



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique Théorique

Par :

Melle Dib Imene

Sur le thème

**Modélisation des Interactions Electrostatiques dans les
Dispersion Colloïdales**

Soutenue publiquement Le 28/06/2018 devant le jury composé de :

Dr. Mebrouki Mohamed	Maître De Conférences A (U. Tlemcen)	Président
Dr. Benmaamar Fatiha née Smain	Maître De Conférences B (U. Tlemcen)	Encadreur
Dr. Ould-Kaddour Fouzia	Professeur (U. Tlemcen)	Examinatrice

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT)
13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Par la grâce d'«Allah» le tout puissant, ce travail a pu sortir à la lumière.

Ce travail a été réalisé au département de physique, Laboratoire de Physique Théorique -LPT-, à la faculté des sciences de l'université Abou-bekr Blkaid Tlemcen.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Madame Benmaamar née Smain Fatiha pour avoir dirigé mon travail et mis à ma disposition son temps précieux et ses connaissances scientifiques ainsi que l'intérêt qu'elle a apporté pour réaliser ce mémoire.

Je remercie Monsieur Mebrouki Mohamed Maître De Conférences A d'avoir accepté de présider le jury d'examen. Je remercie également Madame Ould-Kaddour Fouzia Professeur à l'université Abou bekr belkaid de Tlemcen qui a bien accepté d'assurer la tâche d'examinatrice de mon travail. Je les remercie vivement de m'avoir consacré une partie de leur temps précieux.

Je tiens à exprimer une profonde gratitude aux enseignants de la faculté ainsi que l'ensemble du personnel du LPT

Dédicace

Je dédie ce travail:

❖ *Mes Parents,*

Pour tous vos sacrifices, soutien et présence,

c'est à vous que je dois cette réussite.

Et je suis très fière de vous l'offrir.

❖ *Mes sœurs et mon frère.*

❖ *Monsieur Ameer Djilali et Madame Dib Joanna.*

❖ *Mes collègues de spécialité.*

❖ *Mon amie Belalia Somia.*

Table Des Matière

Introduction	1
Chapitre 1 : Interaction colloïdale et théorie DLVO	
1.1. Interactions intervenant entre particules colloïdales	7
1.1.1. Interaction de volume exclu	7
1.1.2. Interaction de Van der Waals	7
1.1.3. Interaction électrostatique	9
1.2. Double couche diffuse	10
1.2.1. Modèle de Helmotz	10
1.2.2. Modèle de Gouy et Chapman	10
1.2.3. Modèle de Stern	11
1.3. La théorie DLVO	13
1.4. Stabilisation d'une suspension colloïdale	16
1.5. Limites de la théorie DLVO : force non DLVO	16
1.5.1. Les forces d'hydratation	16
1.5.2. La force de stabilisation stérique	16
Bibliographie	19
Chapitre 2 : Equation de Poisson Boltzmann des systèmes chargés	
2.1. Paramètres caractéristiques	20
2.2. Equation de Poisson Boltzmann	21
2.2.1. Distribution de Boltzmann	21
2.2.2. Equation de Poisson	22
2.3. Résolution de l'équation PB : nécessité d'approximation	24
2.3.1. Approximation de Debye-Huckel : linéarisation de l'équation de PB	24
Bibliographie	29
Chapitre 3 : Modèle des cellules	
3.1. Introduction	30
3.2. Modèle des cellules pour les suspensions colloïdales monodisperses	33

3.3. Traitement numérique	35
3.4. Calcul des paramètres renormalisés	37
3.4.1. Cas sans sel ajouté	37
3.4.2. Cas avec sel ajouté	37
Bibliographie	40
Chapitre 4 : Résultats et discussions	
4.1. Paramètres effectifs du potentiel d'interaction électrostatique	41
4.2. Effet de la variation de la fraction volumique des colloïdes	47
4.3. Effet de la variation de la concentration du sel ajouté	50
Conclusions et perspectives	53

Table Des Figures

Figure 1 : Spectre donnant les dimensions des colloïdes [9].	3
Figure (1.1) : Représentation des modèles de Helmotz et de Gouy-Chapman.	11
Figure (1.2) : Représentation du modèle de Stern.	12
Figure (1.3) : Représentation schématique de la Double Couche Diffuse ainsi que le profile des densités de charge des co-ions et des contrions en fonction de la distance.	13
Figure (1.4) : Représentation de l'énergie d'interaction totale DLVO.	15
Figure (1.5) : Modélisation de l'interaction de déplétion induite par l'ajout de polymères.	17
Figure (2.1) : Evolution de la densité de charges des contre-ions (ligne noire continue) et des co-ions (ligne noire discontinue) normées à la densité du sel ajouté c_s en fonction de la distance réduite r/a d'un système colloïdal de charge $Z = 100$, $\kappa a = 2$ et $l_B/a = 0.005$.	27
Figure (2.2) : Renormalisation de la charge du colloïde sphérique de rayon a par les micro-ions immergés dans le continuum.	28
Figure (3.1) : Différentes échelles statistiques dans la description des suspensions colloïdales	31
Figure (3.2) : Etapes de modélisation du modèle des cellules de Wigner-Seits.	33
Figure (3.3) : Cellule virtuelle de Wigner-Seitz de rayon R et volume G_{ws} délimitée par la surface virtuelle δG_{ws} . La charge négative de valence Z est répartie sur la surface colloïdale δG_c avec une densité de charge surfacique σ .	34
Figure (4.1) : Potentiel électrostatique calculé de la résolution numérique de l'équation de PB selon le modèle des cellules	42
Figure (4.2) : Evolution, en fonction des distances réduites, du profiles des densités de charge des microions $c_{\pm}(r)$ et de la densité de charge locale $\rho(r) = c_+(r) - c_-(r)$.définissant la structure de la DCD dans une cellule de WS correspondant au potentiel électrostatique donné par la figure (4.1).	43
Figure (4.3) : Potentiel électrostatique adimensionné d'un système colloïdale avec $l_B/a = 10^{-2}$, constante d'écrantage $\kappa a = 3$, le rapport $R/a = 3/2$. La charge colloïdale 10000.	44

Figure (4.4) : Variation de la charge effective réduite $Z_{eff}l_B/a$ en fonction de la charge nette réduite $Z\lambda_B/a$ pour plusieurs valeurs de la fraction de remplissage dans le cas d'une suspension colloïdale sans sel ajouté. 45

Figure (4.5) : Evolution, en fonction de la fraction de remplissage η , de la charge effective réduite de saturation $Z_{eff}^{sat}l_B/a$. La quantité η est exprimée en échelle logarithmique (log10). 47

Figure (4.6) : Evolution, en fonction de la concentration du sel, de la charge effective réduite de saturation $Z_{eff}l_B/a$ pour différentes valeurs de la fraction de remplissage. La concentration du sel est exprimée en échelle logarithmique (log 10). 50

Figure (4.7) : Evolution en fonction de r/a , de l'énergie d'interaction électrostatique de deux systèmes de paramètres de couplage différent. 52

Liste Des Tableaux

Tableau 1 : Les différents types de colloïdes.	2
Tableau (1.1) : Valeurs de la constante d'Hamaker pour quelques matériaux plongés dans une solution aqueuse.	9
Tableau (2.1) : Valeurs typiques de la longueur de Debye, de la constante d'écrantage κ et de la force ionique I pour un électrolyte symétrique de type KCl	26
Tableau (4.1) : Les valeurs de la charge effective réduite $Z_{eff}^{sat} l_B/a$ et de la charge renormalisée pour $l_B/a = 0.01$ d'une suspensions colloïdale de fraction volumique $\eta \leq 10^{-2}$.	49

Introduction

Introduction

Une interaction représente une influence ou action mutuelle entre deux ou plusieurs entités (particules : atomes, molécules, ions, etc.). L'interaction participe à l'évolution du système en arrangeant ses entités ; on dit alors que l'interaction structure [1] le système. En physique, par exemple, l'interaction peut changer la nature du système (transition de phase) et ceci en modifiant l'état des particules en interaction. Lorsque les interactions sont nulles, les particules peuvent se mouvoir dans toutes les directions librement car elles deviennent indépendantes les une des autres; c'est le cas du gaz idéal. La présence d'interaction dans un système est la source d'une non idéalité. Les entités qui subissent des interactions mutuelles entre elles, voient leurs mouvements se restreindre à des zones plus limitées. Ceci conduit à une augmentation de la quantité d'informations à contrôler dans le système, créant ainsi des difficultés de modélisation. Ces difficultés dépendent de la richesse et de la complexité des interactions engendrées dans le système.

La problématique de ce sujet s'articule sur trois concepts : l'interaction, la modélisation et les suspensions colloïdales qui présentent une classe importante de la matière molle.

La matière molle [2,3], appelé aussi fluides complexes, est le domaine de la recherche qui présente un croisement de la physique, la chimie et de la biologie. Les systèmes colloïdaux représentent une classe importante de la matière molle. Les colloïdes trouvent de nombreuses applications dans l'industrie; partant de l'agroalimentaire (yaourts, mayonnaises, les sauces) aux produits cosmétiques (l'huile de coupe, lotion d'écran totale, les crèmes, le lait pour la peau), des procédés de filtration pour le traitement des eaux aux protocoles de purification de produits à haute valeur ajoutée (enzymes thérapeutiques telque l'urate oxydase [4]). L'industrie de la microélectronique, se trouve elle aussi confrontée aux fluides complexes (plasmas colloïdaux [5]), souvent non désirable, car le plasma colloïdal représente une source de contamination [6] lors de la fabrication des couches minces.

Les colloïdes sont des milieux hétérogènes, formés d'une phase dispersée (phase discontinue) immergée dans un milieu de dispersion (phase continue). Les deux phases peuvent se trouver dan un des états suivant : solide, liquide ou gaz. Sur le tableau (1), on donne une classification des différents types de colloïdes en fonction de la nature des espèces dispersés et le milieu dispersant. Les systèmes colloïdaux sont des fluides caractérisés par une grande quantité d'interface.

Introduction

Milieu de dispersion	Phase dispersée	Type	Naturel	Technique
Liquide	Solide	Sol	Eau de rivière	Encre, peinture, dentifrice
Liquide	Liquide	Emulsion	Lait, mayonnaise	Huile de coupe
Liquide	Gaz	Mousse	Eau minéral gazeuse	Extincteurs
Gaz	Solide	Aérosol	Fumée	Tabac
Gaz	Liquide	aérosol	Nuages	Insecticide
Solide	Solide	Alliage	Bois, os	Matériaux composites
Solide	Liquide	Milieu poreux	Gisement pétrolier	Membrane polymérique
Solide	gaz	Mousse solide	Pierre ponce	Zéolite, plastique expansés

Tableau 1. Les différents types de colloïdes [7].

La phase discontinue, est formée d'entités de taille mesoscopique dispersées dans un milieu de particules de taille microscopique (molécules d'un solvant ou une mère d'ions). D'une part, la taille mésoscopique des colloïdes permet de les traiter en utilisant la physique statistique classique, sans avoir besoins de corrections quantiques. D'autre part, la taille mesoscopique des colloïdes est suffisamment petite et permet de négliger les effets de gravitation et de friction, présent par exemple dans les systèmes granulaires [8]. Sur la figure 1, on représente le spectre donnant les dimensions de plusieurs particules y compris les colloïdes.

Introduction

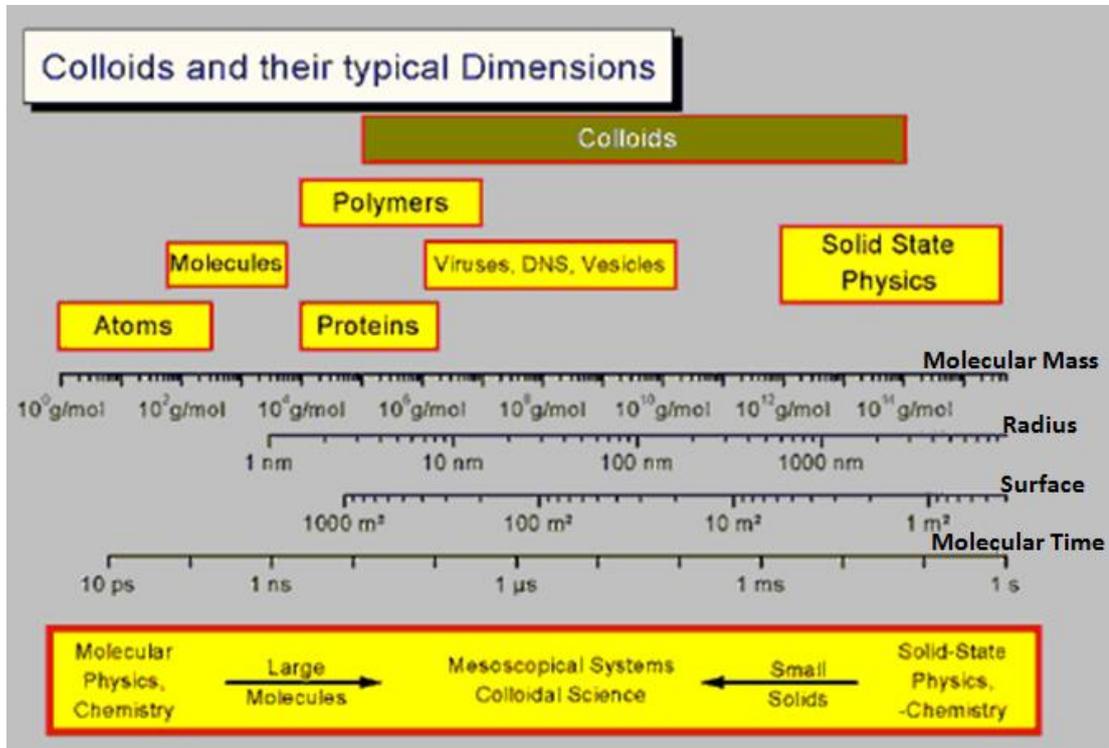


Figure 1. Spectre donnant les dimensions des colloïdes [9].

Du point de vue expérimental [10], l'étude des systèmes colloïdaux est un choix privilégié pour l'expérimentateur afin d'appliquer les connaissances. En effet, d'une part les colloïdes sont facilement observés dans le laboratoire. D'autre part, la synthèse de ces systèmes est possible soit en variant la phase continue, soit en jouant sur son environnement (ajuster la concentration des électrolytes ajoutés, polymère, etc.).

Toutefois, la compréhension des propriétés des systèmes colloïdaux, du point de vue microscopique, est généralement une tâche extrêmement compliquée. Cette complexité est liée à l'asymétrie remarquable de taille et de charge entre les colloïdes et les autres composants (ions, molécules, polymères, etc.) présent dans le système.

Introduction

Les théories standards, dites à grains grossiers (appelées en anglais coarse grained models), exploitent la caractéristique de la dissymétrie (de taille et de charge) et traitent le colloïde couronné par son nuage ionique comme un nouvel objet. L'ensemble de ces objets est décrit par le modèle à un seul composant (communément connue en anglais par One Component Model (OCM)). Dans ce type de description les colloïdes interagissent, non par via des interactions directes, mais via des interactions effectives entre Double Couche Diffuse (DCD). La quantification de l'effet des particules microscopiques, appartenant à la DCD, est réalisée en intégrant leurs degrés de libertés dans la fonction de partition colloïde-colloïde.

La notion de Double Couche Diffuse (DCD) est une conception de la structure du nuage ionique associé à un colloïde. Nombreux sont les travaux qui ont investigué la DCD. Derjaguin, London [11] et Verveey et Overbeek [12] été les premiers qui ont développé séparément une théorie décrivant la stabilité colloïdale en terme d'énergie électrostatique, résultant de la superposition des DCD et de l'interaction de Van Der Waals. Cette approche est connue par la théorie DLVO.

Les forces de Van Der Waals résultent des fluctuations des dipôles électriques causées par les mouvements délocalisés des électrons dans leurs propres atomes. En générale ces forces, de courte portée, sont attractives. En revanche, les interactions électrostatiques peuvent avoir un caractère attractif ou répulsif, en fonction du signe des surfaces chargées ou particules misent en interaction.

La théorie DLVO est une approximation du champ moyen, écrite dans le cadre de la théorie de Mc Millan-Mayer qui considère le solvant comme un continuum de constante diélectrique et qui idéalise les ions comme des charges ponctuelles. La théorie DLVO est souvent utilisée dans des calculs théoriques traitant les interfaces solide-liquide.

La structure de la DCD définit le profil des ions au voisinage de la surface colloïdale et quantifie l'énergie d'interactions électrostatiques résultantes. C'est l'équation de Poisson Boltzmann (PB) qui donne cette structure en fonction de potentiel électrostatique.

