

Chapitre 2

Systèmes Dissymétriques Chargés

L'objectif du présent chapitre est de présenter les théories développées pour décrire les potentiels utilisés pour modéliser les systèmes asymétriques chargés appartenant au régime colloïdal. Nous présentons le Modèle Primitif (MP) ainsi que les problèmes numériques qui rendent son application limitée pour la simulation et les théories standards. Nous présentons aussi la théorie à grains grossiers DLVO et nous expliquerons comment cette dernière cerne le problème de l'asymétrie de taille et de charge, caractéristiques importantes de ces systèmes. Mais avant d'exposer ces théories, décrivons tout d'abord cette catégorie de fluides ainsi que les propriétés qui lui donnent une particularité par rapport aux autres types de systèmes physiques.

Dans un système de N particules neutres, les particules bougent librement sans exercées des forces entre elles, excepté au moment de la collision. Ces forces sont binaires, de courte portée et ne durent que le temps de la collision. Par contre dans un système formé de particules chargées, les particules sont soumissent à des forces coulombiennes de longue portée. Par conséquent, ces dernières ressentent les interactions sur plusieurs distances inter particulaires et le comportement des charges est gouverné par le mode collectif [48]. Ces effets collectifs existent dans divers systèmes naturelles (plasmas, électrolytes, colloïdes chargées, suspensions biologiques etc) et sont connus en général par l'appellation de Systèmes Chargés (SC) [48, 49]. Le comportement collectif des SC résulte de la statistique de plusieurs particules chargées, chacune d'elles baignant dans le champ créé par les autres particules. Les suspensions colloïdales chargées [50], sujet d'étude de cette thèse, ne sont autres que des *systèmes chargés asymétriques*. Dans ce type de systèmes, l'asymétrie à un double caractère : *une asymétrie de taille* et *une asymétrie de charge*. En effet, quelques ions (au moins un composant), appelés colloïdes ou macroions, sont caractérisés par des dimensions plus grandes devant les autres particules, appelées microparticules. Ces dernières peuvent être des ions ou les molécules neutres du solvant. Le deuxième élément d'asymétrie est relié à la

charge, les colloïdes peuvent porter des charges d'amplitude plus grandes comparées aux charges des microions. Ce sont les éléments d'asymétrie ainsi que le comportement collectif du potentiel coulombien qui gouvernent les propriétés thermodynamiques des systèmes colloïdaux chargés. Nous devons garder à l'esprit la présence de forces entropiques qui peuvent dans certains cas influencer les forces électrostatiques.

Il existe des paramètres caractéristiques des SC dont les dimensions nous donnent une classification de ces derniers. Toutes les propriétés thermodynamiques par excès, dû à la présence des espèces chargées, dépendent de ces paramètres. Commençons par définir le rayon d du volume de la sphère qu'occupe en moyenne un ion par :

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

où ρ est la densité des ions. Le deuxième paramètre est la longueur de Bjerrum λ_B ,

$$\lambda_B = \frac{e^2}{\epsilon_s k_B T}, \tag{2.2}$$

où e est la charge de l'ion exprimée en unité de charge élémentaire et ϵ_s est la constante diélectrique du milieu supposé continue. La longueur de Bjerrum est la distance à laquelle deux charges appartenant à un milieu diélectrique interagissent avec l'énergie thermique $k_B T$.

	Gaz interstellaire	Plasma thermonucléaire	Electrolyte
Z	1(H)	1(H)	1(NaCl)
ρ (particules/m ³)	10 ⁶	10 ²¹	10 ²⁶
d (m)	6. 10 ⁻³	6. 10 ⁻⁸	7. 10 ⁻¹⁰
λ_B/d	2. 10 ⁻¹¹	5. 10 ⁻⁹	5. 10 ⁻³

Tableau 3.1 : Ordre d'amplitude de quelques paramètres de certains systèmes coulombiens typiques [51].

2.1 Concept d'asymétrie de taille et de charge dans les suspensions colloïdales stables chargées

Les suspensions colloïdales stables chargées [19, 52] sont considérées être la limite extrême de la grande asymétrie entre électrolytes. Dans ce type de systèmes, au moins un composant appelé colloïde appartient au régime mésoscopique. La taille et l'amplitude de charge importantes des macroions ont fait des colloïdes une classe particulières des SC. Plusieurs de leurs propriétés diffèrent des autres systèmes donnés dans le tableau 3.1.

La Taille

L'intervalle de taille des particules colloïdales est limité des deux extrémités. En général, les particules colloïdales doivent être suffisamment grandes comparées aux molécules du solvant mais restent dans des intervalles raisonnables afin de sentir le mouvement Brownien sans être gouvernés par les phénomènes de la gravité et de la friction (comme il est le cas des systèmes granulaires). La plus petite valeur de la taille est fixée en exigeant que les molécules du solvant interagissent avec la particule mesoscopique dans le cadre de la théorie du champ moyen. Autrement dit, plusieurs molécules doivent interagir avec un seul colloïde. Cette restriction donne que la valeur minimal de la taille est de l'ordre de plusieurs nanomètres (nm). La valeur maximale est fixée par la contrainte du mouvement Brownien, ceci donne que la taille maximale est de l'ordre de quelque micromètre (μm). La limite supérieure étant un peu arbitraire, le critère principal étant l'absence de sédimentation des particules sous l'effet de leurs propres poids. Les suspensions colloïdales typiques souvent étudiées dans les laboratoires consistent les polystyrènes sulfonates sphériques dont le diamètre est de l'ordre de $10\text{ nm} - 1\mu\text{m}$. Il existe des types très différents de colloïdes (solution, émulsion, mousse, aérosol, alliage, milieu poreux, mousse solide) selon les phases physiques (solide, liquide ou gaz) du composé dispersé et du milieu de dispersion [53, 54]. Les protéines peuvent être qualifiées de colloïdes. Cette approche colloïdale a été utilisée avec succès en biologie pour expliquer plusieurs phénomènes tel que la transparence du cristallin de l'œil [55, 56].

