au voisinage de la surface des colloïdes de tailles différentes perturbe le modèle équivalent, il faudrait déterminer le domaine de validité du CM bi-disperse et voir les effets de condensation.

Les modèles analytiques ou numériques, ceux mentionnés dans cette thèse mais aussi les autres, demande la prescription de valeurs d'entrée qui sont la taille des colloïdes, la concentration en sels, la charge des colloïdes et la fraction volumique. Même un modèle très précis serait inutilisable pour des applications d'ingénierie si sa dépendance vis-à-vis de petites incertitudes sur ces paramètres d'entrée était importante. Nous avons donc étudié dans le dernier chapitre de ce travail l'incertitude associée à la mesure des caractéristiques physico-chimiques d'une dispersion. Le résultat est assez rassurant : ces incertitudes restent maîtrisées (de l'ordre de quelques %) et ne provoquent pas de larges variations de l'équation d'état d'une dispersion. Cette étude est faite uniquement dans le cas où les incertitudes sur la taille et la polydispersité des dispersions ne sont pas prises en compte. Ceci nous a en revanche amené à évoquer les différents types de charges qui peuvent être définies ainsi que les méthodes de mesure qui leur sont associées. En particulier, il apparaît que la charge électrophorétique est obtenue par un bilan des forces sur un ensemble colloïde+coquille d'ions comprenant une éventuelle zone «condensée». Cette charge pourrait donc être utilisée avec la théorie de Poisson-Boltzmann linéarisée ou les différents résultats qui en découlent, en particulier la théorie DLVO ou le modèle des cellules linéarisé. Le lien, s'il en existe un, entre cette charge obtenue dans une situation de mise en mouvement des colloïdes par électrophorèse et une charge effective issue d'un modèle de renormalisation pour une dispersion à l'équilibre thermodynamique reste mal connu. Nous avons obtenu des charges électrophorétiques inférieures d'un facteur environ 2 aux charges effectives obtenues grâce au modèle des cellules. Pour éclaircir ce problème, la dynamique des ions au voisinage d'un colloïde se déplaçant sous l'effet d'un champ électrique reste à élucider pour des interactions dans le régime non-linéaire. En particulier, il serait intéressant de déterminer dans quelle mesure un «plan de cisaillement» peut vraiment être défini, de la même manière que l'existence d'une «couche condensée» a été étudiée [56]. Les deux concepts sont réminiscent de l'idée de couches limites de contre-ions résultant soit d'un équilibre entre forces électrostatiques et entropiques (couche condensée) soit d'un équilibre entre forces électrostatiques et hydrodynamiques (plan de cisaillement).

Malgré les nombreuses réponses auxquelles nous avons répondu dans de travail, ce dernier laisse néanmoins certaines questions en suspens, comme :

- a) Pourquoi constatons-nous des écarts entre résultats numériques et résultats expérimentaux dans le cas d'un modèle des cellules utilisé avec une charge nue ? Pour répondre à cette question il faudrait utiliser un modèle des cellules basé sur la DFT pour mieux prédire le comportement des ions dans la zone condensée, en particulier lorsque les corrélations entre ions ne sont pas négligeables. L'autre facteur à prendre en compte aussi est l'incertitude liée à la taille évaluée dans le chapitre (5) et à la distribution de tailles des particules illustrée au chapitre (4) avec le modèle de rayon équivalent qui utilise une taille moyenne de particules.
- b) Quel est le lien entre la charge effective et la charge électrophorétique ? Pour cela, il faudra simuler la mesure de la vitesse électrophorétique de façon très rigoureuse comme l'ont fait O'Brien et White.
- c) Dans le chapitre (3), qu'en est-t-il du modèle Jellium dans des cas un peu plus «fluid-like» pas adaptés au modèle des cellules ?
- d) La méthode PB-BD est tout de même onéreuse avec beaucoup de sel/de charges élevées. Il serait donc intéressant de vérifier si elle est vraiment avantageuse par rapport à la méthode Monte Carlo dans ces conditions.