L'étude originale réalisée par Debye et Hukel [14], basée sur la linéarisation de l'équation de PB, décrit de façon satisfaisante le comportement de colloïdes plongés dans un électrolyte (1 :1), autrement dit, des systèmes caractérisés par des DCD isolées (écranage linéaire). L'énergie d'interaction électrostatique résultante à la forme d'un potentiel

Introduction

exponentiellement écranté de type Yukawa. Cependant, l'application brute de la forme linéaire de l'équation de PB dans la théorie DLVO, à des systèmes dont les DCD chevauchent (écrantage non linéaire), présente un échec.

Une alternative efficace pour combler l'échec de la théorie DLVO standard est de la compléter par la théorie de renormalisation de la charge, tel que le modèle des cellules [15]. Ce dernier est le plus adéquat, car il permet de calculer en un temps limité une variété de propriétés d'état en fonction de paramètre physico-chimique de control d'un procédé. Ce modèle empirique permet aussi de définir, en termes de paramètres renormalisés [16] les potentiels effectifs entre paires de colloïdes.

Dans le modèle des cellules, les colloïdes sont arrangés selon un réseau quasi-cristallin, chaque colloïde est localisé dans une cellule sphérique de Wigner-Seites, dont les dimensions sont proportionnelles à la fraction volumique des colloïdes.

La présente étude est une contribution à l'étude de la modélisation des interactions électrostatiques de suspensions colloïdales. Notre stratégie se base sur la résolution de l'équation de PB, dans le cadre du modèle des cellules, pour la détermination des paramètres renormalisés définissant les interactions électrostatiques effectives entre paires de colloïdes.

Schéma de présentation des travaux :

Le présent manuscrit est composé de quatre chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art concernant les interactions exercées entre surfaces chargées en présence d'électrolytes. On évoque aussi les différentes conceptions pour modéliser la structure des DCD ainsi que la théorie DLVO.

Le second chapitre détaille l'équation de Poisson Boltzmann écrite pour des systèmes colloïdaux chargés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation du modèle des cellules pour la résolution de l'équation de PB pour des systèmes caractérisés par des phénomènes d'écrantages non linéaire.

Finalement le dernier chapitre est dédié à la présentation et la discussion de nos résultats.

Ce travail sera achevé par une conclusion générale ainsi que les perspectives qui ont émergé de ces travaux.

Introduction

Bibliographie

- [1] J.P. Hansen and I.R. MacDonald. Theory of simple liquids. Second Edition, Academic Press. (1986).
- [2] J. Bibette. Cours de Colloïdes. (ESPC).
- [3] F. Cousin, I. Grillo, J. Jestin, J. Oberdisse. Cours : Une brève introduction à la matière molle (2010).
- [4] F. Bonneté. Macromolecular Crystallization Controlled. by Colloidal Interactions: The Case of Urate Oxidase p125. Chapter 5. Crystallization Handbook. Edited by Garry Hollis University Publications New York, NY 10001, USA (2017).
- [5] C. Boucher. Cours. Physique des plasmas. (NRG-9200) (2011).
- [6] M. MIKIKIAN. Habilitation à diriger des recherches. Les plasmas poussiéreux (2008).
- [7] Site web : <http://slideplayer.fr/slide/10244992/>.
- [8] Site web: http://www.nanolytics.de/en/nanolytics/why_colloids.
- [9] Les Olympiades de Physique. Cours LA PHYSIQUE DES MILIEUX GRANULAIRES : Applications dans la vie quotidienne. (2010).
- [10] M. Destribats. Thèse de doctorat : Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux. (2011).
- [11] B. V. Derjaguin and L. Landau, Acta Physicochimica (URSS) 14, 633 (1941).
- [12] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Elsevier, Amsterdam. (1948).
- [13] Y. Levin. Rep. Prog. Phys. **65** 1577–1632(2002).
- [14] P. W. Debye , E. Hückel Phys. Z. **24** 185 (1923).
- [15] Denton, A. R. Charge renormalization, effective interactions, and thermodynamics of deionized. (2008).
- [16] V. Lobaskin and K. Qamhieh, J. Phys. Chem. B 107, 8022 (2003).

Chapitre 1

Description Des Solutions Colloïdales

Une interaction est une action réciproque entre deux ou plusieurs objets d'un système. L'interaction structure le système en arrangeant ses composants (objets). En physique, l'interaction gouverne les propriétés d'un système et ceci en modifiant l'état des particules en interaction (atomes, molécules, colloïdes, etc.). L'objectif du paragraphe suivant, est d'énoncer les différentes interactions entre particules colloïdales.

1.1 Interactions intervenant entre particules colloïdales

L'industrie met en jeux des suspensions colloïdales [1] stabilisées soit par interaction électrostatique, soit par répulsion stérique. A titre d'exemple, la répulsion électrostatique entre colloïdes est souvent utilisée pour préserver les systèmes colloïdaux (peinture) de phénomène de coagulation. L'interaction stérique est exploitée par exemple pour la stabilisation d'émulsions l'huile-eau d'intérêt pharmaceutique et cosmétique [2].

Les particules colloïdales dispersées dans un milieu subissent des interactions [3] de nature distincte. Le bilan de ces interactions influe sur la structure [4] des composants formant la suspension et par suite contrôle la stabilité du système. En générale ces interactions peuvent être associées à des effets de type attractif ou répulsif avec des portées différentes. Dans le paragraphe suivant, on présente les différentes interactions entre deux particules chargées à symétrie sphérique dans l'approximation des interactions paires.

1.1.1 Interaction de volume exclu

Lorsque deux particules (ions, atomes, molécules, colloïdes) sont suffisamment proches, leurs nuages électroniques se repoussent, par suite ces particules ne peuvent pas s'interpénétrer. Cette interaction répulsive est connue en physique par l'interaction du volume exclu [3]. Le potentiel décrivant l'indéformabilité des particules de diamètre $\sigma = 2a$ s'écrit :

$$U_{SD} = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma = 2a \\ 0 & r > \sigma = 2a \end{cases} \quad (1.1)$$

1.1.2 Interaction de Van der Waals

En physique, l'énergie de Van der Waals [5] résulte des fluctuations de la charge locale des atomes. En effet, les mouvements délocalisés des électrons dans le nuage électronique associé à chaque particule (atome, molécule) la rendent polarisée ; ce qui

engendre par suite un moment dipolaire. Sous le non de force de Van der Waals, on regroupe toutes les interactions de type dipôle-dipôle [3]. Il a été démontré que les forces de Van der Waals sont de nature attractive et regroupent :

- Les interactions agissant entre dipôles permanentes modélisées par le potentiel de Keelson.
- Les interactions présentes entre dipôle induit et dipôle permanent décrites par le potentiel de Debye.
- Les interactions développées entre deux dipôles induits modélisées par le potentiel de London.

La théorie de Lifshits-Hamaker [6] dérive les forces de Van der Waals entre macromolécules en ignorant leurs structures internes. Pour deux particules sphériques de rayon a distantes d'une distance r et plongées dans le vide, l'expression de l'énergie d'attraction de Van der Waals s'écrit comme suite :

$$U_{VdW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{(2a+r)^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{(2a+r)^2} + \ln \left(\frac{(2a+r)^2 - 4a^2}{(2a+r)^2} \right) \right] \quad (1.2)$$

Souvent les particules étudiées sont plongées dans un milieu aqueux. On doit donc, prendre en considération le changement du milieu dans l'équation (1.2). Des auteurs ont proposé d'ajuster la constante d'Hamaker. En effet plusieurs expressions théoriques ont été proposées pour calculer les valeurs de cette constante A [7]. Autre auteurs utilisent la grandeur A comme une constante ajustable expérimentalement. Quelque soit la méthode utilisée pour définir la constante de Hamaker, $10^{-11}j \leq A \leq 10^{-19}j$. La grandeur A dépend des constantes diélectriques et des indices de réfractifs relatifs des particules (colloïdes) et de la phase contenue (solvant). Sur le tableau (1.1), on donne les valeurs de la constante d'Hamaker pour quelques matériaux plongés dans une solution aqueuse.

Matériaux	$A/10^{-20}$ J
L'or	30
L'argent	40
Polystyrène	1.3
Cuivre	30
Al ₂ O ₃	4.44

Tableau (1.1). Valeurs de la constante d'Hamaker pour quelques matériaux plongés dans une solution aqueuse [7].

Dans la limite $r \ll a$, c'est-à-dire, lorsque la distance entre les particules est très faible, l'équation (1.2) s'écrit comme suite :

$$V_{vdw} = -\frac{A}{12} \frac{a}{r} \quad (1.3)$$

Lorsque la surface mise en jeu est planes (membrane biologique par exemple), l'interaction de Van der Waals se réduit à :

$$V_{vdw} = -\frac{A}{12\pi} \frac{1}{r^2} \quad (1.4)$$

1.1.3 Interaction électrostatique

Lorsqu'une particule est plongée dans un solvant, une certaine densité de charge peut apparaître sur sa surface. La présence de charge électrique sur la surface colloïdale est due à plusieurs mécanismes. On cite à titre d'exemple:

- L'ionisation de groupes chimiques (ions) de la surface colloïdale selon le PH de la solution.
- L'absorption d'ion : absorption de tensioactifs, etc par l'interface chargée.

Dans le cas où un sel (électrolyte) est ajouté à la phase continue, la charge surfacique du colloïde se voit compensée par une distribution non homogène des espèces ioniques (ions, contre-ions) présentes dans le voisinage. Cette vision est la base de la description du concept de la Double Couche Diffuse (DCD) présentée dans le paragraphe suivant.

1.2. Double couche diffuse

Lorsque un colloïde est en contact avec un milieu aqueux, ce dernier acquiert une charge de surface. La présence d'une charge source (colloïde assimilé à une surface chargée) au sein d'une suspension, génère dans le voisinage un potentiel électrostatique ; ce dernier est responsable de la répartition des populations ioniques dans l'espace. Les forces électrostatiques qui dérivent de ce potentiel sont proportionnelles à la charge de surface. Ces forces attirent les particules de signe opposé et repoussent les électrolytes de même signe. Plusieurs conceptions sont proposées pour décrire la distribution des micro-ions aux tours de la surface chargée.

1.2.1 Modèle de Helmholtz

La plus simple description de la DCD est celle proposée par Helmholtz [8] en 1879. Dans son modèle, Helmholtz considère que les ions constituent une seule couche appelée couche d'Helmholtz ; cette couche de micro-ions garantit le critère de neutralité de la surface chargée. Dans ce modèle, la surface chargée et les micro-ions se comportent comme deux armatures parallèles d'un condensateur plan capable d'emmagasiner des charges électriques, voir figure (1.1.a). La distance séparant les armatures étant constante. Le modèle d'Helmholtz est incapable de tenir compte des fluctuations de la concentration des micro-ions causé par l'agitation thermique. Pour combler cette insuffisance, autres modèles ont été proposés.

1.2.2 Modèle de Gouy et Chapman

Afin de calculer le potentiel électrostatique autour de la surface chargée Gouy (1910) [9] et Chapman (1913) [10] ont formulé un nouveau modèle, dans lequel la surface colloïdale est supposée plane, infinie et décrite par une densité de charge uniforme. Contrairement au modèle d'Helmholtz, le modèle de Gouy-Chapman tient compte du phénomène de la diffusion des micro-ions créée par l'agitation thermique. En effet les fluctuations de l'énergie thermique influent l'énergie cinétique des micro-ions et tentent de les repousser de la surface colloïdale chargée. Cette description est représentée par la figure (1.1.b).

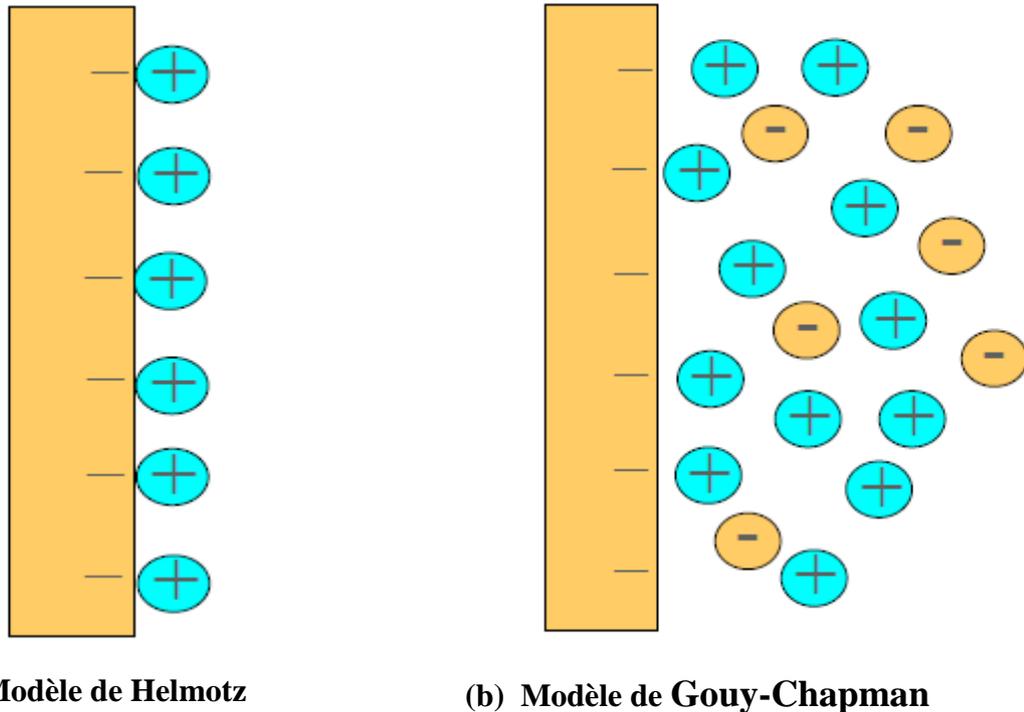


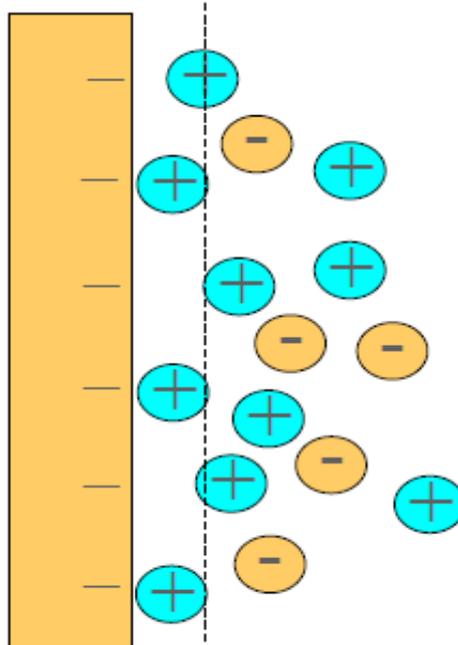
Figure (1.1) : Représentation des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman.

1.2.3 Modèle de Stern

Développé par Stern [11] en 1924, ce modèle est une superposition des deux autres précédents. Il tient en compte simultanément du phénomène d'attachement des ions sur la surface colloïdale de Helmholtz et du phénomène de la diffusion des micro-ions proposé par Gouy et Chapman. Dans l'approche de Stern, l'espace entourant la surface colloïdale est supposé formé de deux régions adjacentes, il est connu dans la littérature par le concept de Doubles Couches Diffuses (DCD), voir figure (1.2).

- La première couche, riche en contre-ions, se caractérise par des attractions électrostatiques intenses. Cette zone, appelée couche de Stern, est pauvre en co-ions. Dans la couche de Stern le potentiel électrique varie linéairement entre une valeur ψ_0 (valeur du potentiel à la surface colloïdale) et ψ_s (valeur du potentiel sur le plan de Stern).

- La deuxième couche adjacente est appelée la couche diffuse ou couche de Gouy. Dans cette couche, les micro-ions subissent des interactions électrostatiques moins importantes; ainsi l'agitation thermique peut jouer un rôle plus important sur le mouvement des micro-ions. La valeur du potentiel au plan de glissement définie le potentiel zêta noté ζ , voir figure (1.3).



Modèle de Stern

Figure (1.2) : Représentation du modèle de Stern.

Le potentiel zêta est une grandeur importante, accessible par l'expérience. En effet, la charge surfacique du colloïde peut être déterminée expérimentalement via la mesure du potentiel zêta. La valeur du potentiel zêta, influence également sur la stabilité des systèmes colloïdaux. Il a été démontré que pour des valeurs importantes du potentiel zêta, les colloïdes ont tendance à se repousser favorisant ainsi la stabilité de la dispersion. En pratique, une suspension est considérée stable pour $\|\zeta\| > 30 \text{ mV}$.

Sur la figure (1.3), on regroupe les caractéristiques de la DCD. En particulier, le comportement qualitatif du profil des densités de charge des co-ions (ligne verte) et des contre-ions (ligne rouge) en fonction de la distance r ainsi que le potentiel électrostatique. La DCD reflète l'effet de la condensation de micro-ions autour de la surface chargée du colloïde.