La Charge

Typiquement, l'amplitude de la charge des colloïdes peut varier de $100e$ jusqu'à $10.000e$ (e étant la charge élémentaire); dans le cas des polystyrènes sulfonates sphériques, une seule particule peut porter $10^3 - 10^4$ groupes chimiques sur sa surface. A cause de la charge surfacique importante, les particules colloïdales tendent à se repousser l'une l'autre créant ainsi des comportements cristallins pour des petites fractions de remplissage qui ne dépassent pas 10% [7,10]. La taille importante ainsi que l'amplitude de charges immense que porte les colloïdes font que ces systèmes se présentent sous forme

d'états denses pour de petites valeurs de la densité colloïdale comparés aux fluides moléculaires.

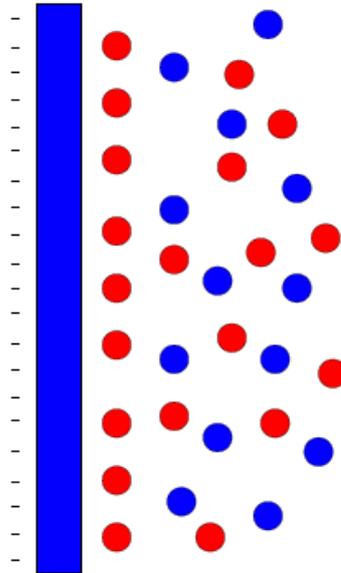


Fig 2.1. Représentation schématique de la Double Couche Diffuse, le plan en bleu symbolise la surface de la particule colloïdale de charge négative, les cercles en rouge indiquent les contreions fortement liés au colloïde et les cercles en bleu représentent les ions du sel ajouté.

La présence de charge sur la surface du colloïde revient à plusieurs mécanismes tels que l'absorption des ions de la solution à la surface colloïdale, ou bien la dissociation des groupes ioniques selon le pH de la solution. En effet, la surface colloïdale porte des groupes chimiques ioniques ; en contact avec un solvant polaire (eau par exemple), ces groupes se détachent de cette surface et par suite la macroparticule acquiert une charge nette Z . Les ions qui sont libérées de la surface sont appelés contreions et portent des charges de signe opposé à la charge du colloïde. Des ions additionnels peuvent être présents dans le système dû à l'ajout d'un électrolyte que nous appelons sel ajouté (chlorure de sodium par exemple). Comme les contreions subissent le mouvement thermique mais en même temps continuent à être électrostatiquement attachés au colloïde à cause de leur charge opposée à celle de la surface colloïdale, ils construisent une couche de charge opposée autour de chaque colloïde. Nous obtenons alors une Double Couche Diffuse (DCD), connue aussi comme Double Couche Electrique, où la première couche constituée des contreions fortement liés à la surface chargée du colloïde alors que la deuxième couche plus large que la première est formée par le reste du nuage ionique qui entourent la surface colloïdale. La représentation typique de la DCD est donnée sur la figure 2.1.

La DCD résulte de l'augmentation de la densité de charge (nuage) de signe opposé à la charge surfacique du colloïde, qui a tendance à écranter le potentiel électrostatique de cette dernière. L'épaisseur de la DCD, qui est une mesure de sa capacité, est définie par une compétition entre l'énergie thermique des microions¹ et les interactions électrostatiques qui attirent les contreions envers la surface alors qu'elle repousse les coions.

Une suspension colloïdale typique contient : des colloïdes, des contreions, les ions d'un sel ajouté et les molécules d'un solvant. L'immense différence d'échelle entre ces constituants rend la description du comportement de ces composants dans la même base statistique une tâche difficile, d'où la nécessité de descriptions moins détaillées c'est-à-dire à grains grossiers (*Coarse grained description*). En général, les systèmes colloïdaux peuvent être étudiés en utilisant deux niveaux de descriptions à grains grossiers. Dans le premier niveau, chaque espèce est décrite en détails en définissant les diamètres des particules, leurs charges et leurs densités. Dans ce cas, les interactions entre paires de particules sont données par le potentiel coulombien décrit par le Modèle Primitif (MP), schématisé dans la figure 2.2. Le deuxième niveau de description, moins détaillé, considère que le colloïde avec sa double couche diffuse ionique forme un seul objet chargé de taille plus grande et de charge effective plus petite que la charge net des colloïdes. Une des célèbres théories utilisées pour décrire le deuxième modèle à grains grossiers est la théorie DLVO [29,30] et qui écarte les degrés de liberté des microparticules, le potentiel résultant est un potentiel effectif dont la partie électrostatique possède la forme du potentiel Yukawa. Dans le paragraphe suivant, nous présentons les deux modèles : le MP et la théorie DLVO ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque modèle, ce qui va nous inciter à utiliser l'un des deux.

¹ Qui a tendance à redistribuer les petites particules d'une façon homogène dans le but de croître leur entropie.