ANNEXES

6 PREMIÈRE ANNEXE : MODÈLES DE CALCUL DE LA PRESSION OSMOTIQUE OSMOTIQUE BASÉE SUR LA THÉORIE LINÉAIRE ET LA RENORMALISATION DE LA CHARGE

Cette technique consiste à résoudre un problème linéaire, en utilisant des paramètres renormalisés ($\kappa_{\text{eff}}a, \phi, \frac{Z_{\text{eff}}l_B}{a}$). L'idée qui se trouve derrière l'utilisation de ces paramètres renormalisés (effectifs), c'est de prendre en compte les effets non-linéaires de l'équation de Poisson-Boltzmann avec un potentiel de paire basé sur la théorie linéaire. Le terme *effectif* est employé ici car le potentiel de paire effectif ne reflète pas seulement le vrai potentiel de paire entre particules mais il intègre aussi l'effet indirect de tous les ions et des molécules de solvant sur les colloïdes. Ce potentiel de paire effectif est tiré de la forme du potentiel de Yukawa [5] sauf que la charge des particules est renormalisée. Le potentiel effectif s'écrit comme suit :

$$u_{\text{eff}}(r) = \frac{Z_{\text{eff}}^2 l_B}{\beta} \left(\frac{\exp(\kappa_{\text{eff}}a)}{1 + \kappa_{\text{eff}}a} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa_{\text{eff}}r)}{r} \quad (5.23)$$

avec r la distance séparant les positions des centres de particules sphériques de rayon a .

Les résultats de la pression calculée avec un modèle combinant la renormalisation de la charge Z_{eff} avec l'équation Poisson-Boltzmann linéarisée, sont censés correspondre à ceux d'un problème résolu avec des paramètres réels ($\kappa a, \phi, \frac{Zl_B}{a}$).

Comme il est difficile de résoudre analytiquement l'équation de Poisson-Boltzmann, il n'existe pas de théorie analytique générale qui permet de calculer les paramètres renormalisés Z_{eff} et κ_{eff} . Ils peuvent par exemple être déterminés numériquement [7], [4], [5].

Dans les travaux préliminaires de Alexander [12] à ce sujet, nous constatons que la charge effective des colloïdes utilisée dans l'équation (5.23) dépend fortement de la valeur de charge réelle. A faible charge, la charge effective correspond à la charge réelle confirmant ainsi la validité de l'approximation de Debye-Hückel. A charge élevée, la charge effective n'augmente pas de façon infinie. Elle atteint une valeur limite correspondant à un régime dit de saturation.

Il existe plusieurs méthodes d'accès à la pression osmotique connaissant le potentiel de paire effectif u_{eff} . Le **One Component Model** Renormalisé (OCM) en est un. Dans ce modèle, les colloïdes sont gouvernés par les interactions inter-particulaires effectives qui dérivent du potentiel de paire effectif comme le montre l'équation suivante :

$$F_i^{\text{eff}} = -\nabla_i u_{\text{eff}} \quad (5.24)$$

Dans les travaux de Denton [4], la pression osmotique est obtenue en utilisant une méthode variationnelle basée sur le développement de l'énergie libre autour d'une configuration de sphères dures, impliquant u_{eff} . Cette pression calculée en se basant sur la théorie de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée (LPB) et sur les interactions effectives (EI) est notée $\Pi_{\text{LPB-EI}}$.

Dans les travaux de Dobnikar et al [5], la pression osmotique peut se calculer à partir de la compressibilité isotherme χ mais aussi de la solution l'équation de Ornstein-Zernike (OZ). Grâce à la fonction de distribution radiale $g(r)$ qui est la solution de OZ, le facteur de structure $S(0)$ aux grandes longueurs d'onde peut être calculé. A partir de la formule de Kirkwood-Buff, il sera alors possible de calculer la pression osmotique. Les résultats de la pression osmotique tirée de ces travaux est notée Π_{OCM} .

7 DEUXIÈME ANNEXE : DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'ÉQUATION D'ÉTAT

7.1 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

La détermination expérimentale de l'équation d'état $\Pi(\phi)$ repose sur la méthode de compression osmotique. Un sac semi-perméable rempli de dispersion colloïdale est plongé dans une solution de polymère de pression osmotique connue. Cette pression est déterminée grâce à l'équation d'état du PEG35000 suivante [57] :

$$\log \Pi_{\text{PEG}} = a + b \cdot (w(\%))^c \quad (5.25)$$

où Π_{PEG} est la pression osmotique de la solution de PEG, $w(\%)$ est la concentration massique en polymère. $a = 0.49$, $b = 2.5$ et $c = 0.24$ sont des constantes.

La masse de PEG à dissoudre est calculée comme suit :

$$m_{PEG} = w(\%) * m_{PEG+eau} \quad (5.26)$$

avec m_{PEG} la masse de PEG et $m_{PEG+eau}$ la masse du PEG plus celle de l'eau.