L'accumulation des ions a tendance à écranter le potentiel électrostatique. L'épaisseur de la DCD, décrite par la longueur κ^{-1} , est une mesure de la portée de l'écrantage résultant de la compétition entre l'énergie thermique et les interactions électrostatiques qui attirent les contre-ions vers la surface colloïdale et repoussent les co-ions loin de cette surface.

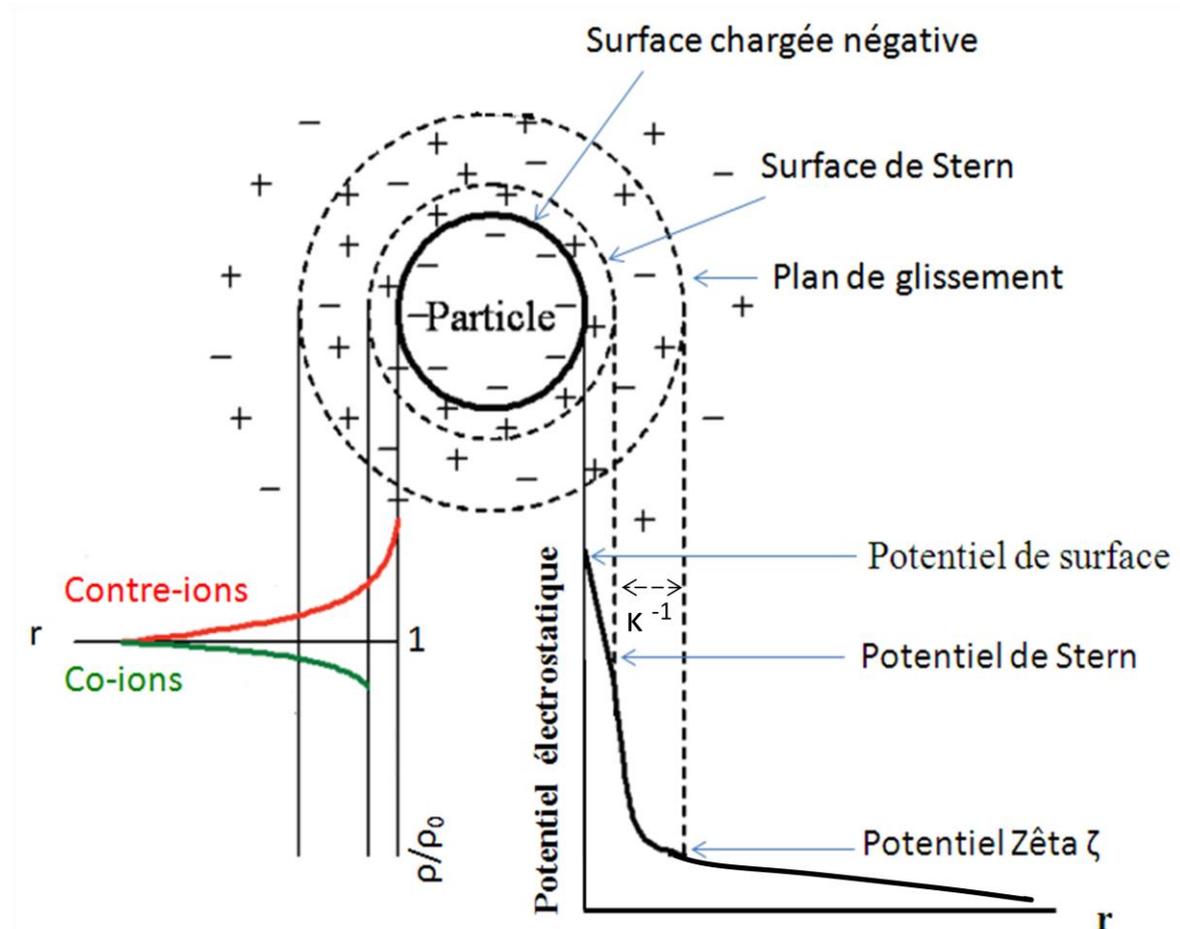


Figure (1.3) : Représentation schématique ; en fonction de la distance r , de la Double Couche Diffuse ainsi que le profil des densités de charge des co-ions et des contre-ions.

1.3. La théorie DLVO

La théorie DLVO [12] a été introduite séparément par Derjaguin et Landau (1940) et puis Verwey et Overbeek (1948). Cette dernière décrit la stabilité des suspensions colloïdales en fonction de l'énergie d'interaction totale des particules formant le système. La théorie DLVO estime que l'énergie d'interaction totale entre deux colloïdes résulte du bilan de l'énergie de Van der Waals et l'énergie électrostatique causée par la superposition des DCD.

Autrement dit : l'énergie totale d'interaction entre paires de colloïdes est la somme de l'énergie attractive de Van der Waals et de l'énergie répulsive entre DCD supplémentée par une interaction entre cœurs durs garantissant la non pénétrabilité des macro-particules, soit :

$$U_{DLVO} = U_{SD} + U_{vdw} + U_{el} \quad (1.5)$$

En générale l'énergie de Van der Waals, donnée par l'équation (1.2) varie en $1/r^2$, r étant la distance inter-particules. Toutefois, l'énergie répulsive entre DCD est interprétée par une fonction exponentielle de la forme $U_{el} \propto \exp[-\kappa r]$, où κ est la constante d'écrantage. κ^{-1} représente l'épaisseur du volume compris entre la surface de Stern et le plan de glissement, voir figure (1.3). L'expression de la fonction U_{el} est détaillée ultérieurement.

Sur la figure (1.4), on donne une représentation typique de l'énergie DLVO en fonction de la distance r . Cette figure, illustre l'apparition de plusieurs extrema (un maximum et deux minima). Sur la courbe $U_{DLVO} = f(r)$, il est possible de définir quatre domaines distincts, chaque région possède des caractéristiques particulières.

- ✓ **Région 1**: Lorsque deux colloïdes sont suffisamment éloignés, c'est-à-dire, pour des distances inter particules r très grandes, les valeurs des énergies de Van der Waals et électrostatique des DCD tendent vers zéro, elles n'ont pas donc d'effets sur les colloïdes.
- ✓ **Région 2**: Lorsque deux colloïdes s'approchent, les contributions des potentiels augmentent avec des comportements asymptotiques différents. Une légère dominance de l'énergie attractive peut être la cause de l'apparition d'un petit extremum appelé minimum secondaire. Si l'énergie cinétique des colloïdes est supérieure à la profondeur de ce minimum, alors les particules flocculent et s'agglomèrent de façon réversible. Dans ce cas, l'augmentation de la température ou l'agitation de la suspension sont suffisantes pour prévenir la floculation.
- ✓ **Région 3**: Dans cette région, l'énergie répulsive a un effet prédominant sur les particules d'où l'apparition d'un maximum positif fréquemment appelé barrière d'énergie. Lorsque la barrière d'énergie est suffisamment élevée, celle-ci empêche le rapprochement des colloïdes ainsi que le recouvrement des DCD. Cabane [13] a démontré que pour des valeurs de barrière de potentiel supérieur à $15 k_B T$, la suspension se trouve dans un stable.

- ✓ **Région 4** : Pour certaines distances, la force attractive de Van der Waals prédomine devant la force électrostatique ; ceci conduit à la formation d'agrégation de façon irréversible. Le minimum primaire, relativement profond, signifie que lorsque deux colloïdes sont suffisamment proches, il serait très difficile, de les éloigner et les re-disperser dans le système.

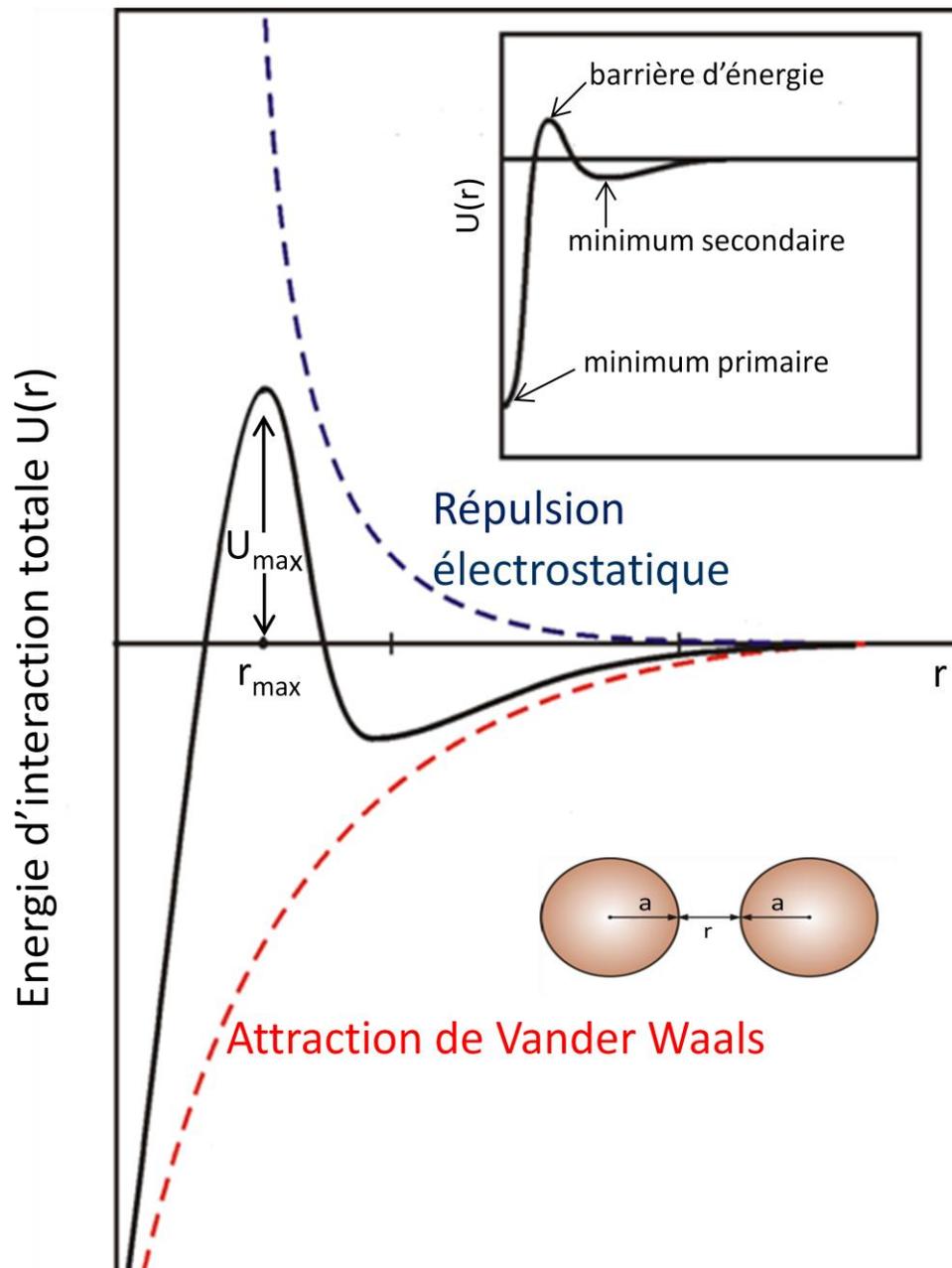


Figure (1.4) : Représentation de l'énergie d'interaction totale DLVO.

1.4. Stabilisation d'une suspension colloïdale

La théorie DLVO décrivant l'impact des interactions colloïdales permet d'apprécier la stabilité d'une suspension. Comme discuté précédemment, une barrière de potentiel implique la présence d'interactions électrostatiques, engendrant des forces répulsives qui stabilisent la suspension : on parle dans ce cas de stabilisation électrostatique. Cette dernière est reliée à la charge colloïdale qui peut être influencée par des facteurs physico-chimique (tel que : le PH, la densité des colloïdes, la force ionique de la phase continue, l'effet d'un électrolyte ajouté).

Une autre méthode de stabilisation consiste à ajouter dans le système des polymères. En effet l'absorption de polymères à la surface colloïdale augmente la répulsion entre les macro-particules. On évoque dans ce cas la stabilisation stérique. Cette interaction d'origine entropique dérive d'une force non DLVO, elle est brièvement évoquée dans le paragraphe suivant.

1.5. Limites de la théorie DLVO : force non DLVO

5.1 Les forces d'hydratation

La théorie DLVO peut interpréter avec succès certaines observations expérimentales. Cependant, il est important de noter que cette théorie néglige la contribution de certaines forces, appelées forces non-DLVO [13]. A titre d'exemple, on cite : les effets associés au solvant sur les interactions colloïdales (les forces d'Hydratation) et les interactions stériques produites par la présence de polymères dans le milieu.

Par exemple, la théorie DLVO suppose le solvant aqueux comme une phase continue, alors qu'en réalité ce dernier est formé de molécules d'eau, qui se réorganisent à proximité de la surface colloïdale. Cette réorganisation de molécules d'eau à la surface chargée est à l'origine de forces dites forces d'hydratation. En physique, les forces d'hydratation sont décrites par des interactions appelées interaction hydrophile et hydrophobe.

1.5.2 La force de stabilisation stérique

Ces interactions, utilisant des polymères adsorbés, sont exploitées pour prévenir l'agglomération et pour maintenir la suspension dans un état stable [2]. Cette méthode consiste à greffer des polymères sur la surface colloïdale. En effet, les polymères ajoutés à la solution sont adsorbés au niveau de la surface chargée et jouent le rôle d'une barrière physique entre colloïdes. Par suite, les surfaces colloïdales ne peuvent pas être mises en contact. Pour le cas de polymères adsorbés, l'interaction stérique est répulsive, L'industrie pharmaceutique et cosmétique exploite cette technique pour conserver la stabilisation des émulsions huile-eau. Les polymères utilisés sont des bio-polymères [2] naturels telle que la β -lactoglobuline (β -lg) et la gomme arabique (GA).

Dans autre situations, il est confirmé expérimentalement que, l'ajout de polymères non-absorbants à une suspension colloïdale peut causer une séparation de phase entre une phase pauvre en colloïdes et une autre riche en colloïdes. Dans ce cas, l'interaction stérique est attractive. Cette technique est exploitée par l'industrie pharmaceutique dans les processus de purification de certains enzymes thérapeutiques, tel que l'enzyme urate oxydase [14] qui est utilisé dans le traitement de la goutte [15].

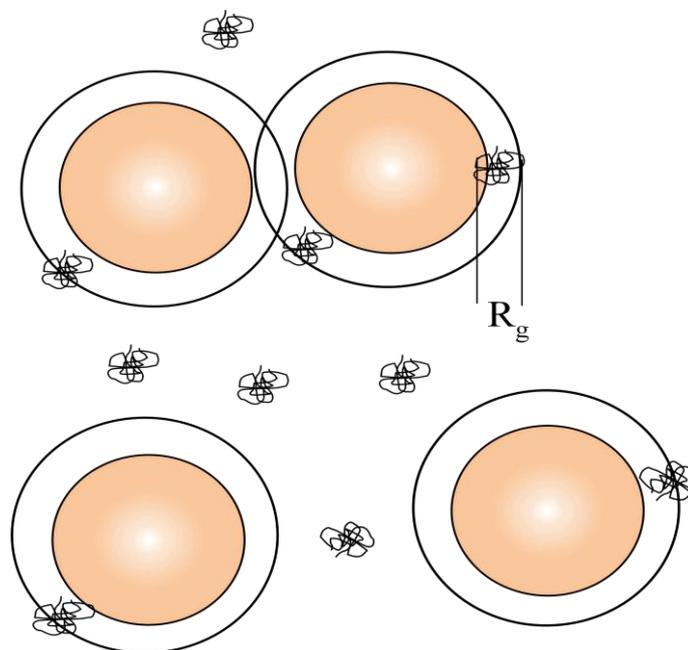


Figure (1.5) : Modélisation de l'interaction de déplétion induite par l'ajout de polymères.

Asakura et Oosawa ont proposé en 1954 un modèle simple pour décrire les interactions de déplétion induites par l'ajout de polymères. Selon le modèle d'Asakura-Oosawa [16], la répulsion stérique a des origines entropiques, elle dépend de la densité des chaînes polymériques, la nature du solvant, etc. En assimilant les polymères à des pelotes sphériques de rayon R_g , appelé rayon de giration, l'interaction de déplétion s'écrit comme :

$$U_{dep} = \begin{cases} +\infty & , & r < 2a \\ -\Pi_{pol} V_{recouvre} & , & 2a \leq r \leq 2(a + R_g) \\ 0 & , & r > 2(a + R_g) \end{cases} \quad (1.6)$$

Π_{pol} : désigne la pression osmotique, appliquée par les polymères sur les colloïdes.