2. 2 Description des suspensions colloïdales chargées

2.2.1 Le Modèle Primitif

Une description théorique qui conserve la nature discrète des espèces chargées est donnée par le Modèle Primitif illustré sur la figure 2.2. Les colloïdes sont idéalisés par des sphères chargées de diamètre σ et de charge $-Ze$, les contrions et les coions sont aussi considérés comme des sphères de diamètre σ_I . Traité dans le cadre de la théorie de Mac Meyer des solutions [57,58], le solvant est considéré comme un continuum de constante diélectrique ϵ_s et de température T. Les interactions entre les différentes espèces sont exprimées via le potentiel coulombien donné par :

$$\frac{v_{ij}(r)}{k_B T} = \begin{cases} \frac{Z_i Z_j \lambda_B}{r} & \text{pour } r \geq \sigma_{ij} \\ \infty & \text{pour } r < \sigma_{ij} \end{cases} , \quad (2.3)$$

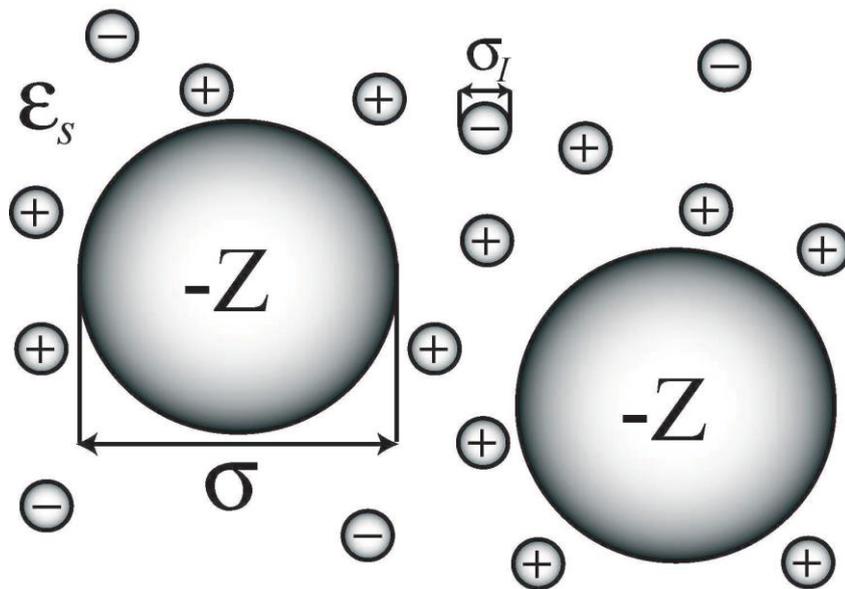


Fig 2.2: Représentation du Modèle Primitif qui contient : des particules colloïdales de diamètre σ de charge $-Ze$, des coions et des contrions de diamètre σ_I et de charge $-e$ et $+e$, respectivement. Le solvant est caractérisé par la constante diélectrique ϵ_s . Ce schéma est grossié vue l'importance du rapport de tailles colloïde-ion.

où Z_α est la charge de la particule d'espèce α , α peut être un colloïde, conterion ou un coion. Pour une interaction colloïde-colloïde, $\sigma_{ij} = \sigma$, pour une interaction microion-microion $\sigma_{ij} = \sigma_l$ et pour une interaction colloïde-microion $\sigma_{ij} = (\sigma + \sigma_l)/2$.

Quoique le MP prend compte des interactions entre les différentes particules chargées formant la suspension, son implémentation pour des systèmes qui présente un intérêt, est limitée. Dans une simulation sur le MP, typiquement pour $Z > 100$, la simulation numérique devient laborieuse puisque le nombre des microions nécessaires pour garantir la neutralité globale du système devient très important². D'autre part, l'asymétrie importante de taille et de charge entre les différentes espèces représente un handicap numérique pour toutes les méthodes standards (simulation, TEI, etc). En effet, une simulation de Monté Carlo nécessite un temps de calcul et des efforts numériques énormes. Les TEI écrites pour ce modèle sont elles aussi partiellement fructueuses [25]. Ceci tient au fait que ces théories doivent tenir compte du comportement asymptotique de longue portée du potentiel coulombien qui représente dans la majorité des cas une cause directe de la divergence des processus itératifs. En plus, la zone de non solution des TEI est d'autant plus large que la charge des macroions devient importante [59,60]. Vue ces difficultés techniques, le problème de modélisation doit être traité autrement. En effet, la majeure partie de notre compréhension sur le comportement des systèmes colloïdaux chargés provient de modèles simples. Le plus célèbre de ces modèles est celui basé sur la théorie DLVO décrite dans le paragraphe suivant.

2.2.2 La Théorie DLVO

Dans le deuxième niveau de description, le rapport de taille important entre macroions et microions permet de calculer les propriétés de la suspension ; Ceci est réalisé en écartant d'une façon ou d'une autre l'effet des petites particules et ceci en intégrant les degrés de liberté des petits ions dans la fonction de partition colloïde-colloïde.

Cette théorie a été introduite pour la première fois par Derjaguin et Landau (1940) [29] et indépendamment par Verwey et Overbeek (1948) [30]. La théorie DLVO, qui porte le nom de ces auteurs, considère que les colloïdes sont des sphères rigides de charge $-Ze$ et de diamètre σ suspendues dans un solvant continue de constante diélectrique ϵ_s portés à une température T . Le solvant contient des coions et des conterions supposés de charge ponctuelles ($\sigma_l = 0$) et dont la densité loin de la surface colloïdale est $2c_s$. La distribution de l'ensemble des particules chargées est gouvernée par l'équation de Poisson Boltzmann [31-34,61]. Les microions forment une DCD autour d'un macroion donné, donnant ainsi un nouvel objet chargé. L'ensemble de ces objets forme un système effectif qui peut être traité par le modèle à un seul composant dont la physique est bien connue. En effet le nuage

² Une simulation sur $N = 100$ colloïdes d'amplitude de charge $Z = 100$, nécessite 10000 conterions [61].