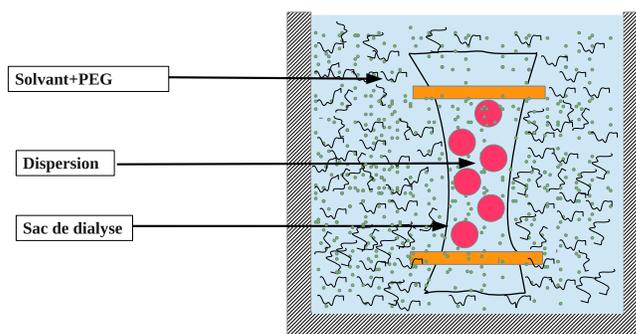
Le polymère stresser utilisé est le Polyéthylène glycol de masse molaire $35000g.mol^{-1}$. Ce choix se justifie par sa bonne précision aux faibles pressions osmotiques. Avec les tailles des ludox HS40 et TM50, les valeurs de la pression osmotique seront supérieures à $100Pa$ pour rester dans le domaine de validité du polymère. Il est fabriqué par Fluka sigma-Aldrich, France. Il est choisi de sorte à ne pas traverser la membrane pour se retrouver dans la dispersion à concentrer ou diluer selon les cas. Seuls le solvant et les espèces ioniques sont capables de traverser la membrane de dialyse. La membrane de dialyse (Spectra/Por®, Spectrum, Rancho Dominguez, USA) a un seuil de coupure de $12 - 14kD$, c'est-à-dire qu'elle ne laisse passer que des objets de taille inférieure à $5 nm$ [58].

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la pression osmotique dans le sac est identique dans la solution de polymère. Des mesures de la fraction volumique sont réalisées régulièrement grâce à un analyseur d'humidité du fabricant Sartorius Mechatronics. L'échantillon de dispersion colloïdale est pesé au départ, puis chauffé jusqu'à évaporation totale de la phase liquide. Connaissant les masses initiale de la dispersion et finale (phase solide), la fraction volumique peut se calculer de la manière suivante :

$$\phi = \frac{V_{silice}}{V_{total}} = \frac{m_{silice}\rho_{eau}}{m_{silice}\rho_{eau} + (m_{totale} - m_{silice})\rho_{silice}} \quad (5.27)$$

avec $m_{totale}(kg)$, la masse initiale de la dispersion, $m_{silice}(kg)$, la masse de la dispersion après passage dans le dessiccateur (après évaporation d'eau), $\rho_{silice} = 2.2kg.m^{-3}$, la masse volumique de la silice et $\rho_{eau} = 1kg.m^{-3}$ celle de l'eau.

Lorsque nous voulons appliquer une longueur de Debye donnée, il suffit de fixer sa force ionique dans le solvant. Nous travaillerons avec un électrolyte symétrique 1 : 1 de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$). La force ionique qui détermine l'activité des ions dans la solution aqueuse se détermine grâce à une courbe d'étalonnage qui donne l'évolution de la conductivité électrique du $NaCl$ en fonction de sa concentration ionique I . Une fois que la solution de PEG est préparée, les sacs de dialyse remplis de dispersion et fermés hermétiquement avec des pinces, sont immergés dans des bacs comme l'illustre le schéma (5.14).



1

FIGURE 5.14: Illustration de la compression osmotique d'une dispersion colloïdale dans un solvant aqueux contenant du PEG.

7.2 PRÉCAUTIONS À PRENDRE

Les pressions osmotiques expérimentales sont imposées par compression osmotique à l'aide l'équation d'état du PEG35000. Cependant, d'après la littérature, le vieillissement de ce polymère peut être accéléré par la lumière. En effet, en présence de lumière, sa masse molaire a tendance à diminuer [59] et cela entraîne une diminution de la pression estimée initialement. Ce problème est donc anticipé et pris en compte dans nos expériences en entourant soigneusement les bacs de papier aluminium durant toute l'expérience.

Pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux aux résultats numériques, les dispersions doivent être à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la fraction volumique devient constante. C'est la raison pour laquelle la fraction volumique est mesurée régulièrement. La mesure se fait grâce une balance dessiccatrice. Nous prélevons de façon régulière un échantillon de dispersion que nous passons dans le dessiccateur et celui-ci détermine la masse restante au cours de l'évaporation liquide. Il est alors possible de calculer la fraction volumique de la dispersion. Nous observons sur la figure (5.15)(A) que le ludox HS40 a besoin d'au moins 5 jours pour être en équilibre. La répétabilité de la mesure de la fraction volumique est très satisfaisante car chaque point expérimental est la moyenne de deux valeurs mesurées sur des échantillons différents mais avec des sacs de dialyse plongés dans la même solution de polymère. L'incertitude due à la reproductibilité des mesures est très faible. Sur la figure (5.15)(A), entre le cinquième jour et le trentième, $\phi = 7.5\% \pm 2\%$.