$V_{recouvre}$: représente le volume de recouvrement des zones de déplétion.

Les quantités Π_{pol} et $V_{recouvre}$ sont définies comme :

$$V_{recouvre} = \frac{4\pi}{3} (a + R_g)^3 \left[1 - \frac{3r}{4(a+R_g)} + \frac{1}{2} \left[\frac{r}{2(a+R_g)} \right]^3 \right] \quad (1.7a)$$

$$\Pi_{pol} = \rho_p k_B T \quad (1.7b)$$

où ρ_p représente la densité volumique du polymère.

On désigne que le long de ce travail, seul la stabilisation électrostatique est prise en considération. Le solvant est supposé une phase continue, les effets liés aux forces d'hydratation sont négligés. Comme notre travail focalise les effets électrostatiques dans les suspensions colloïdales, l'impacte de polymères ajoutés sur ces interactions n'est pas détaillé. Dans le chapitre suivant, on expose l'équation de Poisson- Boltzmann qui est largement utilisée dans la description de systèmes chargés.

Bibliographie :

- [1] D.C. Brydges and Ph.A. Martin, *J. Stat. Phys.* **96** (1163), 1999.
- [2] E. Bouyer et al. *J Colloid Interface Sci.* **2**. 467-77. (2011).
- [3] J.P. Hansen and I.R. MacDonald. *Theory of simple liquids*. Second Edition, Academic Press. (1986).
- [4] E. Lomba, N.G. Almanza and C. Martin. DiMol2D v1.0. Logiciel basé sur la dynamique moléculaire pour la reproduction de la structure du potentiel Lennard-Jones. Rocasolano. CSIC. (2004).
- [5] A. Gerschel. *Savoirs. Actuels*. InterEditions. CNRS Editions. Paris. (1995).
- [6] Lifshitz, E.M. "The theory of molecular Attractive Forces between Solids". *Soviet Physics*. **2** (1): 73–83. (1956).
- [7] J. Claverie. « Les Nanoparticules Organiques » Cours CQMF. Université du Québec à Montréal. Canada. (2014).
- [8] H. Helmholtz. *Physik und Chemie* (in German), **6** (165). 211–233 (1853).
- [9] G. Gouy. *J. Phys.* **9** (457). (1910).
- [10] D.L. Chapman. *Phil. Mag.*, 475 (**25**). (1913).
- [11] O. Stern. *Z. Electrochem*, **30**, (508). (1924).
- [12] P. Ghosh. Cours: DLVO Theory and Non-DLVO Forces . Department of Chemical Engineering IIT Guwahati, Guwahati–781039 India.
- [13] B. Cabane. Chapitre 2 . La stabilité colloïdale des latex : Les Latex Synthétiques. Lavoisier, tec & doc édition, (2006).
- [14] D. Vivares. Interaction en solution et cristallisation de l'urate oxydase. Thèse de Doctorat, spécialité Biophysique Moléculaire. Université de Marseille, (2003).
- [15] J-M. Senard. Cours : Acide urique et médicaments de la goutte. Laboratoire de pharmacologie clinique. Faculté de médecine de Toulouse.
- [16] S. Asakura, F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **22**, 1255 (1954).

Chapitre 2

Equation de Poisson-Boltzmann des Systemes Chargés

2.1 Paramètres caractéristiques

Les systèmes chargés sont caractérisés par des paramètres [1] dont les dimensions permettent une classification à ces derniers. On commence par définir :

- Le rayon d du volume de la sphère qu'occupe en moyenne un ion s'écrit :

$$d = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}. \quad (2.1)$$

La quantité ρ étant la densité des ions.

- La longueur de Bjerrum l_B , qui définit la distance à laquelle l'énergie d'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires est égale à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$. Le paramètre l_B s'écrit :

$$l_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T}, \quad (2.2)$$

où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ représente la constante de Boltzmann, T est la température exprimée en Kelvin. $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ étant le produit de la constante diélectrique du vide $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ JC}^2 \text{ m}^{-1}$ et ϵ_r la constante diélectrique relative du solvant. e étant la charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. La valeur de la longueur de Bjerrum de l'eau pure portée à une température ambiante ($T = 300 \text{ K}$) est égale à $l_B = 0,7 \text{ nm}$.

- La force ionique I qui dépend des populations chargées susceptibles de se mouvoir dans la suspension. Si z_i et c_i désignent respectivement l'amplitude de charge et la concentration de l'ion d'espace i , alors la force ionique s'exprime comme:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (2.3)$$

- Une autre longueur caractéristique dans l'étude de système chargés est la longueur de Debye Huckel λ_B . Ce paramètre représente la longueur à partir de laquelle les interactions électrostatiques commencent à subir l'effet d'écrantage. L'inverse de la longueur de Debye Huckel, noté $\kappa = \lambda_B^{-1}$, définit la constante d'écrantage. La quantité κ dépend de la force ionique I du système et de la concentration des ions, soit :

$$\kappa^2 = \lambda_B^{-2} = \frac{4\pi}{\epsilon k_B T} \sum_i z_i^2 e^2 c_i = 8\pi l_B I \quad (2.4)$$

Pour un électrolyte monovalent (1: 1),

$$\lambda_B = \kappa^{-1} \approx \frac{0.3[nm]}{\sqrt{c[mole]}} \quad (2.5)$$

où c étant la concentration du sel exprimée en mole .

► La longueur de Gouy-Chapman l_{GC} donnée par :

$$l_{GC} = \frac{2\epsilon k_B T}{e|\sigma|} = \frac{e}{2\pi l_B |\sigma|}. \quad (2.6)$$

A cette longueur, l'énergie thermique est équivalente à l'énergie électrostatique appliquée entre deux surfaces chargées de densité de charge σ constante.

2.2. Equation de Poisson Boltzmann

En générale, les interactions électrostatiques entre surfaces chargées résultent du recouvrement de leurs Doubles Couches Electriques (DCE). Toutefois ces interactions sont sensibles à la structure des DCE. Ainsi, la compréhension et la modélisation des interactions électrostatique nécessitent la conception de ces structures. Ceci est possible en combinant deux équations : la distribution de Boltzmann et l'équation de poisson.

2.2.1. Distribution de Boltzmann

La théorie de Gouy-Chapman, qui est une approche du champ moyen [2], s'articule sur les hypothèses suivantes:

- Les ions formant la DCE sont des charges ponctuelles.
- La charge colloïdale est uniformément répartie sur sa surface externe avec une densité de charge σ constante.
- Le solvant, supposé un continuum infini, est décrit par des propriétés diélectriques uniformes.

La probabilité de trouver un ion à une certaine distance r , de la surface chargée, est proportionnelle au travail électrique fourni pour vaincre l'énergie thermique et ramener l'ion de l'infinie (∞) à la distance r . Dans se cas, la concentration des ions est donnée par la distribution de Boltzmann. Cette distribution, reliant la concentration locale des ions c au potentiel électrostatique local ψ s'écrit :

$$\frac{c}{c^\infty} = \exp\left(-\frac{ez\psi}{k_B T}\right), \quad (2.7)$$

c^∞ étant la concentration des ions loin de la surface colloïdale, pour la quelle le potentiel électrostatique est nul ($\psi(\infty) = 0$). e est la charge élémentaire, z désigne la valence de l'ion. Dans le cas où la surface chargée est entourée par des ions distincts (contre-ion, co-ion), la distribution de Boltzmann s'exprime comme:

$$\frac{c_i}{c_i^\infty} = \exp\left(-\frac{ez_i\psi}{k_B T}\right). \quad (2.8)$$

L'indice i réfère l'ion d'espèce i .

La densité de charge ρ , décrivant le profil des ions mobiles formant la structure de la DCE, représente la somme de la concentration de chaque espèce, soit :

$$\rho = \sum_{i=1}^N z_i e c_i = \sum_{i=1}^N z_i e c_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

N étant le nombre d'espèces présentes dans le système chargé. L'équation (2.9) exprime la densité de charge ρ en terme de l'énergie potentiel électrostatique locale $e\psi$ et l'énergie thermique $k_B T$.

2.2.2 Equation de Poisson

En électricité [3], l'équation de Poisson relie le potentiel électrostatique à la densité de charge volumique ρ . Cette équation qui représente la forme différentielle de la loi de Gauss, s'écrit comme:

$$\Delta\psi = \nabla^2\psi = -\frac{\rho}{\epsilon}. \quad (2.10)$$

L'équation de Poisson Boltzmann (PB) est obtenue en combinant la distribution de Boltzmann et l'équation de Poisson, on obtient donc l'équation suivante :

$$\Delta\psi = -\frac{e}{\epsilon} \sum z_i c_i^\infty \exp\left\{-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right\} \quad (2.11)$$

L'expression (2.11) est une équation fondamentale dans l'étude de systèmes chargés (suspensions colloïdales [4], plasmas poussiéreux [5], membranes biologiques [2]). En effet, cette équation reliant la concentration des ions au potentiel électrique ψ , tient compte des phénomènes de diffusion causés par les fluctuations de l'énergie thermique.

L'équation de PB est basée sur l'hypothèse du champ moyen, sa résolution analytique n'est pas aussi simple sauf pour certaines géométries. Plusieurs travaux se sont intéressés à l'étude de cette équation d'un point de vue théorique et numérique [6]. Ce travail est une contribution à l'étude de l'équation de PB pour investiguer les propriétés d'équilibre de suspensions colloïdales. Notre étude est limitée à des systèmes soumis à des conditions de couplage électrostatique faibles, caractérisé par le rapport $l_B/2a \ll 1$.

Il a été démontré expérimentalement, que les systèmes colloïdaux ayant un rapport $l_B/2a \ll 1$ (couplage électrostatique faible) correspondent à des colloïdes de grosse taille (de l'ordre du micromètre) plongé dans une solution aqueuse, contenant un électrolyte monovalent symétrique (1,1). Les systèmes dont le rapport $l_B/2a \gg 1$ (couplage électrostatique fort), englobent des colloïdes de petites tailles (micelles chargées) ou de gros colloïdes avec des électrolytes multivalents.

Pour une surface chargée à symétrie sphérique plongée dans un solvant polaire contenant des ions monovalents ($z_+ = +1, z_- = -1$), la distribution de Boltzmann se réduit à:

$$c_{\pm} = c^{\infty} \exp\left[\mp \frac{e\psi}{k_B T}\right] = c^{\infty} \exp[\mp \psi^*], \quad (2.12)$$

où $c^{\infty} = c_+^{\infty} = c_-^{\infty}$ représente la concentration des ions loin de la surface chargée et $\psi^* = \frac{e\psi}{k_B T}$ désigne le potentiel électrostatique adimensionné. En injectant l'équation (2.12) dans l'équation (2.11), on trouve :

$$\Delta\psi = \frac{2ec^{\infty}}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

La relation (2.13) représente l'expression de l'équation de Poisson Boltzmann dérivée pour un électrolyte monovalent.

Pour résoudre l'équation de PB, des conditions aux limites exprimant le passage à l'interface solide-liquide (colloïde-solution), sont indispensables. Il existe deux classes de conditions aux limites

- La première classe s'articule sur la connaissance de la valeur du potentiel électrostatique en une distance définie de l'espace. Souvent c'est le potentiel Zêta, accessible par l'expérience, qui est exploité. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\psi(r = a + \lambda_B) = \psi(r \approx a) = \xi. \quad (2.14)$$

- La deuxième classe impose que la densité de charge colloïdale σ est complètement répartie sur sa surface. Cette contrainte physique est formulée mathématiquement comme :

$$\mathbf{n}_c \nabla \psi(r) = 4\pi l_B \sigma \quad \text{pour} \quad r = a \quad (2.15)$$

\mathbf{n}_c étant un vecteur unitaire normale à la surface colloïdale.

A l'infini, c'est-à-dire très loin de la surface chargée, la particule colloïdale n'exerce aucun effet, le comportement asymptotique du potentiel électrostatique à donc tendance de chuter vers la valeur nulle, ce qui permet d'écrire:

$$\nabla \psi(r = \infty) = 0 \quad (2.16)$$

2.3. Résolution de l'équation PB : nécessité d'approximation

La résolution analytique de l'équation de Poisson Boltzmann (2.11) est loin d'être simple, il est primordial de la résoudre dans le cadre de certaines approximations.

2.3.1. Approximation de Debye-Huckel : linéarisation de l'équation de PB

Debye et Huckel ont étudié les systèmes chargés, leurs hypothèse consiste de trouver des solutions à l'équation de PB et ceci en négligeant la contribution de l'énergie électrostatique $e\psi$ devant l'énergie thermique $k_B T$. Lorsque le rapport $\frac{e\psi}{k_B T} \ll 1$, il est possible d'écrire le développement limité au premier ordre de l'exponentielle de l'équation (2.11) comme :

$$\exp\left[\frac{-ez_i\psi}{k_B T}\right] = 1 - \frac{ez_i\psi}{k_B T} \quad (2.17)$$

Dans l'approximation de Debye-Huckel l'équation de PB (2.11) épouse la forme suivante :

$$\Delta\psi = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^N ez_i c_i^\infty + \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^N \frac{e^2 z_i^2 c_i^\infty \psi}{k_B T} \quad (2.18)$$

La condition de l'électro-neutralité du système exige que : $\sum_{i=1}^N e z_i c_i^\infty = 0$. L'équation (2.18) se réduit à:

$$\Delta\psi = \sum_{i=1}^N \frac{e^2 z_i^2 c_i^\infty \psi}{k_B T} \quad (2.19)$$

Pour un électrolyte symétrique monovalent (1: 1), l'équation précédente (2.19) se réduit à:

$$\Delta\psi = k^2 \psi \quad (2.20)$$

où

$$k^2 = \frac{2e^2 c^\infty}{\epsilon k_B T} \quad (2.21)$$

Les conditions aux limites utilisées dans notre étude sont :

$$\nabla\psi(r) = 0 \quad , \quad \text{pour } r \rightarrow \infty \quad (2.22.a)$$

$$\mathbf{n}_c \nabla\psi(r) = \frac{l_B Z}{a^2} \quad , \quad \text{pour } r = a \quad (2.22.b)$$

La solution de la forme linéaire de l'équation de PB (2.20) s'écrit comme :

$$\psi(r) = -\frac{Z l_B}{a} \frac{\exp[ka]}{1 + ka} \frac{\exp[-kr]}{r/a} \quad (2.23)$$

L'énergie potentiel d'interaction $U(r)$ correspondante s'écrit comme :

$$\beta U(r) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r < 2a \\ \frac{Z^2 l_B}{a} \left[\frac{\exp[ka]}{1 + ka} \right]^2 \frac{e^{-kr}}{r/a} & \text{pour } r \geq 2a \end{cases} \quad (2.24)$$

où nous avons introduit une contribution entre cœurs durs pour garantir la non pénétrabilité des colloïdes. Ce potentiel, exponentiellement écranté est purement répulsif, il épouse la forme du potentiel Yukawa.

La variation du potentiel Yukawa est sensible au coefficient d'écrantage κ qui dépend de la force ionique I du milieu. Sur le tableau (2.1), on donne quelques valeurs typiques de κ^{-1} ainsi que la force ionique I pour un électrolyte symétrique de type KCl.

I (milimole)	κ^{-1} (nano mètre)	κ (nano mètre) $^{-1}$
0,1	30,2	0.03311
1	9,5	0.1052
10	3	0.3333
100	0,95	1.0526
1000	0,3	3.3333

Tableau (2.1). Valeurs typiques de la longueur de Debye, de la constante d'écrantage κ et de la force ionique I pour un électrolyte symétrique de type KCl [7].

L'analyse du tableau (2.1) montre: une augmentation de la valeur de la force ionique I est accompagnée par une diminution de la longueur k^{-1} . Ceci confirme qu'une augmentation de la quantité du sel, renforce l'écrantage, conduisant à un amincissement de la Double Couche Diffuse.

Sur la figure (2.1), nous avons représenté la densité de charges des contre-ions (ligne noire continue) et des co-ions (ligne noire discontinue) en fonction de la distance réduite r/a . Ces densités sont normées à la concentration c_s du sel ajouté. La charge colloïdale vaut $Z = 100$, la constante d'écrantage $\kappa a = 2$ et $l_B/a = 0.005$. De la figure (2.1), on constate que la densité des contre-ions prend ces plus grandes valeurs dans le voisinage immédiat du colloïde. Cette fonction décroît et tend vers la valeur c_s pour les grandes valeurs de r/a . En parallèle, les co-ions sont absents pour les petites valeurs de r/a . En s'éloignant de la surface colloïdale, la densité de charge normée des co-ions croît exponentiellement pour tendre vers la valeur 1.