électronique qui entoure chaque colloïde écrante la charge nette entre deux colloïdes. Les interactions électrostatiques entre objets chargés, responsables des propriétés structurales et thermodynamiques, sont de type *coulombien écranté* ayant la forme d'un potentiel Yukawa. La version originale de la théorie DLVO, écrite pour des commodités mathématiques, est basée sur la linéarisation de l'équation de PB. Par conséquent, la version originale est limitée et est applicable à des systèmes dilués faiblement chargés. Toutefois cette théorie a été étendue loin de ses frontières originales pour décrire des systèmes plus complexes dominés par des effets non linéaires (systèmes fortement chargés, colloïdes mixtes, etc) donnant ainsi des potentiels effectifs écrits en terme de paramètres renormalisés [30]; ces derniers potentiels adoptent la forme du potentiel Yukawa mais loin de la surface colloïdale. Lorsque les effets non linéaires commencent à se manifester, la théorie DLVO doit être complétée par la théorie de la renormalisation de la charge, une théorie récente qui à moins de trente ans et qui sera développée dans le chapitre suivant.

Dans notre thèse, c'est le deuxième niveau de description à grains grossiers qui est utilisé pour déterminer les interactions effectives entre colloïdes chargés couronnés par leurs nuages ioniques. Le potentiel effectif de paires obtenu sera le point de départ du formalisme des TEI qui nécessite une connaissance préalable de la forme du potentiel d'interaction de paires. Comme il sera expliqué dans le chapitre quatre, sous certaines conditions (densité colloïdale, concentration du sel ajouté) nos potentiels effectifs peuvent être des fonctions dépendantes de la densité des colloïdes. Dans ce cas, la connaissance des équations d'états approchées qui sont écrites en termes de paramètres renormalisés peuvent être exploités pour reformuler la CCT des TEI. Cette condition est considérée comme le critère de mesure de la validité des TEI. Notre stratégie est la suivante : (i) Dans le but de définir le potentiel d'interaction de paires entre objets effectifs chargés, l'équation de PB doit être résolue dans un cadre théorique (modèle) adéquat, (ii) Dans le but de reproduire les propriétés structurales des particules mésoscopiques, les potentiels effectifs de paires, préalablement déterminés, seront injectés dans le formalisme des TEI. Mais avant d'exposer cette stratégie, présentons en premier lieux les différentes contributions des forces d'interactions entre les colloïdes couronnés par leurs nuages ioniques.

2. 2. 2-a Forces de courte portée

Les forces de courte portée qui sont présentes entre les particules colloïdales sont les forces de Van der Waals [54] et les forces répulsives des cœurs durs [1,2]. Entre deux particules colloïdales sphériques de rayon a , si r désigne la distance entre les centres des sphères, le potentiel de Van der Waals (VdWs) s'écrit comme :

$$u_{\text{VdWs}}(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{r^2} \right) \right], \quad (2.4)$$

où A est la constante d'Hamaker, en pratique cette dernière est mesurée en unité de l'énergie thermique $k_B T$. Pour $r \rightarrow 2a$; $u_{\text{VdWs}}(r) \approx -(A/12) (a/r - 2a)$ et pour $r \gg a$; $u_{\text{VdWs}}(r) \approx -(16/9) A(a/r)^6$. A est lié à la polarisabilité électronique des molécules et aux indices de réfraction du milieu. En microbiologie, une importante classe de maladies, telle que l'anémie à hématies falciformes ou la cataracte, sont liées à des phénomènes d'associations de protéines. Le dénominateur commun de ces maladies de condensation moléculaire est la présence d'une énergie d'interaction attractive entre certains composants biologiques qui produit une condensation en phases mésoscopiques denses et souvent insolubles [82].

Expérimentalement, les forces de VdWs peuvent être altérées en jouant sur les indices de réfraction. L'attraction est minimale pour des indices de réfraction petits. Dans le cas de systèmes colloïdaux fortement chargés, cette dernière peut être négligée. En plus de l'interaction précédente, il existe une répulsion forte reliée aux grand croisement de l'énergie lorsque les nuages électroniques de deux macroparticules se chevauchent. Cette interaction est modélisée par un potentiel des Sphères Dures (SD) qui est infini pour des distances plus petites que la taille des colloïdes est nulle ailleurs.