Ces dispersions colloïdales ont des pH très élevés. Pour le ludox HS40, le pH vaut 9.8 et pour le TM50, il est égal à 8.9. L'évolution du pH pendant la compression osmotique a été suivie régulièrement. Nous observons sur la figure (5.15)(B) donnant l'évolution du pH d'une dispersion colloïdale (ludox HS40) dans une solution de polymère en fonction du temps. Au dixième jour, le pH est d'environ 9.2 et au trentième jour, il avoisine 8.8.

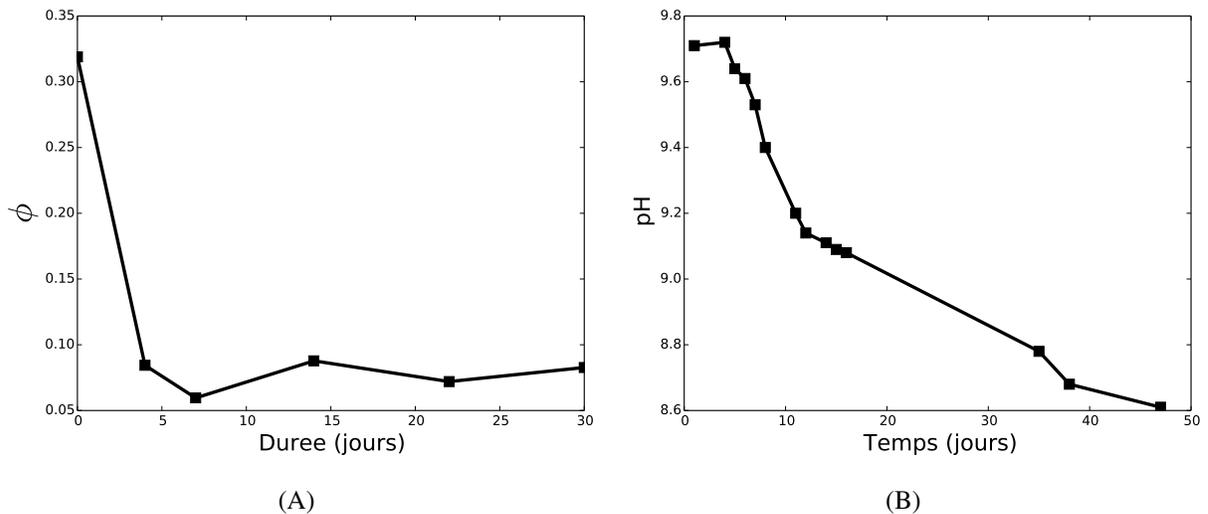


FIGURE 5.15: (A) Fraction volumique en fonction de temps. Cette figure illustre le temps nécessaire pour que la dispersion soit à l'équilibre. (B) Évolution du pH dans la solution de polymère stressé contenant un sac de dialyse rempli de ludox HS40 en fonction du temps.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Hirofumi. Ion transport in nanofluidic channels. *Chem. Soc. Rev.*, 39 :901–911, 2010.
- [2] S. L. Carnie and D. Y.C. Chan. Interaction free energy between identical spherical colloidal particles : The linearized poisson-boltzmann theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 155(1) :297 – 312, 1993.
- [3] S. L. Carnie, D. Y.C. Chan, and J. Stankovich. Computation of forces between spherical colloidal particles : Nonlinear poisson-boltzmann theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165(1) :116 – 128, 1994.
- [4] A. R. Denton. Poisson–boltzmann theory of charged colloids : limits of the cell model for salty suspensions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(36), 2010.
- [5] J. Dobnikar, R. Castañeda-Priego, H. H. von Grünberg, and E. Trizac. Testing the relevance of effective interaction potentials between highly-charged colloids in suspension. *New Journal of Physics*, 8(277), 2006.
- [6] Eugène Papirer. *Adsorption on silica surfaces*. CRC Press, 2000.
- [7] E. Trizac, L. Bocquet, M. Aubouy, and H. H. von Grunberg. Alexander’s prescription for colloidal charge renormalization. *Langmuir*, 19(4027-4033), 2003.
- [8] H. Ohshima, T. W. Healy, and L. R. White. Accurate analytic expressions for the surface charge density/ surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 90(1), 1984.