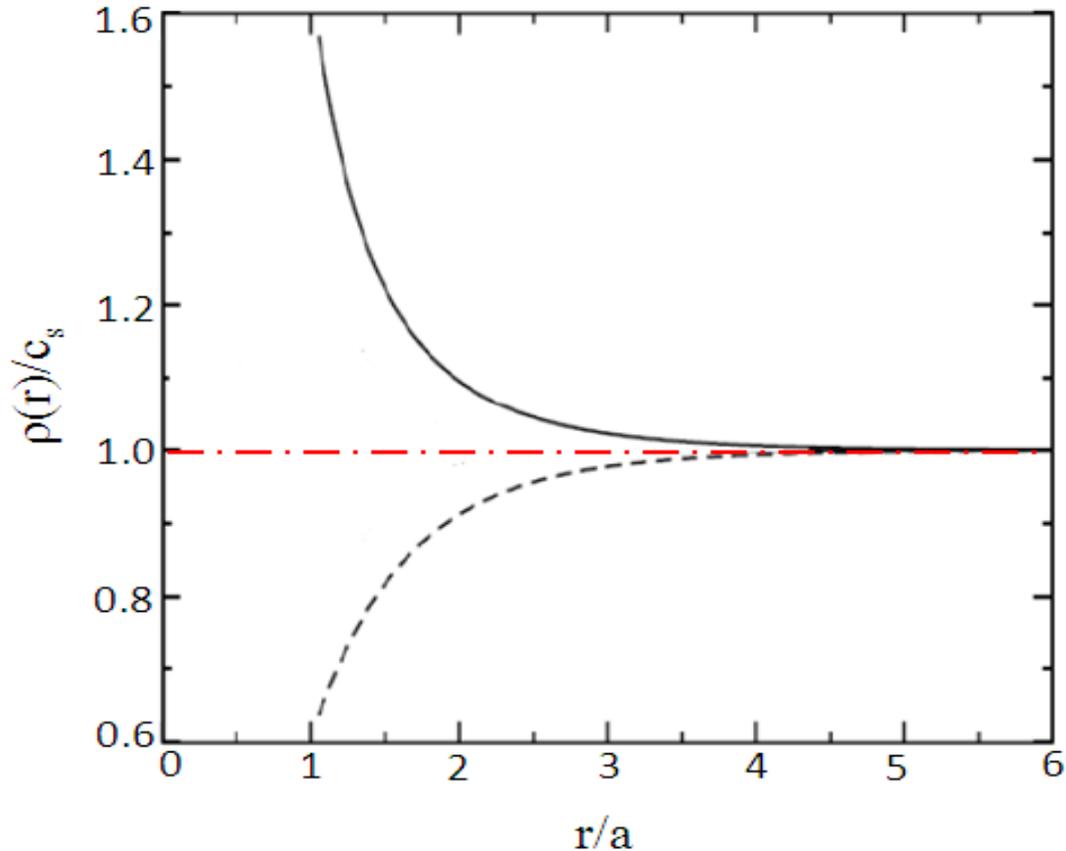


Figure (2.1) : Représentation, en fonction de la distance réduite r/a , de la densité de charges des contre-ions (ligne noire continue) et des co-ions (ligne noire discontinue) normées à la densité du sel ajouté c_s d'un système colloïdal de charge $Z = 100$, $\kappa a = 2$ et $l_B/a = 0.005$.

Dans l'approximation de Debye-Huckel, l'équation de PB est dérivée pour des commodité mathématique : $e\psi \ll k_B T$ ou $\psi^* \ll 1$. Cette contrainte mathématique est acceptable physiquement pour les faibles valeurs de l_B/a et/ou les faibles valeurs de la charge colloïdale Z . Autrement dit pour des systèmes colloïdaux chargés caractérisés par les phénomènes d'écrantage linéaires.

Lorsque la charge Z des colloïdes est très grande, des phénomènes d'écrantage non linéaire, résultant du recouvrement des DCD peuvent se manifester. Pour ce cas, par exemple, l'approximation de Debye Huckle est non justifiée.

Autre tentative efficace, basée sur la théorie de renormalisation de la charge, est proposée pour traiter les phénomènes d'écrantage non linéaires. Cette méthode consiste à exprimer les interactions électrostatiques, non pas en terme de charge colloïdale nette Z , mais en terme de charge effective Z_{eff} . Les valeurs effectives traduisent l'effet de la condensation des micro-ions autour du colloïde.

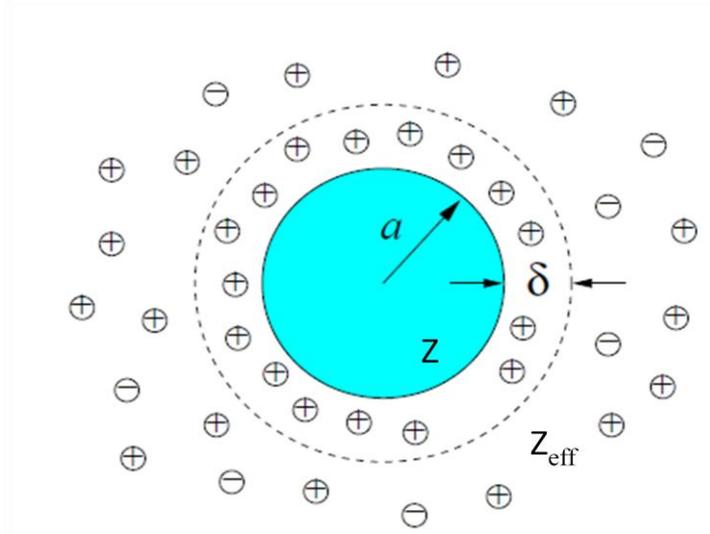


Figure (2.2) : Renormalisation de la charge du colloïde sphérique de rayon a par les micro-ions immergés dans le continuum.

Comme il est illustré sur la figure (2.2), un colloïde couronné par son nuage ionique (DCD) est vu comme un seul objet (pseudo particule) de charge effective Z_{eff} , inférieure en amplitude à Z ($Z_{eff} < Z$). Les pseudo-particules chargées peuvent être modélisées par le modèle à un seul composant dont l'abréviation en anglais est OCM (One Component Model). Le volume sphérique étroit dépresseur $\delta \ll a$ est riche en contre-ions.

Dans le modèle à un seul composant, l'interaction entre deux pseudo-particules est donnée par un potentiel de type Yukawa. Cependant, la charge Z et la constante d'écrantage κa , caractérisant l'interaction électrostatique, doivent être remplacées par autres effectives $Z \rightarrow Z_{eff}$ et $\kappa \rightarrow \kappa_{eff}$. Le couple (Z_{eff}, κ_{eff}) traduit l'effet apporté par les phénomènes d'écrantage non linéaire. Dans la partie suivante, nous présentons le modèle des cellules qui est une approche simple fréquemment utilisé pour cerner les phénomènes d'écrantage non linéaire.

Bibliographie

- [1] Charged Membranes: Poisson-Boltzmann theory, DLVO paradigm and beyond Tomer. Chapter 9. Handbook of Lipid Membranes edition Taylor et Francis (2016).
- [2] P.A. Egelstaff. An Introduction to the Liquid State, Second edition, Academic Press (1967).
- [3] J.Ferreira. Cours d'Electrostatique-Electrocinétique. Université Joseph Fourier (2001-2002).
- [4] A. R. Denton. Commun Comput Phys **7**, 235-249 (2010).
- [5] V. E. Fortov et al. Reviews of topical problems **47**. 5 447-492 (2004)
- [6] F. Smain and F. Ould-kaddour. Colloid. Polym. Sci., **288** (1731), 2010.
- [7] G.Ahmadi. Cours Van der Waals Hamaker. Clarkson University.

Chapitre 3

Modèle des Cellules

3.1 Introduction

Une suspension colloïdale est un système complexe, dont la principale caractéristique est la dissymétrie remarquable de taille et de charge entre ces composants [1]. La difficulté et la richesse des interactions entre les entités formant la suspension colloïdale, rend la description de ces composants (macro-ions, micro-ions, molécules du solvant, polymères, etc.) dans la même base statistique une tâche difficile, voir figure (3.1.a). Il est donc nécessaire de faire appel à des descriptions à grain grossier, appelées en anglais *coarse grained models* [1-3].

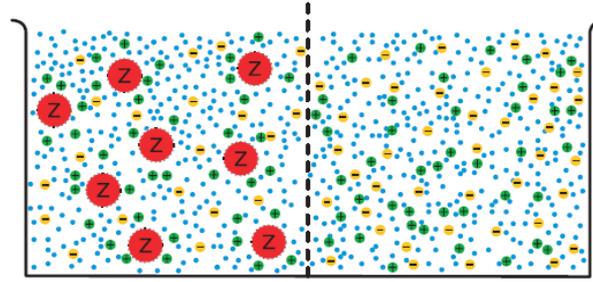
Le modèle primitif est un modèle à grain grossier qui idéalise :

- les colloïdes comme des sphères chargées rigides mono-disperses de rayon a et de charge d'amplitude Z ,
- les micro-ions comme des charges ponctuelles,
- le solvant comme un continuum à propriétés physiques uniformes de constante diélectrique ε voir figure (3.1.b).

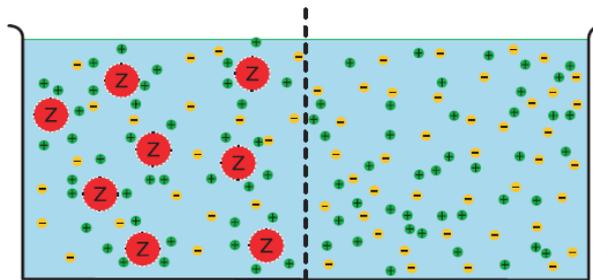
Le potentiel d'interaction U_{ij} entre espèces chargés du modèle primitif s'écrit comme :

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & r < \mu_{ij} \\ \frac{z_i z_j e^2}{\varepsilon r} & r \geq \mu_{ij} \end{cases} \quad (3.1)$$

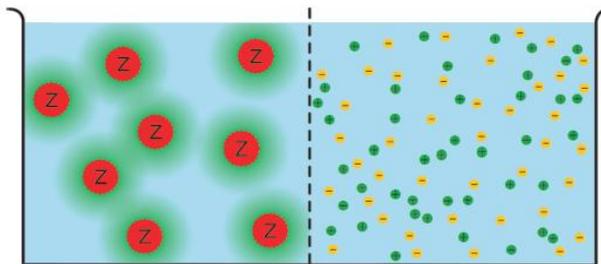
où $\mu_{ij} = (\mu_i + \mu_j)/2$. Les indices (i, j) sont utilisés pour repérer les espèces chargés. μ_s représente le diamètre de la particule d'espèce s , $s = (i, j)$. Quoique le modèle primitif est capable d'exprimer les interactions entre les différents électrolytes (microscopique et mésocopique), son application pour des systèmes qui présente un intérêt reste limitée. Les méthodes de calculs standards (formalisme des équations intégrales, simulation numérique de Monte Carlo et Dynamique moléculaire) restent partiellement fructueuses. En effet le comportement asymptotique de longue portée du potentiel coulombien du modèle primitif est souvent la cause principale de la divergence des processus itératifs.



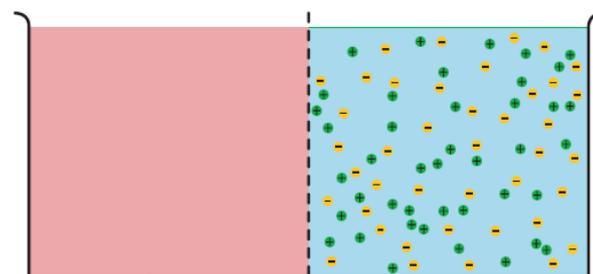
(a) Vision à l'échelle microscopique du système.



(b) Structure du solvant négligée : continuum.



(c) Interactions effectives entre particules mésoscopiques effectives.



(d) Etat d'équilibre décrit par des grandeurs physiques macroscopiques.

Figure (3.1) : Différentes échelles statistiques dans la description des suspensions colloïdales

L'autre alternative pour étudier les systèmes colloïdaux consiste à réduire le problème multi-composant (colloïdes, micro-ions) à un système à un seul composant et ceci en intégrant les degrés de liberté des micro-ions dans la fonction de partition colloïde-colloïde [2] : c'est la théorie DLVO, voir figure (3.1.c).

Dans la théorie DLVO, un colloïde couronné par son nuage ionique forme un nouvel objet chargé (pseudo macro-particule). Les interactions électrostatiques entre les nouveaux objets sont de type Yukawa données par l'équation (2.24). Les résultats de la théorie DLVO sont acceptables pour des systèmes caractérisés par des phénomènes d'écrantage linéaires. L'application brute de cette théorie pour des systèmes fortement chargés, n'est pas validée.

Des auteurs ont élargies le domaine d'application de la théorie DLVO loin de ces frontières originales en termes d'interactions effectives [3] entre pseudo macro-particules. En effet, dans les conditions d'écrantage non linéaires, les interactions électrostatiques entre deux pseudo colloïdes ont la forme du potentiel Yukawa avec des paramètres renormalisés (effectifs) [1-3] (charge colloïdale effective Z_{eff} , paramètre d'écrantage effective κ_{eff}), soit :

$$\beta U_{eff} = \begin{cases} \frac{Z_{eff}^2 \lambda_B}{a} \frac{1}{(1+\kappa_{eff}a)^2} \frac{e^{-\kappa_{eff}(r-2a)}}{r/a} & \text{si } r \geq 2a \\ \infty & \text{si } r < 2a \end{cases} \quad (3.2)$$

Afin de calculer le couple (Z_{eff}, κ_{eff}) , des théories de renormalisation de la charge sont proposées. Dans notre travail, c'est le modèle des cellules qui est appliqué car il est simple d'utilisation et moins coûteux en ressources numériques.

Du point de vue macroscopique, voir figure (3.1.d), la pression osmotique représente la différence entre la pression totale du système et la pression du réservoir $\pi_{res} = 2n^\infty k_B T$, soit:

$$\pi_{osm} = \pi - \pi_{res} \quad (3.3a)$$

où

$$\pi_{osm} = k_B T (c_-(R) + c_+(R)) - 2c^\infty k_B T \quad (3.3b)$$

3.2 Modèle des cellules pour les suspensions colloïdales mono-disperses

Le modèle des cellules [4] est une approche qui convertit l'handicap de l'asymétrie entre électrolytes en avantage permettant de réduire la complexité d'un problème à N colloïdes à celui à un seul colloïde. Ce modèle, connu en anglais par *cels model*, suppose qu'une suspension est divisée en cellules électriquement neutres, identiques et de formes sphériques, voir figure (3.2). Chaque cellule contient un colloïde qui repousse les autres, de telle façon à ce que tous les colloïdes restent suffisamment éloignés et isolés les uns des autres.

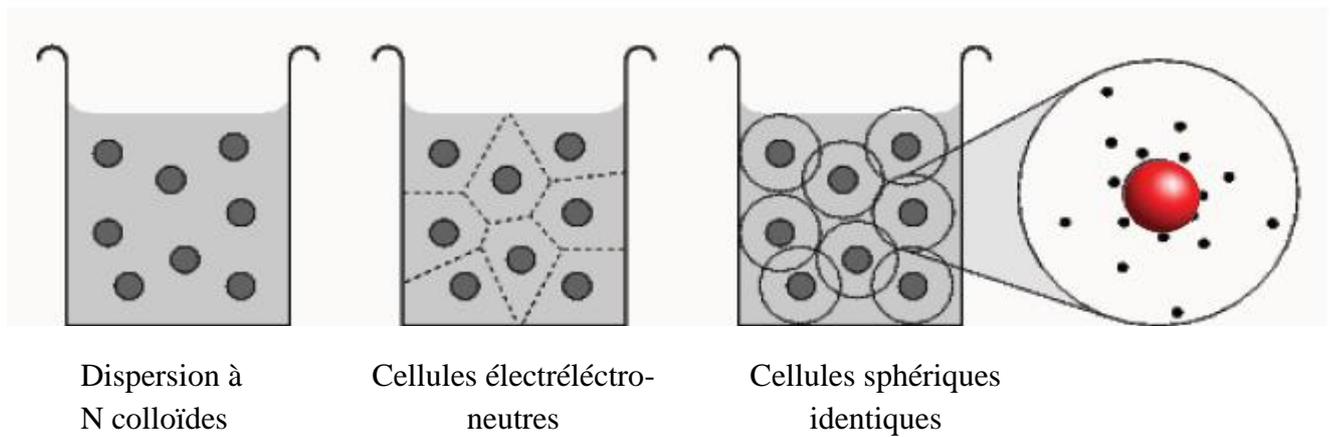


Figure (3.2). Étapes de modélisation du modèle des cellules de Wigner-Seitz.