En plus des forces citées précédemment, autre forces peuvent exister, nous citons les interactions entropique et hydrodynamique [1,2]. Les forces entropique sont une conséquence directe de la différence de taille entre les particules mésoscopique et les molécules du solvant. Cette différence de taille fait que le temps de relaxation τ_c des colloïdales est très grand comparé au temps de relaxation τ_m des molécules du solvant, $\tau_c \gg \tau_m$. Due à cette différence d'échelle, les molécules du solvant peuvent être vues en état d'équilibre dans le champ de force créé par le colloïde durant son déplacement. Lorsque les particules colloïdales bougent elles effectuent un certain travail sur le solvant qui est égale à la variation de l'énergie libre d'Helmholtz du système c.a.d le solvant plus les colloïdes. La variation de l'énergie libre possède deux contributions. La première contribution provient de la variation de l'énergie potentielle des particules colloïdales et du solvant (ions, polymère, etc...). La deuxième est reliée à la variation de l'entropie du solvant. Selon le deuxième principe de la thermodynamique, un système isolé progresse à un état dont l'entropie est maximale. Cette loi s'exprime par des forces effectives d'origine entropique entre les macroparticules. Autres

interactions d'origine hydrodynamique peuvent contribuer. En effet, la translation et la rotation du colloïde dans le solvant induit un flux de fluide qui affecte le mouvement des autres colloïdes. Comme les particules colloïdales possèdent des dimensions qui sont très grandes devant les molécules du solvant, ce flux conduit à un problème d'hydrodynamique macroscopique et qui peut être étudié en utilisant la théorie de la mécanique des fluides. Ce type d'interactions n'est pas traité dans ce travail.

2. 2.2-b Forces de longue portée

Les forces de longue portée ont des origines électrostatiques et sont responsables des comportements collectifs. Les forces électrostatiques se manifestent sous forme d'écrantage et de neutralité. Les interactions électrostatiques effectives résultantes sont différentes des autres type de potentiels chargés. Le potentiel électrostatique entre deux macroparticules chargées possède plusieurs caractères. Selon l'état thermodynamique de la solution, deux limites extrêmes peuvent être distinguées. Pour des systèmes colloïdaux de faible densité et/ou fortement chargés, la partie électrostatique est importante et par suite est de longue portée. Par contre pour des colloïdes faiblement chargés et/ou denses, la partie cœur dur de l'interaction peut jouer un rôle déterminant, autrement dit pour des systèmes dont la longueur d'écrantage est petite, la partie électrostatique se comporte comme un potentiel de cœur dur. Les microrions construisent autour de chaque colloïde une double couche diffuse. La propriété principale des DCD entre deux colloïdes est de fournir des interactions répulsives entre deux colloïdes. En absence de ses interactions répulsives, les colloïdes s'agglomèrent à cause des interactions attractives de London Van der Waals. Le paragraphe suivant est destiné à la présentation de l'équation de Poisson Boltzmann utilisée par la théorie DLVO pour dériver la partie électrostatique du potentiel.

2. 2.2-c- Equation de Poisson-Boltzmann linéaire

La théorie de Poisson Boltzmann est devenue un modèle bien connue et réputé dans plusieurs domaines de recherche scientifique (physique, chimie, biologie, etc). En électrochimie, elle est connue par le nom de Gouy-Chapman (GC) [62,63], dans la physique des solutions, elle est connue par le nom de théorie de Debye-Hückel[64], dans le domaine des colloïdes, elle est définie par le nom de théorie DLVO, alors que en biophysique, cette dernière est connue par la théorie de PB [65,66]. L'équation de PB considère l'effet du solvant d'une façon implicite et fournit une description simplifiée des objets discrets dans un milieu continue (à titre d'exemple l'eau, ion, protéine). En particulier, cette dernière décrit les interactions électrostatiques et les profils des densités ioniques de solutions en état d'équilibre [67-72].

Dans la théorie DLVO, les distributions des coions et des contreions, dont la densité loin de la surface colloïdale est $2c_s$, sont données par la distribution de Boltzmann écrite comme :

$$\begin{aligned}\rho_-(r) &= c_s \exp [\Phi(r)] && \text{(coion)} \\ \rho_+(r) &= c_s \exp [-\Phi(r)] && \text{(contreion),}\end{aligned}\tag{2.5}$$

où $\Phi(r) = e\phi(r)/k_B T$ est le potentiel électrostatique sans dimension donné à une distance r du centre du colloïde. La combinaison de cette équation avec l'équation de Poisson donne l'équation de Poisson Boltzmann (PB) suivante :

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \sinh [\Phi(\mathbf{r})],\tag{2.6}$$

et qui est soumise aux conditions

$$\Phi(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{pour} \quad r \rightarrow \infty\tag{2.7a}$$

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \Phi(\mathbf{r}) = \lambda_B Z / a^2 \quad \text{pour} \quad r = a,\tag{2.7b}$$

ici $\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B(2c_s + Z\rho_c)}$ est l'inverse de la longueur d'écrantage et \mathbf{n} est un vecteur unitaire normal à la surface de la particule colloïdale. Pour un système dilué, $\kappa^2 = 8\pi\lambda_B c_s$. Pour des particules de symétrie sphérique, la forme linéaire de l'équation de PB (2.6) est donnée par :

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \Phi(\mathbf{r}).\tag{2.8}$$

La solution de la forme linéaire de l'équation de PB (2.8) avec les conditions initiales (2.7) s'écrit comme:

$$\Phi(r) = - \frac{Z \lambda_B}{a} \frac{\exp(-\kappa a)}{1 + \kappa a} \frac{\exp(-\kappa r)}{r/a},\tag{2.9}$$

de l'équation (2.9), nous pouvons facilement déduire que la linéarisation est acceptable que lorsque : $Max|\Phi(r)| = |\Phi(a)| \ll 1$. $\Phi(a) \propto Z \lambda_B / a \ll 1$, Cela signifie que la linéarisation est permise que pour les faibles valeurs de Z et/ou les faibles valeurs du paramètre λ_B / a . L'équation (2.9) montre que le potentiel électrostatique qui entour un colloïde est un potentiel coulombien écranté par le facteur $\exp(-\kappa r)$.