-
- [9] A. F. Routh and W. B. Russel. Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films. *AICHE journal*, 44(9) :2088–2098, 1998.
- [10] J. N. Ryan and M. Elimelech. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and surfaces A : Physicochemical and engineering aspects*, 107 :1–56, 1996.
- [11] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter. *Colloidal dispersions*. Cambridge university press, 1992.
- [12] S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. Pincus, and D. Hone. Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals : Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 80(5776), 1984.
- [13] P. Linse and V. Lobaskin. Electrostatic attraction and phase separation in solutions of like-charged colloidal particles. *The Journal of Chemical Physics*, 112(3917), 2000.
- [14] M. Delhomme, B. Jönsson, and C. Labbez. Monte carlo simulations of a clay inspired model suspension : the role of rim charge. *Soft Matter*, 8(37) :9691–9704, 2012.
- [15] H. Löwen, J. P. Hansen, and J. N. Roux. Brownian dynamics and kinetic glass transition in colloidal suspensions. *Physical Review A*, 44(2) :1169, 1991.
- [16] C. Labbez, B. Jönsson, M. Skarba, and M. Borkovec. Ion-ion correlation and charge reversal at titrating solid interfaces. *Langmuir*, 25(7209-7213), 2009.
- [17] A. A. Kornyshev, W. Schmickler, and M. A. Vorotyntsev. Nonlocal electrostatic approach to the problem of a double layer at a metal-electrolyte interface. *Physical Review B*, 25(8), 1982.
- [18] B. E. Conway, J. O'M. Bockris, and I. A. Ammar. The dielectric constant of the solution in the diffuse and helmholtz double layers at a charged interface in a aqueous solution. 1951.
- [19] R. Kjellander and S. Marčeljja. Correlation and image charge effects in electric double layers. *Chemical physics letters*, 112(1) :49–53, 1984.
- [20] R. Kjellander and S. Marčeljja. Correlation and image charge effects in electrical double layers. *Chemical Physics Letters*, 114(1) :124, 1985.
- [21] R. R. Netz. Electrostatics of counter-ions at and between planar charged walls : from poisson-boltzmann to the strong-coupling theory. *The European Physical Journal E*, 5(1) :557–574, 2001.

- [22] S. A. Barr and A. Z. Panagiotopoulos. Interactions between charged surfaces with ionizable sites. *Langmuir*, 27(8761-8766), 2011.
- [23] N. E. Hoskin and S. Levine. The interaction of two identical spherical colloidal particles. ii. the free energy. *J. Am. Chem. Soc.*, 248(951), 1956.
- [24] K. A. Sharp and B. Honig. Calculating total electrostatic energies with the nonlinear poisson-boltzmann equation. *J. Phys. Chem.*, 94(7684-7692), 1990.
- [25] M. Deserno and H. H. von Grünberg. Osmotic pressure of charged colloidal suspensions : A unified approach to linearized poisson-boltzmann theory. *Physical Review E*, 66(011401), 2002.
- [26] F. Sedlmeier, D. Horinek, and R. R. Netz. Spatial correlations of density and structural fluctuations in liquid water : A comparative simulation study. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(1391-1398), 2011.
- [27] M. Deserno and C. Holm. *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*, 27-52. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [28] H. Wennerström, B. Jönsson, and P. Linse. The cell model for polyelectrolyte systems. exact statistical mechanical relations, monte carlo simulations, and the poisson-boltzmann approximation. *J. Phys. Chem.*, 76(4665), 1982.
- [29] A. Torres, G. Téllez, and R. van Roij. The polydisperse cell model : Non-linear screening and charge renormalization in colloidal mixtures. *J. Phys. Chem.*, 128(154906), 2008.
- [30] M. Fushiki. Molecular-dynamics simulations for charged colloidal dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, 97(9) :6700–6713, 1992.
- [31] F. Gibou, R. P. Fedkiw, L. T. Cheng, and M. Kang. Brownian dynamics simulation of hard-sphere colloidal dispersions. *Journal of Computational Physics*, 176(205-227), 2002.
- [32] S. Chen, B. Merriman, S. Osher, and P. Smereka. A simple level set method for solving stefan problems. *Journal of Computational Physics*, 135(1) :8 – 29, 1997.
- [33] X. D. Liu, R. P. Fedkiw, and M. Kang. A boundary condition capturing method for poisson's equation on irregular domains. *Journal of Computational Physics*, 160(151-178), 2000.