Chaque cellule englobe un seul colloïde qui n'interagit pas avec ses voisins. Le problème est donc traitable dans une cellule de Wigner Seitz, voir la figure (3.3). Alexander [5] a utilisé l'équation de PB, écrite dans l'approche du modèle des cellules pour définir, en termes de charge effective, les interactions électrostatiques entre surfaces chargées.

Soient δG_c la surface colloïdale de densité de charge σ , δG_{ws} la surface effective délimitant le volume G_{ws} de la cellule de Wigner Seitz. \mathbf{n}_{ws} et \mathbf{n}_c représentent respectivement des vecteurs unitaires normaux aux surfaces δG_{ws} et δG_c . Le volume d'une cellule sphérique de Wigner Seitz représente le volume occupé en moyenne par un seul colloïde ; ceci implique que G_{ws} n'est d'autre que la densité volumique ρ des colloïdes : $\rho = G_{ws}$. D'autre par : $G_{ws} = 4\pi R^3/3$ par suite :

$$R = (3/4\pi)\rho^{-1/3} \quad (3.4)$$

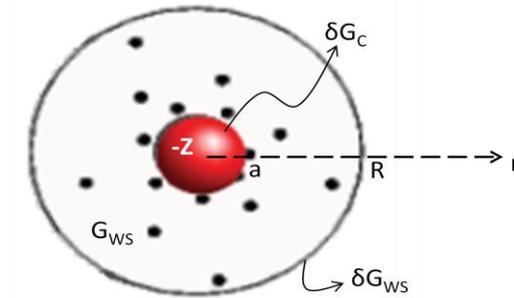


Figure (3.3). Cellule virtuelle de Wigner-Seitz de rayon R et volume G_{ws} délimitée par la surface virtuelle δG_{ws} . La charge négative de valence Z est répartie sur la surface colloïdale δG_c avec une densité de charge surfacique σ .

Le modèle des cellules permet d'écrire les équations suivantes :

$$\Delta\psi = \begin{cases} \kappa^2 \sinh\psi & , & r \in G_{ws} \\ 0 & , & r \in G_c \end{cases} \quad (3.5a)$$

$$(3.5a)$$

L'équation (3.5a), écrite dans le milieu de la cellule G_{ws} , est l'équation de PB, alors que la deuxième équation (3.5b), écrite à l'intérieure du colloïde G_c , représente l'équation de Laplace. L'application du théorème de Gauss de l'électrostatique à la cellule sphérique électro-neutre de de Wigner Seitz, nous informe que le champ électrostatique radial au frontière de la cellule ($r = R$) est nul :

$$E(r = R) = \left(-\frac{d\psi}{dr}, 0, 0 \right) = 0 \quad (3.6a)$$

Cette information est régie par l'équation :

$$\mathbf{n}_{ws} \nabla \psi = 0 \quad , \quad r \in \delta G_{ws} \quad (3.6b)$$

La valeur du potentiel électrostatique à la surface colloïdale est conditionnée par la densité de charge colloïdale σ . En réalité la densité de charge σ n'est pas forcément uniforme, c'est une quantité qui peut être dans certain cas dynamique. Plusieurs paramètres physico-chimique peuvent influencés σ . A titre d'exemple, on cite : la température, la concentration du milieu, la distance séparent les surfaces colloïdales, etc. Pour certain cas, la régulation de la charge colloïdale en fonction des paramètres physico-chimique est importante.

On désigne que notre étude est limitée à des systèmes pour lesquels l'hypothèse de l'uniformité de la densité de la charge colloïdale reste justifiée. Dans ces conditions la densité σ . définit la valeur du potentiel électrostatique aux points $r = a$ comme :

$$\mathbf{n}_c \nabla \psi = 4\pi l_B \sigma_c \quad (3.7)$$

3.3 Traitements numériques

Notre système est une suspension colloïdale de volume V , contenant N surfaces sphériques chargées (colloïdes) de diamètre $2a$. Chaque surface est uniformément chargées et porte une charge d'amplitude ($Z < 0$). Le système enferme des contre-ions ponctuels de (charge $+e$) qui est en contact avec un réservoir de sel monovalent (1:1) de concentration $c^\infty = c_s$. La suspension et le réservoir sont séparés par une membrane semi pénétrable qui permet le déplacement des micro-ions jusqu'à l'obtention de l'équilibre. La densité des colloïdes est : $\rho_c = N/V$, alors que la densité des contre-ions libres, provenant des colloïdes, est : $\rho_m = Z\rho_c$, La condition de électro-neutralité globale du système permet de relier la densité des colloïdes et celles des micro-ions comme :

$$\rho_m = Z\rho_c + 2c_s. \quad (3.8)$$

Le problème complexe à N corps se réduit, dans le modèle des cellules, à un problème à un seul corps dont la fraction de remplissage $\eta = (a/R)^3$. Le système est complètement décrit par le potentiel électrostatique $\psi(r)$. L'équation de PB écrite pour un électrolyte (1:1) avec les conditions aux limites s'écrivent comme:

$$\nabla^2 \psi = \kappa_{res}^2 \sinh \psi(r) \quad (3.9a)$$

$$\mathbf{n}_c \nabla \psi(r) = Z l_B / a^2 \quad , \quad (r = a) \quad (3.9b)$$

$$\mathbf{n}_{WS} \nabla \psi(r) = 0 \quad , \quad (r = R) \quad (3.9c)$$

Il est pratique dans les traitements numériques de réécrire l'équation de PB précédente en utilisant des quantités sans dimension suivantes :

- Le potentiel électrostatique adimensionné s'écrit $\psi^* = \frac{e\psi}{k_B T}$.
- Le rayon colloïdal a est utilisé pour normaliser les distances r , soit :
 $r^* = r/a$ et $R^* = R/a$.
- La charge colloïdale adimensionnée $Z^* = Z l_B / a$.
- L'opérateur ∇ multiplié par a donne la forme suivante : $\nabla^* = a \nabla$.
- La constante d'écrantage réduite $\kappa^* = a \kappa_{res}$ où $\kappa_{res} = 8\pi l_B c_s$.
- La concentration des ions c_{\pm} est normé par leurs concentration à l'infinie $c^{\infty} = c_s$, on écrit : $c_{\pm}^* = c_{\pm} / c_s$.

L'introduction de ces grandeurs adimensionnées aux équations (3.9) donne :

$$(\nabla^*)^2 \psi^*(r^*) = (\kappa_{res}^*)^2 \sinh \psi^*(r^*) \quad , \quad 1 < r^* < R^* \quad (3.10a)$$

$$\mathbf{n}_c \nabla^* \psi^*(r^*) = Z^* \quad , \quad r^* = 1 \quad (3.10b)$$

$$\mathbf{n}_{WS} \nabla^* \psi^*(r^*) = 0 \quad , \quad r^* = R^* \quad (3.10c)$$

Le volume occupé par la particule colloïdale (volume vide de charge) est décrit par l'équation de Laplace adimensionnée suivante : $\Delta^* \psi^* = 0$. En exprimant le Laplacien en coordonnées sphériques, les équations (3.10) se réduit à:

$$\frac{1}{r^{*2}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[r^{*2} \frac{\partial}{\partial r^*} \psi^*(r) \right] = (\kappa_{res}^*)^2 \sinh \psi^*(r^*) \quad (3.11.a)$$

$$(\psi^*((r^* = R^*)))' = 0 \quad \Rightarrow \quad \psi^*(r^* = R^*) = C^{ste} = \psi_{test} \quad (3.11.b)$$

$$\psi^*(r^* = 1) = Z^* \quad (3.11.c)$$

La première condition nous informe que la cellule est électriquement neutre. En effet si la première dérivée de ψ^* est nulle, ceci implique que la surface δG_{WS} est une surface

équipotentielle, voir la figure (3.3). Autrement dit : aux frontières de la cellule, le potentiel électrique est constant, il prend une valeur notée ψ_{test} .

Pour résoudre numériquement l'équation différentielle de PB, nous devons introduire des valeurs à ψ_{test} dans l'équation (3.11.a). Pour calculer la charge colloïdale nette Z_{nett} , nous utilisons : $Z_{nett}l_B/a = Z^* = \psi'(r^* = 1)$. Pour calculer le couple (Z_{eff}, κ_{eff}) représentant respectivement la charge effective et la constante d'écrantage effective, on utilise les expressions dérivées dans le travail original d'Alexander [5] détaillés dans le paragraphe suivant.

3.4 Calcul des paramètres renormalisés (Z_{eff}, κ_{eff})

3.4.1 Cas sans sel ajouté

Lorsque la suspension n'est pas mise en contact avec un réservoir de sel, l'équation de PB s'écrit comme :

$$\nabla^{*2}\psi^*(r^*) = -\mu^2 \exp[-\psi^*(r^*)] \quad (3.12)$$

La quantité μ se définit via l'équation de l'électro-neutralité des cellules de Wigner Seitz. Selon la méthode d'Alexander :

$$\kappa_{eff}^2 a^2 = -\mu^2 \exp[-\psi^*(r)] \quad (3.13)$$

La charge renormalisée suit, en utilisant l'expression :

$$Z_{eff} \frac{l_B}{a} = \gamma_0 f(\kappa_{eff} a, \eta^{-1/3}); \quad (3.14)$$

avec : $\gamma_0 = 1$ et

$$f(x, y) = \frac{1}{x} [(x^2 y - 1) \sinh(xy - x) + x(y - 1) \cosh(xy - x)] \quad (3.15)$$

3.4.2 Cas avec sel ajouté

Dans la nature, toute suspension colloïdale contient au moins une petite quantité de sel (sel résiduel). Pour calculer les paramètres renormalisés certaines modifications doivent être apportées aux traitements précédents. Il est possible de calculer la charge effective à partir des équations (3.14) et (3.15) en remplaçant :

$$\begin{cases} \gamma_0 = \tan\psi(R) \\ \kappa_{eff}^2 a^2 = \kappa_{res}^2 a^2 \cosh\psi(R) \end{cases} \quad (3.16)$$

La densité de charge locale des micro-ions s'écrit :

$$\rho(r) = \rho_+(r) - \rho_-(r) = -\kappa_{eff}^2 \sinh[\psi(r)] \quad (3.17)$$

Les algorithmes appliqués pour calculer (Z_{eff}, κ_{eff}) sont les suivants :

Cas sans sel ajouté : $\kappa_{res} a = 0$

- Définir les paramètres de la suspension :
Le rayon colloïdale a et la fraction de remplissage volumique η .
Le rayon de la cellule de Wigner Seitz $R = a\eta^{-1/3}$.
- Résoudre numériquement l'équation de PB suivante :
[$\nabla^2 \psi^*(r^*) = -\mu^2 \exp[-\psi^*(r^*)]$] et ceci en variant la valeur de la quantité μ pour trouver la valeur du potentiel $\psi(R)$ dans la cellule de WS.
- Calculer la charge nette des colloïdes en utilisant l'expressions suivante :
$$Z^* = \psi(r^* = 1) = \psi(r = a) = \frac{Zl_B}{a} \quad \text{et} \quad \kappa_{eff}^2 a^2 = \mu^2 \exp(-\psi^*(R/a))$$
- Calculer la charge effective réduite $Z_{eff} \frac{l_B}{a}$ en utilisant les équations (3.14) et (3.15) avec $\gamma_0 = 1$.

Cas avec sel ajouté : $\kappa_{res} a \neq 0$

- Définir les paramètres : a : rayon colloïdale, la fraction volumique de remplissage η ainsi que le rayon d'une cellule de Wigner Seitz $R = a\eta^{-1/3}$ et la constante d'écrantage κ_{res}
- Résoudre l'équation de PB suivante :

$$r^* \psi^{*''}(r^*) + 2\psi^{*'}(r^*) = r^* \kappa_{res}^2 \sinh\psi^*(r^*)$$

Pour les conditions aux limites suivantes : $\psi^*(r^* = R^*) = \psi(r = R) = \psi_{test}$ et $\psi^{*'}(r^* = R^*) = 0$.

- Définir la charge nette $Z_{nett} \frac{l_B}{a} = -\psi^{*'}(r^* = 1) = -\psi'(r = a)$ et définir : $\gamma_0 = \tan\psi_{test}$

- Calculer: $\kappa_{eff}^2 a^2 = \kappa_{res}^2 a^2 \cosh \psi_{test}$
- Etablir la charge renormalisé en utilisant les équations (3.14) et (3.15).

Le couple de paramètres renormalisés est exploité pour reproduire l'interaction électrostatique effective, donné par l'équation (3.2), entre paires de colloïdes. Ce potentiel est exploitable, par exemple, par les théories des équations intégrales pour la reproduction de la structure et le diagramme de phase de la suspension colloïdale. L'expression de la pression osmotique π_{osm} dérivée dans le model des cellules et donnée par :

$$\pi_{osm} = z c_s k_B T [\cos \psi(R) - 1]. \quad (3.3c)$$

Dans la littérature, il existe autre modèles pour calculer les paramètres renormalisés en fonction de l'état thermodynamique du système [7]. Le modèle de Jellium renormalisé [8] a été conçu pour reproduire les propriétés de systemes dilués transition (liquide-vapeur). Castaneda Priego a proposé un autre modèle, appelé le modèle de Jellium modifié [9]. Ce dernier qui est une extension du modèle de Jullium renormalisé, tient compte des effets de corrélation colloïde-colloïde. Vue les hypothèses pour les quelles le modèle des cellules a été formulé, il donne des résultats satisfaisants pour des systèmes fortement chargés, non désordonnés et ces le cas des systemes étudiés dans notre travail.

Bibliographie

- [1] L. Belloni 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** R549
- [2] J.P. Hansen and I.R. MacDonald. *Theory of simple liquids*. Second Edition, Academic Press. (1986).
- [3] Y. Levin 2002 *Rep. Prog. Phys.* **65** 1577
- [4] M. Deserno and C. Holm *Proc. NATO Advanced Study Institute on Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics* ed C Holm, P Kekicheff and R Podgornik (Dordrecht: Kluwer) p 27. (2001).
- [5] S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. Pincus and D. Hone *J. Chem. Phys.* **80** 5776. (1984).
- [6] L. F. Rojas, C. Urban et al. *Europhys. Lett.* **60**, 802 (2002).
- [7] F. Smain. Thèse de doctorat. *Théorie des équations intégrales : application aux systèmes chargés présentant une forte asymétrie de taille et de charge*. Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen. Algérie (2011).
- [8] J. Dobnirar, R. Castañeda-Piegro, H. Grünberg and E. Trizac. *New. J. Phys.*, **8** (277), (2006).
- [9] R. Castañeda-Piegro, L.F Rojas-Ochoa, V Lobaskin, C. Mixteco-Sanchez. *Phys. Rev. E.*, **74** (051408), (2006).

Chapitre 4

Résultats et Discussions

4.1 Paramètres effectifs du potentiel d'interaction électrostatique

On rappelle que l'équation de PB adimensionnée à résoudre s'écrit, avec les conditions aux limites, comme :

$$r^* \psi^{*''}(r^*) + 2\psi^{*'}(r^*) - r^* \kappa_{res}^2 \sinh \psi^*(r^*) = 0 ,$$

$$\psi^{*'}(R^*) = 0, \psi^*(R^*) = \psi_{test}$$

$\psi^{*''}(r^*)$ et $\psi^{*'}(r^*)$ représentent respectivement la deuxième et la première dérivées du potentiel électrostatique réduit à l'intérieur de la cellule sphérique de Wigner Seitz. Le rayon réduit $R^* = R/a$ de la cellule est calculé via l'expression $R = a\eta^{-1/3}$, η étant la fraction de remplissage du système. La contrainte $\psi'(R^*) = 0$ exige que les points formant les frontières de la cellule de WS possèdent le même potentiel noté ψ_{test} .

Nous avons résolu numériquement l'équation non linéaire de PB. Pour cela, la fonction NDSolve de la bibliothèque de Software Mathematica est utilisée. Le programme est implémenté suivant l'algorithme détaillé dans le chapitre trois. L'équation $a\psi'(a) = a\psi^{*'}(1) = Zl_B/a$, fixe le potentiel à la surface colloïdale. La constante d'écrantage renormalisées $\kappa_{eff}a$ est calculée en utilisant : l'expression (3.13) pour le cas sans sel et (3.16), pour le cas avec sel ajouté. La charge effective est déterminée via les équations (3.14) et (3.15). La densité des ions se calcul grâce à la distribution de Boltzmann donnée par l'équation (2.12).

Sur la figure (4.1) nous avons présenté le potentiel électrostatique à l'intérieure de la cellule de WS, en fonction de la distance r/a . Les paramètres de la suspension sont : charge colloïdale d'amplitude $Z = 1000$, fraction de remplissage $\eta = 0.125$ et la constante d'écrantage $\kappa_{res}a = 3$. Le paramètre de couplage électrostatique est fixé à $l_B/a = 10^{-2}$. Le rayon de la cellule de WS correspondant vaut $R = 2a$.