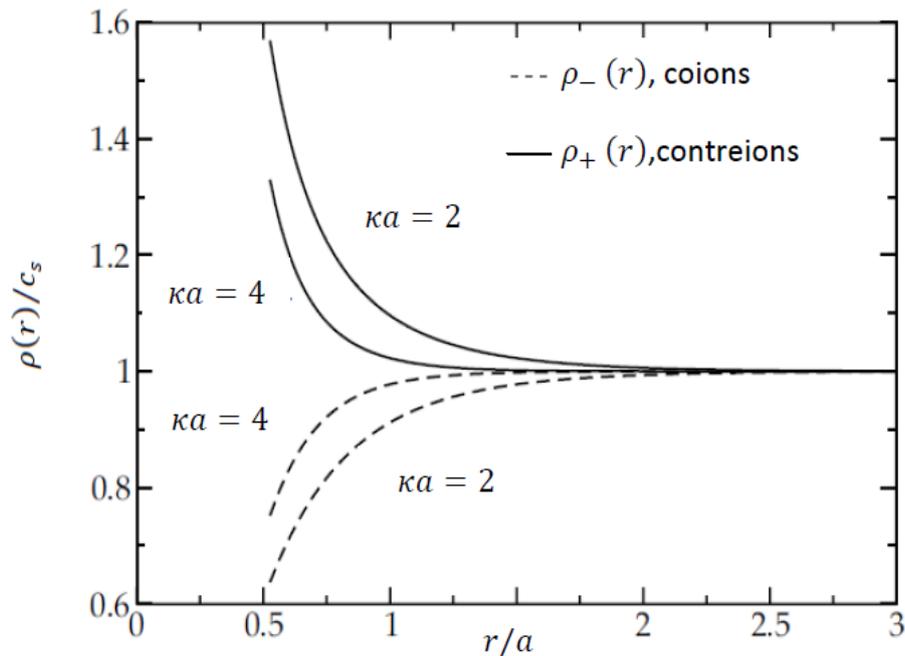


Fig 2. 3 densité de charge des coions et des contrions , $\rho_-(r)$ et $\rho_+(r)$ en unité de la densité du sel du réservoir en terme de la distance d'un colloïde central de charge $Z = 100$ avec $\lambda_B = 0.005a$, $\kappa a = 2$ et 4 .

Sur la figure 2.3, et en utilisant les équations (2.5) et (2.9), nous avons représenté la densité de charge des co- et des contrions , $\rho_-(r)$ et $\rho_+(r)$. Ces densités, exprimées en unité de la densité du sel symétrique 1:1 du réservoir, sont données en terme de la distance par rapport à un colloïde central de charge $Z = 100$ avec $\lambda_B = 0.005a$ pour deux valeurs différentes de la constante d'écrantage réduite, $\kappa a = 2$ et 4 . Comme il est illustré sur la figure 2.3, la densité des contrions dans la DCD est reliée au colloïde, elle décroît vers la valeur c_s pour les grandes séparations spatiales. La même figure illustre aussi l'épaisseur de la DCD en fonction de κa : la couche diffuse est mince pour les petites valeurs de l'inverse de la constante d'écrantage ($\kappa a = 4$), correspondant à une forte concentration de sel et elle est épaisse pour les grandes valeurs de l'inverse de la constante d'écrantage ($\kappa a = 2$), correspondant à la faible salinité.

Le potentiel d'interaction entre colloïdes chargés résultant du potentiel électrostatique, donné par l'équation (2.9), est un potentiel répulsive écranté ayant la forme du potentiel Yukawa et qui s'écrit comme :

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < 2a \\ \frac{Z^2 \lambda_B}{a} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right]^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r/a} & \text{si } r \geq 2a, \end{cases} \quad (2.10)$$

où nous avons considéré une interaction entre cœurs durs qui garantie le non chevauchement des colloïdes et négligé les forces attractives de London-van derWaals. Comme le montre l'équation (2.10), la constante d'écrantage κ , détermine la portée de l'interaction de paires d'une façon analogue à l'épaisseur de la double couche diffuse (voir figure 2.3). Pour les grandes valeurs de la concentration du sel, κ est grand et la répulsion est de courte portée, alors que pour le régime de la faible salinité, κ est petit et la répulsion est par suite de longue portée. Cependant, les interactions entre colloïdes chargée peuvent être altérées en ajustant la concentration du sel. Dû à cette simplicité et précision, le potentiel DLVO, est devenu le modèle le plus utilisé pour l'étude de colloïdes chargés stables, ce potentiel est plus particulièrement adapté aux solutions diluées en colloïdes lorsque les interactions électrostatiques ions-ions sont faibles. Ce dernier a été le point de départ d'un grand nombre d'études des systèmes colloïdaux réels.

Lorsqu'on s'éloigne de la limite de la dilution et/ou l'amplitude de charge des colloïdes est importante, la linéarisation de l'équation de PB cesse d'être acceptable. Pour ce type de conditions, la théorie DLVO a été étendue loin des frontières pour lesquels elle à été originalement dérivée. A titre d'exemple, dans le cas de colloïdes fortement chargés, où la linéarisation de l'équation de PB n'est pas justifiée, il est fréquent d'utiliser des charges effectives renormalisées $Z_{eff} < Z$ qui tiennent en compte des effets non linéaires, résultant de la localisation de microions dans le voisinage immédiat de la macroparticule. Un autre exemple de l'utilisation de la théorie DLVO est pour les grandes densités colloïdales ou dans le régime de la faible salinité, pour les quelles les DCD se chevauchent et pour les quels l'approximation des interactions de paires additive n'est plus justifiée.