-
- [34] D. L. Ermak and J. A. McCammon. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 69(1352), 1978.
- [35] D. R. Foss and J. F. Brady. Self-diffusion in sheared suspensions by dynamic simulation. *J. Fluid Mech.*, 401(243-274), 1999.
- [36] D. R. Foss and J. F. Brady. Brownian dynamics simulation of hard-sphere colloidal dispersions. *Journal of Rheology*, 41(629), 2000.
- [37] W. R. Bowen and A. O. Sharif. Adaptive finite-element solution of the nonlinear poisson–boltzmann equation : A charged spherical particle at various distances from a charged cylindrical pore in a charged planar surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187(2) :363 – 374, 1997.
- [38] P. L. Alexander and N. Lars. Monte carlo simulation study of ion distribution and osmotic pressure in hexagonally oriented dna. *The Journal of Chemical Physics*, 99(25), 1998.
- [39] B. V. Derjaguin and L. D. Landau. The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions. *Acta Physicochim. URSS*, 14 :633–52, 1941.
- [40] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, and K. Van Nes. *Theory of the stability of lyophobic colloids : the interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier New York, 1948.
- [41] E. Trizac, L. Belloni, J. Dobnikar, H. H. von Gruenberg, and R. Castaneda-Priego. Macroion virial contribution to the osmotic pressure in charge-stabilized colloidal suspensions. *Physical Review E*, 75(1), 2007.
- [42] Y. Hallez, J. Diatta, and M. Meireles. A quantitative assessment of the accuracy of the poisson-boltzmann cell model for salty suspensions. *Langmuir*, 2014.
- [43] M.-S. Chun and W. R. Bowen. Rigorous calculations of linearized poisson–boltzmann interaction between dissimilar spherical colloids and osmotic pressure in concentrated dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272(300-339), 2004.
- [44] H. Ohshima. Electrostatic interaction between two dissimilar spheres with constant surface charge density. *Journal of Colloid and Interface Science*, 170(432-439), 1995.
- [45] E. Trizac, M. Aubouy, and L. Bocquet. Analytical estimate of effective charges at saturation in poisson-boltzmann cell models. *J. Phys : Condens. Matt.*, S291(15), 2003.

- [46] E. Trizac and Y. Levin. Renormalized jellium model for charge-stabilized colloidal suspensions. *Physical Review E*, 69(031403), 2004.
- [47] G. Orts-Gil, K. Natte, D. Drescher, H. Bresch, A. Manton, J. Kneipp, and W. Österle. Characterisation of silica nanoparticles prior to in vitro studies : from primary particles to agglomerates. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(4) :1593–1604, 2011.
- [48] V. Lobaskin, B. Dünweg, and C. Holm. Electrophoretic mobility of a charged colloidal particle : a computer simulation study. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(38) :S4063, 2004.
- [49] P. Debye and E. Huckel. Phys. z., 24, 185 (1923) ; p. debye. *Phys. Z*, 25 :93, 1924.
- [50] M. V. Smoluchowski. Contribution to the theory of electro-osmosis and related phenomena. *Bull Int Acad Sci Cracovie*, 3 :184–199, 1903.
- [51] P. H. Wiersema, A. L. Loeb, and J. Th. G. Overbeek. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 22 :78 – 99, 1966.
- [52] R. W. O'Brien and L. R. White. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 : Molecular and Chemical Physics*, 74 :1607–1626, 1978.
- [53] H. Ohshima. Approximate analytic expression for the electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239(587–590), 2001.
- [54] H. Ohshima, T. W. Healy, and L. R. White. Accurate analytic expressions for the surface charge density/surface potential relationship and double-layer potential distribution for a spherical colloidal particle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 90(1), 1982.
- [55] V. Goertz, N. Dingenouts, and H. Nirschl. Comparison of nanometric particle size distributions as determined by saxs, tem and analytical ultracentrifuge. *Particle and Particle Systems Characterization*, 26(1-2), 2009.
- [56] L. Belloni. Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions. *Colloids Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 149(227-243), 1998.
- [57] B. Jonsson, J. Persello, J. Li, and B. Cabane. Equation of state of colloidal dispersions. *Langmuir*, 27(11), 2011.

-
- [58] M. L. Rami. *Étude de la stabilité de dispersions colloïdales de zircone yttrée pour la fabrication de céramiques à grains fins*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2010.
- [59] F. Hassouna. *Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieux aqueux*. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2006.