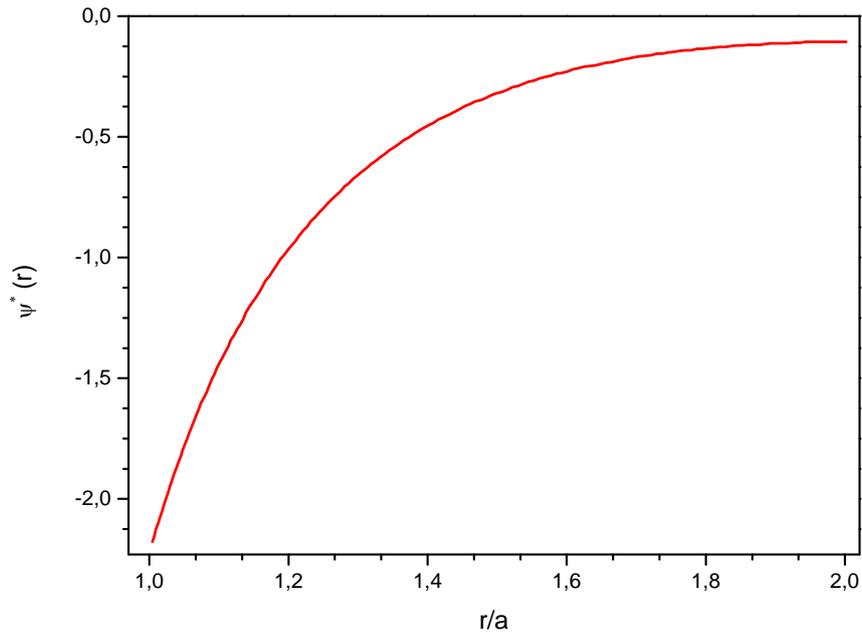


Figure (4.1). Potentiel électrostatique obtenu de la résolution numérique de l'équation de PB selon le modèle des cellules. Les paramètres de la suspension colloïdale sont : l'amplitude de la charge colloïdale $Z = 1000$, fraction de remplissage $\eta = 0.125$, constante d'écrantage adimensionné $\kappa_{res}a = 3$ et paramètre de couplage électrostatique $l_B/a = 0.01$.

De la figure (4.1) on constate que la valeur du potentiel $\psi^*(r/a)$ tend vers une valeur fixe lorsque $r \rightarrow R = 2a$: Ce résultat implique que la première dérivée du potentiel électrostatique est nulle et confirme le critère de la neutralité globale de la cellule. La valeur de la première dérivée du potentiel au point a , $a\psi'(r = a)$, est proportionnelle à la densité de charge colloïdale. Le potentiel $\psi(r)$ exige la structure de la DCD. Afin d'explorer le comportement des micro-ions dans une cellule de WS, nous avons calculé les densités de charge des contre-ions $c_+(r)$ et des coions $c_-(r)$ ainsi que le profile de la densité locale $\rho(r) = c_+(r) - c_-(r)$.

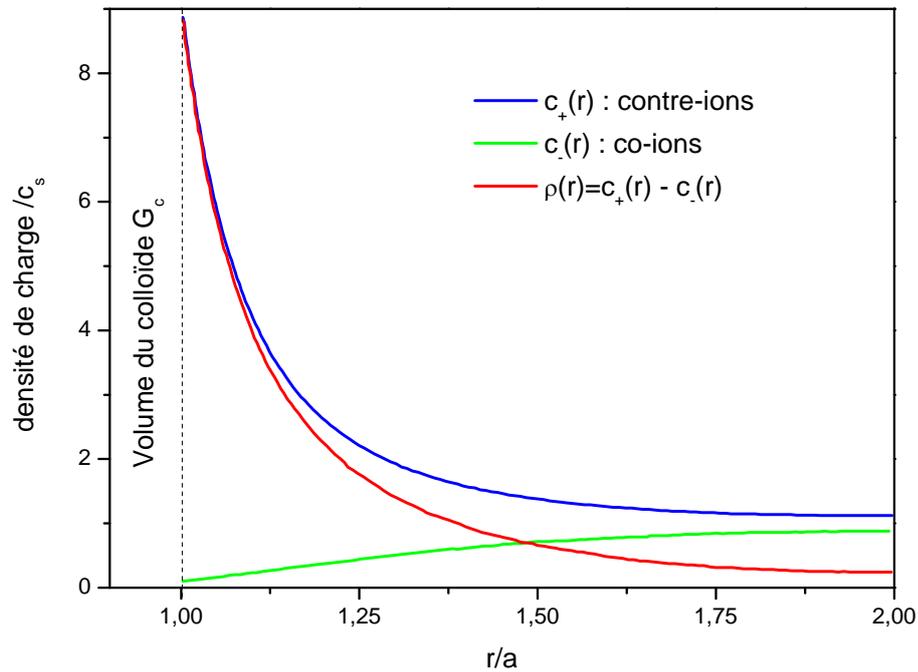


Figure (4.2) : Evolution, en fonction des distances réduites, du profils des densités de charge des micro-ions $c_{\pm}(r)$ et de la densité de charge locale $\rho(r) = c_+(r) - c_-(r)$ définissant la structure de la DCD dans une cellule de WS correspondant au potentiel électrostatique donné par la figure (4.1).

Sur la figure (4.2), nous avons représenté le profile des densités ioniques des contre-ions (ligne bleu) et des co-ions (ligne verte) ainsi que la densité locale $\rho(r) = c_+(r) - c_-(r)$ (ligne rouge) correspondant au potentiel électrostatique de la figure (4.2). Les densités de charge $c_+(r)$ et $c_-(r)$ obéissent à la distribution de Boltzmann qui tient compte simultanément de l'effet des interactions électrostatique engendrée par la surface colloïdale et l'agitation thermique. On constate que $c_+(r)$ prend les plus grandes valeurs au voisinage immédiat de la surface colloïdale. Les contre-ions, fortement attachés à la surface colloïdale par l'interaction électrostatique, forment un condensateur plan dépresseur δ . Dans cette zone, riche en contre-ions, la densité ionique $c_-(r)$ est nulle. En effet, l'interaction électrostatique exercée par la surface colloïdale sur les co-ions les repousse. Cette zone δ qui matérialise la couche de Stern, est gouvernée par les forces électrostatiques, l'agitation thermique est complètement absente.

L'asymétrie de taille colloïde-ion fait que l'épaisseur de cette zone est négligeable devant les dimensions du colloïde, on écrit : $\delta \ll a$. Au delà de cette zone, l'agitation thermique rentre en compétition avec l'énergie électrostatique et les densités de charges convergent vers des valeurs d'équilibre.

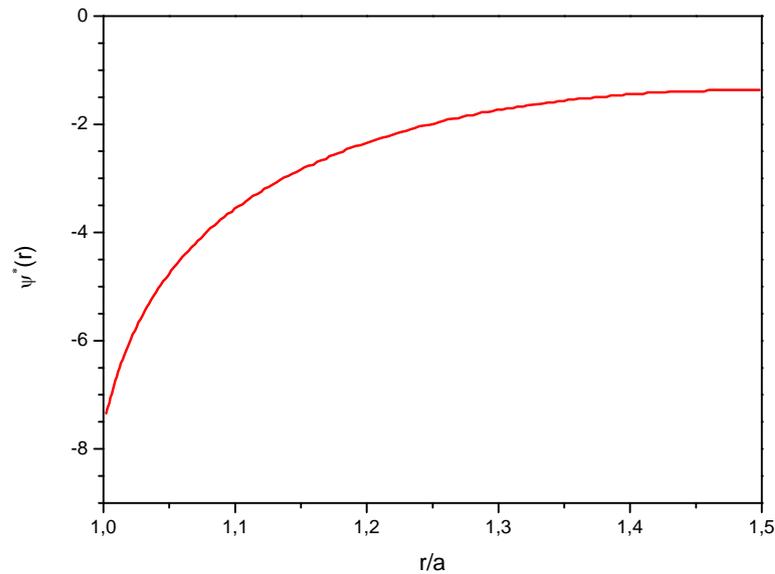


Figure (4.3). Potentiel électrostatique adimensionné d'un système colloïdale avec $l_B/a = 10^{-2}$, constante d'écrantage $\kappa_{res}a = 3$, le rapport $R/a = 3/2$. La charge colloïdale 10000.

Sur la figure (4.3), on représente le potentiel électrostatique adimensionné d'une suspension colloïdale mono-disperse. La fraction de remplissage $\eta = 0.296$ définit le rayon de cellule de WS, $R = 3a/2$. Le système est soumis à des conditions de couplage électrostatique faible $l_B/a = 10^{-2} \ll 1$ et contient une quantité de sel résiduel $\kappa_{res}a = 3$. La valeur de l'amplitude de la charge de surface colloïdale est $Z = 10^4$. Le phénomène de condensation des micro-ions autour du colloïde dans la cellule de WS fait qu'un autre colloïde voisin situé à l'extérieure de la cellule reçoit l'effet d'une charge écrantée égale à $Z_{eff} = 2201$. En générale, la valeur de la charge renormalisée est toujours inferieur à la charge nue du colloïde, $Z_{eff} < Z$. En effet Z_{eff} représente la charge de l'objet formé par un colloïde couronné par son nuage ionique. La charge effective réduite correspond à $Z_{eff}l_B/a = 22.01$.

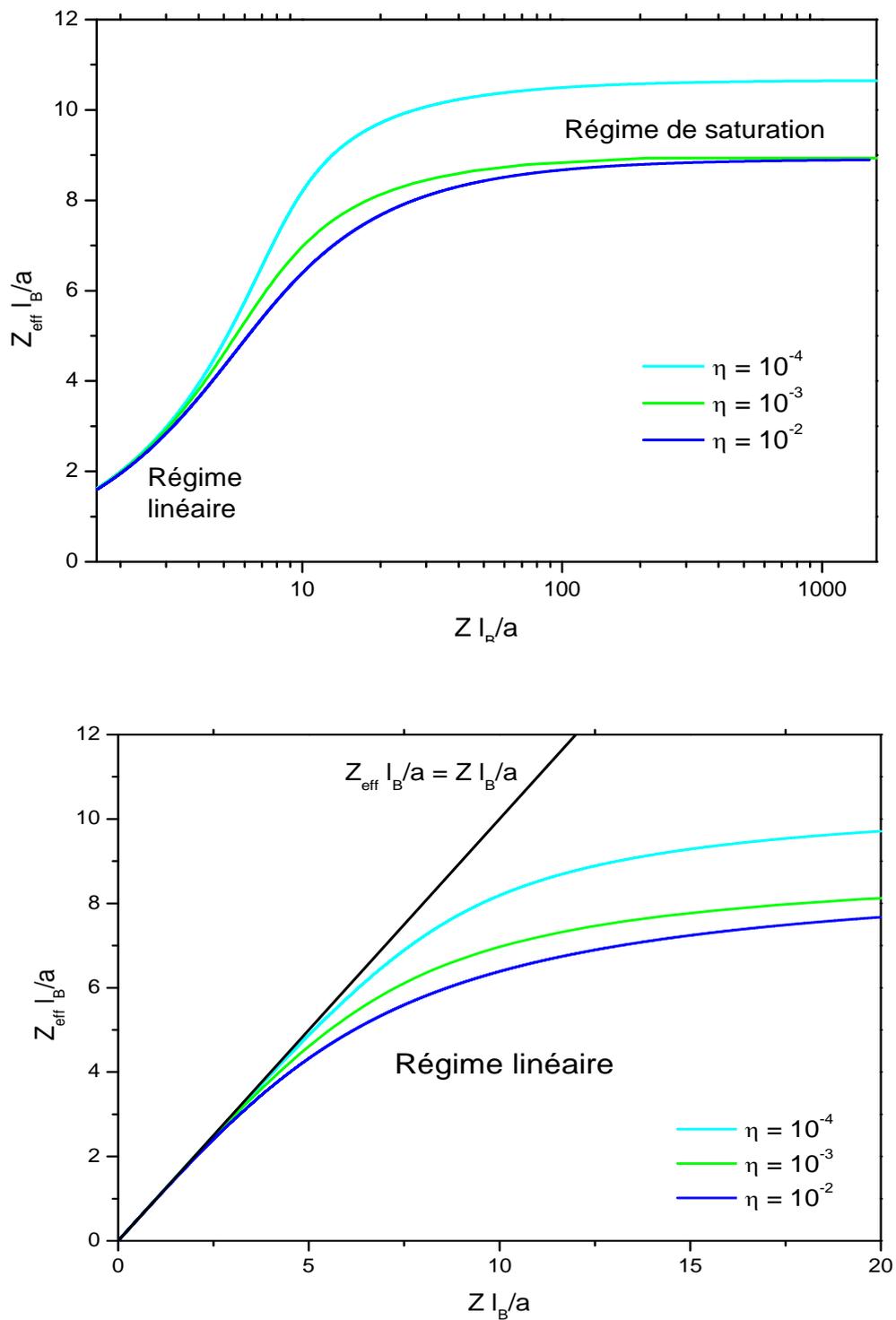


Figure (4.4). Evolution, en fonction de la charge nette réduite $Z l_B/a$, de la charge effective réduite $Z_{\text{eff}} l_B/a$ pour plusieurs valeurs de la fraction de remplissage dans le cas d'une suspension colloïdale sans sel. La figure du haut est exprimée en échelle logarithmique. La figure du bas, montrant le régime linéaire, est exprimée en échelle ordinaire.

Dans l'objectif d'étudier l'effet d'écrantage créés par les contre-ions, nous avons résolu numériquement l'équation de PB pour plusieurs valeurs de la fraction de remplissage colloïdale η , dans le cas sans sel ajouté. Les courbes de la charge effective réduite $Z_{eff}l_B/a$ en fonction de la charge nette réduite Zl_B/a correspondantes sont représentées sur la figure (4.4).

L'analyse de la figure (4.4), donne :

- Pour un colloïde faiblement chargé, c.à.d. pour les petites valeurs de Z , on constate que $Z_{eff} \approx Z$. Ce régime linéaire est caractérisé par des phénomènes décanage linéaire, voir la figure du bas.
- L'augmentation de la charge Z est accompagnée par un accroissement de la charge effective, tel que : $Z_{eff} \ll Z$
- Pour des valeurs de charges colloïdales nue importantes, on remarque que la charge effective tend vers des valeurs constantes: $Z_{eff} = C^{ste} \ll Z$. Il y'a disparition du régime linéaire et apparition d'un autre régime, appelé régime de saturation. Le nouveau régime, est interprété comme suit :
- Pour des valeurs de charge nue grandes, un nombre important de contre-ions entourent la surface chargée, pour compenser quelques charges se trouvant sur la superficie colloïdale
- . Dans le régime de saturation, la charge effective reste toujours plus petite en amplitude que la charge nette. Lorsque la charge nette du colloïde commence à tendre vers l'infinie, $Z \rightarrow \infty$, la charge effective tend vers une valeur fixe, appelée charge de saturation, Z_{eff}^{sat} . Cela signifie que : dans le régime de
- saturation, la DCD est gorgée d'ions.

De la discussion précédente, on en déduit : pour les faibles valeurs de la charge colloïdale, la charge effective est comparable à la charge nue colloïdale. Cependant, pour les grandes charges d'amplitudes importantes, la charge effective tend vers la valeur de saturation. L'expression de la charge renormalisée est approximée comme suit :

$$Z_{eff}(Z) = \begin{cases} Z & Z < Z_{eff}^{sat} \\ Z_{eff}^{sat} & Z \geq Z_{eff}^{sat} \end{cases}$$

Dans le régime de saturation, la charge renormalisée $Z_{eff} l_B / a$ dépend des valeurs de la constante d'écrantage $\kappa_{res} a$ du réservoir et de la fraction de remplissage volumique des colloïdes η . Il est intéressant d'explorer le comportement de la charge effective réduite dans le régime de saturation.