Un autre paramètre qui ne manque pas d'importance est le paramètre de couplage microion-microion mesuré à l'échèle des macroions $l = \lambda_B/a$. Ce paramètre décrit l'importance des corrélations électrostatiques microion-microion. Nous distinguons deux cas limites, (i) $l \gg 1$, limite du couplage fort et (ii) $l \ll 1$ limite du couplage faible. Expérimentalement la région du couplage faible correspond à des particules de tailles de l'ordre du micromètre plongées dans un solvant aqueux avec un électrolyte monovalent (cas de systèmes étudiés dans cette thèse), alors que la zone du couplage fort correspond à des petits colloïdes (exemple micelles chargés) dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre ou bien des gros colloïdes avec du sel multivalent. Sur la figure 2.4, nous avons représenté la partie électrostatique du potentiel DLVO pour plusieurs conditions de salinité (faible $\kappa a = 00.00$ et forte $\kappa a = 01.50$) de deux systèmes définies par des paramètres de couplage différent, $l = 0.3558$ et $l = 0.1779$. Les deux systèmes sont caractérisés par une charge réduite $Z\lambda_B/a = 05.00$ et un taux de remplissage $\eta = 0.08$ où $\eta = 4\pi\rho a^3/3$.

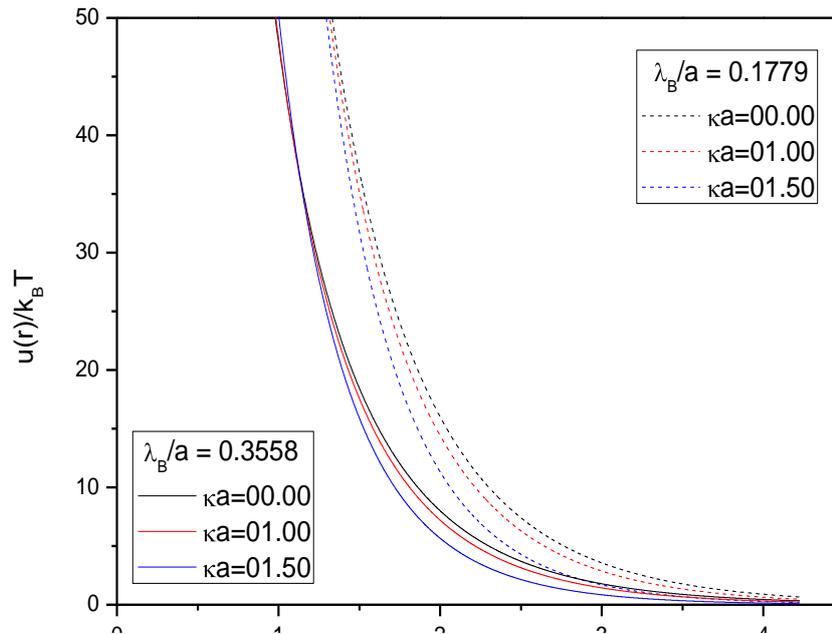


Fig 2. 4 Potentiel Yukawa en fonction de r/a d'un système définie par un taux de remplissage $\eta = 0.08$ et une charge nette réduite $Z\lambda_B/a = 5$ pour différentes valeurs de la constante d'écrantage, $\kappa a = 0.0n$ (ligne noire), $\kappa a = 1.0$ (ligne rouge), $\kappa a = 1.5$ (ligne bleu). Les lignes continues et discontinues correspondent respectivement à $\lambda_B/a = 0.3558$ et $\lambda_B/a = 0.1779$.

Dans la limite du couplage faible, la linéarisation de l'équation de PB est justifiée et le système peut être décrit par la théorie DLVO. Dans le cas du couplage fort, la théorie DLVO cesse d'être valable, les contreions se condensent sur la surface du colloïde au point où l'épaisseur de la DCD devient du même ordre de grandeur que le diamètre des contre ions.

Les propriétés thermodynamiques des suspensions colloïdales chargées peuvent être mesurées expérimentalement dans le laboratoire. Cependant, il est très difficile de quantifier la contribution de chaque espèce (colloïde, microion). D'autre part grâce aux techniques de diffusion de la lumière, la structure des colloïdes peut être mesurée puisque ces derniers sont capables de disperser les rayons. Malheureusement et vue les tailles des petites particules, ces techniques ne sont pas applicables aux microions. La structure des petites particules ne peut être observée que indirectement à travers la structure des colloïdes ; le modèle théorique équivalent à cette description est évidemment le OCM qui traite le colloïde plus les microions qui appartient à son environnement comme un seul système effectif, la figure 2.5, est une représentation typique de cette description. Le profil de la densité des contreions prend sa plus grande valeur au voisinage du colloïde, cette région est connue par la région Stern ; réduisant ainsi l'amplitude de la charge du colloïde. Par contre le profil de densité des coions tend vers

zéro dans la région de Stern. La superposition des deux profils donne le comportement de la longueur d'écrantage κ^{-1} . Loin du colloïde cette superposition tend vers la concentration du milieu.

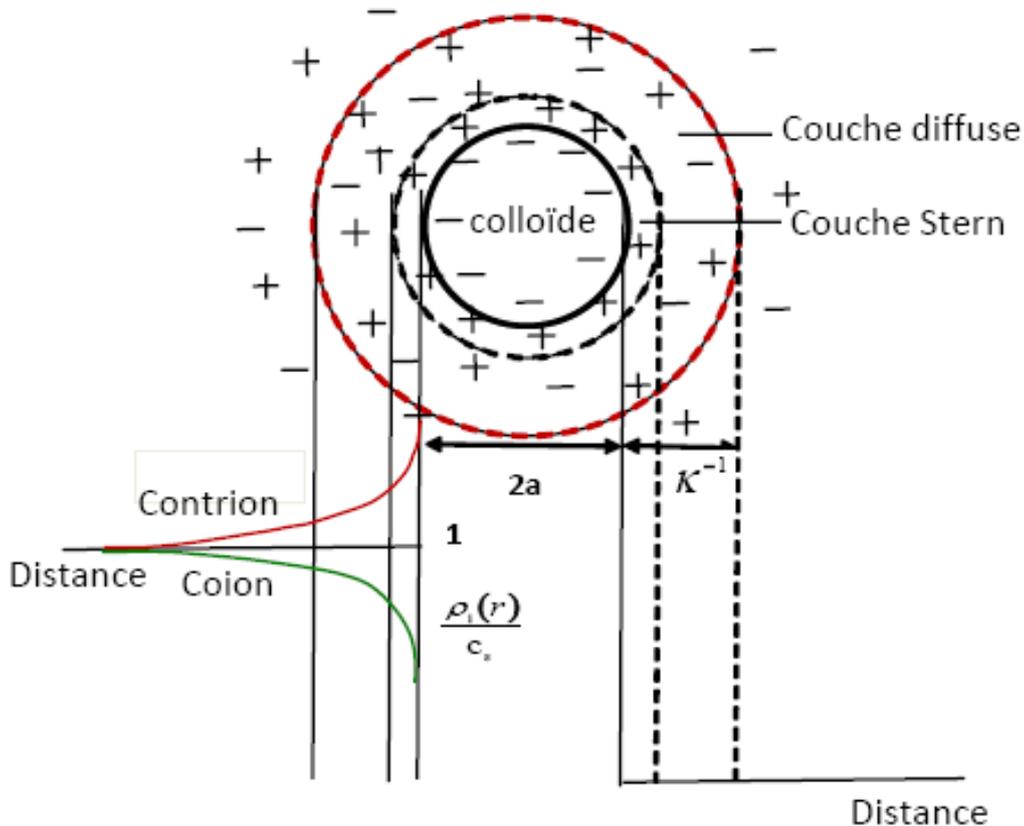


Fig 2.5. Représentation schématique d'un objet effectif (ligne rouge discontinue) formant le OCM. Le graphe illustre les profils de la densité des coions et des conterions ainsi que la longueur d'écrantage κ^{-1} .

Dans le OCM, la forme la plus simple du potentiel d'interaction effectif entre deux macro-objets est donné par l'équation (2. 10) c.a.d un potentiel de type Yukawa, mais dans ce cas la charge nette des macroions doit être remplacée par une charge effective $Z \rightarrow Z_{eff}$ et le paramètre d'écrantage par un autre paramètre effectif $\kappa \rightarrow \kappa_{eff}$ traduisant ainsi les effets non linéaires résultant de la condensation des microions dans les voisinages immédiats des colloïdes. Comment formuler les interactions effectives entre macroions couronnés par leurs nuages ioniques en termes de paramètres effectifs à inspirer des débats qui ont duré plus d'un demi-siècle. Le chapitre suivant est réservé pour la description des approximations théoriques pour déterminer Z_{eff} et κ_{eff} .

2. 3. Systèmes colloïdaux mixtes : cas du mélange binaire

Les fonctions de corrélations des mélanges sont plus riches que celles du système à un seul composant puisque des degrés de libertés additionnels peuvent être présents. Plusieurs travaux [83, 84] se sont intéressés à l'étude des systèmes mixtes. Le domaine d'investigation des systèmes colloïdaux mixtes est loin d'être clôturé. Dans notre cas, nous considérons le cas d'un système colloïdal binaire formé de deux espèces colloïdales sphériques 1 et 2 de charges Z_1e et Z_2e , e étant la charge élémentaire, et de diamètres σ_1 et σ_2 . Les interactions entre deux particules d'espèce(ij) sont décrite par un potentiel effectif pair de type Yukawa:

$$\beta u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij} \\ A_i A_j \frac{e^{-\kappa r}}{r} & r \geq \sigma_{ij} \end{cases}, \quad (2.11)$$

avec $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, le facteur de contact $A_i = \frac{Z_i e}{4\pi\epsilon_s k_B T} \left(\frac{e^{\kappa\sigma_i/2}}{1 + \kappa\sigma_i/2} \right)$. Ici, ϵ_s représente la constante diélectrique du milieu et κ la constante d'écrantage qui est définie comme :

$$\kappa^2 = 4\pi \left(\sum Z_j^2 \rho_j \right) / \epsilon_s k_B T, \quad (2.12)$$

la sommation est effectuée sur tous les microparticules de charge Z_j et densité ρ_j . Dans le cas où les deux facteurs de contact sont différents de zéro, l'équation (2.11) reproduit les potentiels d'interaction d'un système formé de deux colloïdes chargés. Si un des facteur est nul (par exemple le facteur de contact de la particule d'espèce 1, $A_1 = 0$) ; l'équation (2.11) reproduit les potentiels d'interaction d'un système formé d'un polymère (espèce 1) et un colloïde chargé (espèce 2).