4.2 Effet de la variation de la fraction volumique des colloïdes η

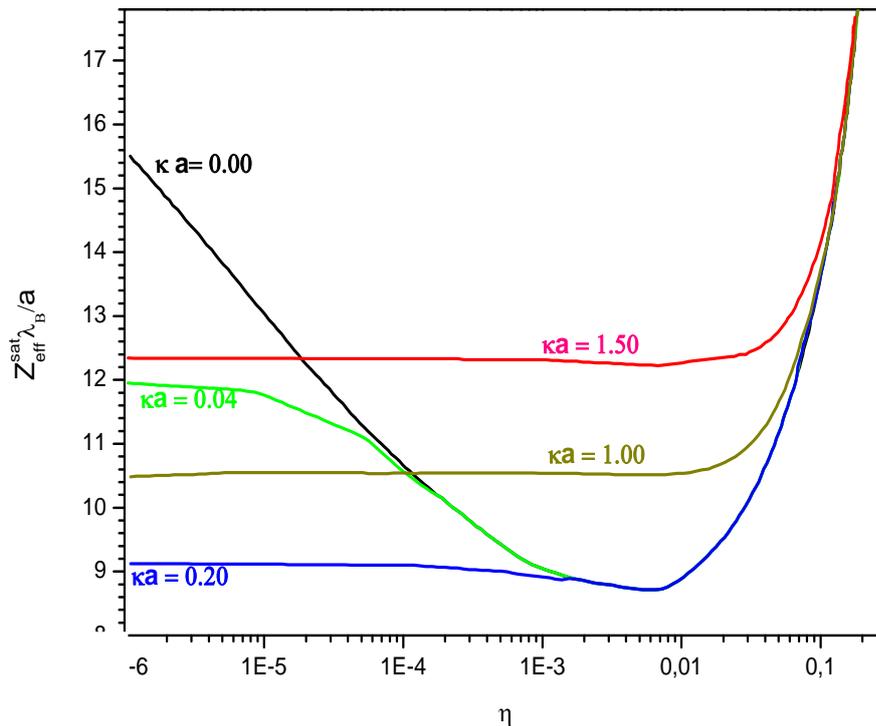


Figure (4.5). Evolution, en fonction de la fraction de remplissage η , de la charge effective réduite de saturation $Z_{eff}^{sat} l_B / a$. La quantité η est exprimée en échelle logarithmique (log10). Les valeurs de la concentration du sel sont mentionnées sur le graphe.

Nous avons introduit dans l'algorithme, exposé dans le chapitre trois, une boucle qui permet de varier les valeurs de la fraction volumique des colloïdes η , autrement dit faire varier le rayon de la cellule de WS. Nous avons reproduit, pour plusieurs valeurs de κa , le comportement de la charge effective réduite de saturation en fonction de η . Partant d'une valeur nulle jusqu'à une concentration élevée ($\kappa_{res}a = 1.5$). Les résultats obtenus sont tracés sur la figure (4.5).

Le cas sans sel, $\kappa_{res}a = 0$, est d'une importance cruciale car il permet d'investiguer l'action des contre-ions dont le nombre est proportionnel à la charge colloïdale. Pour ce cas, on constate : pour les faibles valeurs de la fraction volumique $\eta \rightarrow 0$ (dilution infinie), la charge effective prend des valeurs importantes. Ce résultat peut être interprété comme suit :

- En augmentant la densité des colloïdes, on constate que l'amplitude de la charge effective décroît pour atteindre une valeur minimal de l'ordre de $Z_{eff}^{sat} l_B / a \sim 9$ autour de $\eta = 10^{-2}$. La réduction de la charge effective peut être commentée comme suit :
 - L'augmentation de la densité des colloïdes est accompagnée par une augmentation des contre-ions. Sous l'effet de la pression, les contre-ions sont poussés très proches de la surface du colloïde compensant ainsi une partie de la charge nue de la surface colloïdale. La charge effective continue à diminuer pour atteindre ses plus petites valeurs pour $\eta \approx 0.01$.
 - Pour des valeurs η supérieures à 10^{-2} , Z_{eff} croît avec l'augmentation de la fraction de remplissage de colloïdes. Dans ce cas, la surface colloïdale, assimilée à une armature d'un condensateur plan, ne peut pas emmagasiner l'excès de contre-ions. Ces derniers sont, par suite, expulsés loin de la surface colloïdale vers le milieu.
- L'étude de la limite $\eta \rightarrow 1$ n'est pas importante car en pratique le système se cristallise avant de l'atteindre.

Lorsqu'une petite quantité de sel est ajoutée ($\kappa_{res}a = 0.04$), on constate que la charge Z_{eff} a un comportement qualitatif similaire au cas sans sel ajouté, pour $\eta > 10^{-6}$.

Pour des valeurs de $\eta < 10^{-6}$, le comportement de Z_{eff} change. En effet, dans la limite de la dilution (voir la courbe verte de la figure (4.5)), une petite quantité de sel fournit un nombre de co-ions qui est très élevé comparé au nombre des contre-ions. Par suite la valeur de la charge effective dépend de la quantité du sel ajouté. L'écrantage est dans ce cas gouverné par la concentration du sel.

Lorsque la concentration du sel dans la suspension est importante ($\kappa_{res}a = 0.2, 1.0, 1.5$), on observe que les valeurs de Z_{eff} ne présentent pas de variation pour un large intervalle de fraction volumique $\eta \leq 10^{-2}$. Pour $\eta \leq 10^{-2}$, les valeurs de la charge effective réduite $Z_{eff}^{sat}l_B/a$ et de la charge renormalisée pour $l_B/a = 0.01$ sont regroupées sur le tableau (4.1). L'analyse du tableau (4.1), permet de commenter que l'écrantage dépend dans ce cas de la quantité de sel ajouté.

$\kappa_{res}a$	$Z_{eff}^{sat}l_B/a$	Z_{eff}^{sat}
0.2	9.118	911.8
1.0	10.599	1059.9
1.5	12.3335	1233.35

Tableau (4.1). Valeurs de la charge effective réduite $Z_{eff}^{sat}l_B/a$ et de la charge renormalisée pour $l_B/a = 0.01$ d'une suspensions colloïdale de fraction volumique $\eta \leq 10^{-2}$.

Pour $\eta \approx 10^{-2}$; la charge effective réduite prend ses plus petites valeurs égale à $Z_{eff}^{sat}l_B/a = 8.7156$.

Pour des systèmes denses $\eta > 10^{-2}$, la charge effective se comporte de façon analogue que dans le cas sans sel; c'est les contre-ions qui gouverne l'évolution de la charge effective.

4.3. Effet de la variation de la concentration du sel $\kappa_{res}a$

Afin d'explorer l'évolution de la charge effective réduite de saturation $Z_{eff}l_B/a$ en fonction de la concentration du sel, nous avons résolu l'équation de PB du modèle des cellules pour plusieurs valeurs de la fraction de remplissage η (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1}).

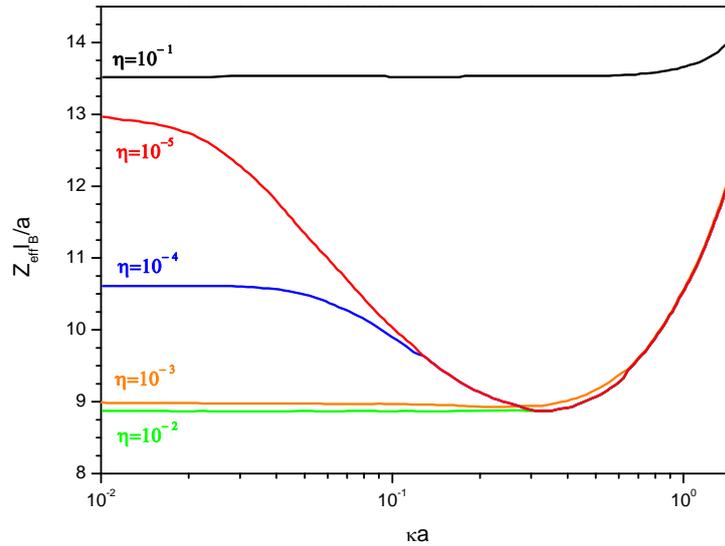


Figure (4.6). Evolution, en fonction de la concentration du sel, de la charge effective réduite de saturation $Z_{eff}l_B/a$ pour différentes valeurs de la fraction de remplissage. La concentration du sel est exprimée en échelle logarithmique (log 10).

La figure (4.6) confirme que pour $\eta \approx 10^{-2}$, la charge effective de saturation prend ses plus petites valeurs $Z_{eff}l_B/a \approx 8.694$. Cette valeur reste constante pour un vaste intervalle de quantité de sel. Ces résultats montrent que pour cette valeur de fraction de remplissage, la charge réduite est indépendante de la concentration du sel, par suite c'est les contre-ions qui gèrent l'écrantage. Le même raisonnement est dit pour $\eta = 10^{-3}$; pour ce cas $Z_{eff}l_B/a \approx 9$.

Pour des systèmes denses pour lesquels $\eta = 10^{-1}$, $Z_{eff}l_B/a \approx 13.50$ est constante pour différentes valeurs de $\kappa_{res}a$. Les contre-ions, fournis par les colloïdes, sont suffisants pour conditionner l'écrantage. La valeur importante de la charge effective égale à 13.50 signifie que la plus grande partie des micro-ions ont abandonné les doubles couches diffuses saturées pour s'installer dans le milieu.

Pour des systèmes dilués, l'évolution de Z_{eff} est régie par l'énergie électrostatique des contrions de la double couche diffuse.

Connaissant maintenant les paramètres définissant l'interaction électrostatique effective, on peut donc reproduire cette interaction représentant la partie électrostatique du potentiel DLVO pour décrire des systèmes réels.

La figure (4.7), représente l'évolution, en fonction de r/a , de l'énergie d'interaction électrostatique de deux systèmes de paramètres de couplage différent, $l_B/a = 0.3558$ (lignes continues) et $l_B/a = 0.1779$ (lignes discontinues). Les conditions de salinité sont : $\kappa_{res}a = 00.00$ (couleur rouge), $\kappa_{res}a = 1.0$ (couleur bleu) et $\kappa_{res}a = 1.5$ (couleur verte). La fraction de remplissage est fixé à $\eta = 0.08$, alors que la charge effective réduite est équivalente à $Zl_B/a = 05.00$.

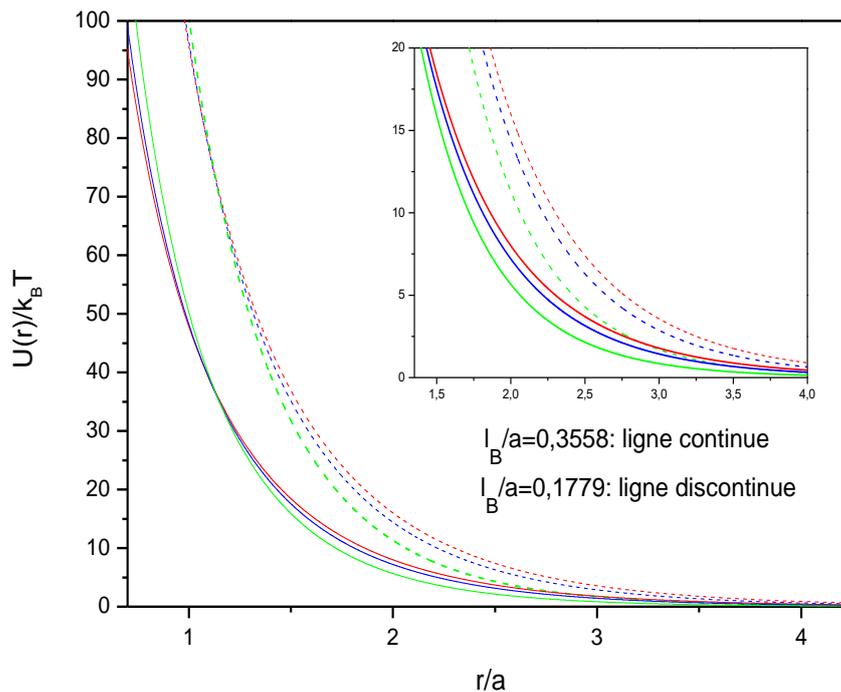


Figure (4.7). Evolution en fonction de r/a , de l'énergie d'interaction électrostatique de deux systèmes de paramètres de couplage différent, $l_B/a = 0.3558$ (lignes continues) et $l_B/a = 0.1779$ (lignes discontinues) pour plusieurs conditions de salinité, $\kappa_{res}a = 00.00$ (couleur rouge), $\kappa_{res}a = 1.0$ (couleur bleu) et $\kappa_{res}a = 1.5$ (couleur verte). Les caractéristiques de chaque système sont précisées dans le texte.

De la figure (4.7), on peut commenter : pour une valeur $l_B/a = 0.3558$ (lignes continues), on constate que pour le cas sans sel $\kappa_{\text{res}}a = 0.00$ (couleur rouge), le potentiel Yukawa prend ses plus grandes valeurs. L'augmentation de la valeur de $\kappa_{\text{res}}a$ (couleur bleu pour $\kappa_{\text{res}}a = 1.0$ et couleur verte pour $\kappa_{\text{res}}a = 1.5$) diminue la portée des répulsions électrostatique. La variation de la valeur de l_B/a montre que l'intensité des répulsions est plus importante pour les petites valeurs du paramètre de couplage électrostatique.

Conclusions
et
Perspectives

Les suspensions colloïdales sont des fluides complexes formés d'entités de nature distinctes: des colloïdes de taille mesoscopique, des ions et des molécules de taille microscopique. Ces systèmes trouvent de nombreuses applications dans les procédés industriels, dont les techniques sont basées sur le contrôle des interactions entre entités spécifiques.

La présente étude avait pour objet de formuler et de résoudre les équations nécessaires pour le calcul des paramètres effectifs, contrôlant les interactions électrostatiques entre paires de colloïdes. Au cours de notre développement, nous avons résolu l'équation de Poisson Boltzmann dans le cadre du modèle des cellules.

Sur le plan théorique, et dans le but de cerner les contours de notre étude, nous avons présenté brièvement les différentes interactions exercées entre deux colloïdes, la théorie DLVO décrivant la stabilité colloïdale et l'équation de Poisson Boltzmann dont les solutions (analytique et numérique) donnent le potentiel électrostatique gouvernant la structure de la Double Couche Diffuse (DCD).

Sur le plan pratique, nous avons résolu numériquement, dans le cadre du modèle des cellules l'équation de PB, pour plusieurs valeurs de la fraction de remplissage des colloïdes et pour un large intervalle de la concentration du sel ajouté. Nous avons établi les formalismes qui gouvernent la structure des DCD associées aux colloïdes ainsi que les interactions électrostatique résultantes de leurs superpositions.

Il serait plus particulièrement intéressant d'exploiter cette étude dans la théorie DLVO pour discuter l'effet des paramètres physico-chimique sur les conditions de stabilisation de systèmes colloïdaux complexes, tel que les plasmas poussiéreux. En effet, l'utilisation de l'équation de Poisson Boltzmann écrite dans un modèle de renormalisation de la charge adéquat permet la prédiction des conditions thermodynamiques qui (i) favorisent la formation des grains et (ii) la reproduction de la transition de phase fluide-solide afin de contrôler le comportement des impuretés (grain de poussières) dans le plasma poussiéreux.

Résumé :

Le travail présenté dans ce manuscrit est une contribution à l'étude de la modélisation des interactions électrostatiques de suspensions colloïdales en utilisant la théorie DLVO. Cette dernière réduit le système colloïdal complexe à un autre effectif à un seul composant formé de colloïdes couronnés par leurs Double Couche Diffuse (DCD). Les interactions électrostatiques résultent de la superposition des DCD représentant la contribution électrostatique du potentiel DLVO. Cette contribution est calculée en résolvant l'équation de Poisson Boltzmann écrite dans le cadre du modèle des cellules dans le cas de phénomènes d'écrantage non linéaire.

Mots clés : Interactions électrostatique, théorie DLVO, équation de Poisson Boltzmann, renormalisation de la charge, modèle des cellules, suspension colloïdale.

Abstract :

This work is carried out in the context of research for modeling the electrostatic interactions in colloidal suspensions using the DLVO theory. This later reduces the multi-component colloidal system to an effective one formed by colloidal particles dressed by their ionic clouds, known as electric double layer (EDL). The electrostatic interactions resulting from the superposition of the EDL represent the electrostatic contribution of the DLVO potential. This later is calculated by solving the Poisson Boltzmann equation in the framework of the renormalized cell-model in the case of non linear phenomena.

Keyword: Electrostatic interaction, DLVO theory, Poisson Boltzmann equation, renormalized cell-model, colloidal suspension.

ملخص

يعد هذا العمل مشاركة في دراسة نمذجة التفاعلات الكهروستاتيكية في أوساط معلقات المادة الغروية المعقدة و هذا باستعمال نظرية DLVO و التي تختصر النظام المعقد إلى آخر مبسط مكون من معلقات المتوجه بالطبقة الكهربائية المزدوجة المرفقة. إن التبادلات الناتجة عن تشابك و تداخل الطبقات الكهربائية المزدوجة تمثل الجزء الكهروستاتيكي من الطاقة الكامنة الكلية الموصفة بنظرية DLVO . يحسب هذا الجزء من خلال حل معادلة بواسون بولزمان بعد إعادة تطبيعها في إطار نموذج الخلايا عند دراسة الظواهر الغير خطية.

كلمات مفتاح : تبادلات كهروستاتيكية, نظرية DLVO , معادلة PB , تطبيع الشحنة, نموذج الخلايا, معلقات الغروية.