

Thermodiffusion de particules chargées

Résumé :

Sous l'effet d'une inhomogénéité de température, on constate expérimentalement que des particules colloïdales se déplacent : il s'agit de l'effet Soret. L'étude présentée dans ce manuscrit porte sur la thermodiffusion de colloïdes chargés en surface dans une solution saline. La description du comportement des colloïdes au sein de la solution se fait grâce à une étude hydrodynamique et électrostatique. Les particules étudiées dans le cadre de ce travail ont une taille beaucoup plus importante que la longueur d'écrantage de Debye. Il est ainsi possible d'utiliser une méthode de séparation des échelles pour résoudre l'équation de Stokes pour le champ des vitesses et l'équation de Poisson-Boltzmann non-linéaire pour le potentiel électrostatique. Les grandes tendances d'évolution de l'effet Soret suivant le régime de charges sont ensuite dégagées.

Dans le cas de particules faiblement chargées, le coefficient Soret varie de manière quadratique avec la taille des particules et la charge surfacique des particules, et linéaire avec la longueur d'écrantage de Debye. Dans le cas de fortes charges, le coefficient Soret varie linéairement avec la charge surfacique et toujours de manière quadratique avec la taille. En revanche on note qu'il est devenu indépendant de la longueur de Debye. Enfin, ces prédictions sont comparées aux résultats expérimentaux disponibles et montrent un très bon accord avec ceux-ci.

Mots-clé : Thermodiffusion, effet Soret, colloïdes, hydrodynamique.

Thermodiffusion of charged particles

Abstract :

Under the effect of a temperature inhomogeneity, one notes in experiments that colloidal particles move, a phenomenon named "Soret effect". The study presented in this manuscript deals with thermodiffusion of surface charged colloids in an ionic solution. To this aim, we have developed a coupled hydrodynamic and electrostatic study. The particles under study are assumed to be much larger than the Debye screening length. It is thus possible to use a multiple scale method to solve the Stokes' equation for the fluid velocity and the non-linear Poisson-Boltzmann equation for the electrostatic potential. The main trends for the Soret effect are then explicated.

In the case of slightly charged particles, the Soret coefficient varies quadratically with the size of the particles and the surface charge density, and linearly with the Debye screening length. In the case of strong charges, the Soret coefficient varies linearly with the surface charge density and again quadratically with the size. On the other hand it is independent of the Debye length in this limit. Lastly, the predictions are compared with available experimental results and show a very good agreement.

Keywords : Thermodiffusion, Soret effect, colloids, hydrodynamic.

N° d'ordre : 3417

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par Sébastien FAYOLLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITÉ : LASER ET MATIÈRE DENSE

THERMODIFFUSION DE PARTICULES CHARGÉES

Soutenue le : 14 septembre 2007

Après avis de :

M. Bernard Rousseau, Chargé de Recherche, LCP, Orsay
M. Emmanuel Trizac, Professeur, LPTMS, Orsay

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Sylvie Le Boiteux, Professeur, CPMOH, Bordeaux
M. Bernard Rousseau, Chargé de Recherche, LCP, Orsay
M. Emmanuel Trizac, Professeur, LPTMS, Orsay
M. David Dean, Professeur, LPT, Toulouse
M. Thomas Bickel, Maître de Conférence, CPMOH, Bordeaux
M. Alois Würger, Professeur, CPMOH, Bordeaux

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de Thèse
Directeur de Thèse

Remerciements

Permettez-moi tout d'abord de remercier Messieurs Fabrice Vallée et Eric Freysz, directeurs successifs du CPMOH, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et ainsi de réaliser ce travail de thèse

Je remercie Messieurs Bernard Rousseau et Emmanuel Trizac pour avoir accepté d'examiner ce rapport et d'en être les rapporteurs. Je remercie Madame Le Boiteux et Monsieur Dean d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

J'adresse un remerciement tout particulier à mes deux directeurs de thèse Aloïs et Thomas, qui ont su m'apporter l'aide et l'énergie nécessaire pour que je puisse mener ce travail à son terme malgré mes autres activités.

Je remercie aussi tous les collègues chercheurs et thésards du laboratoire pour leur sympathie et particulièrement Joseph et François pour leur aide « informatique ».

Je profite de l'occasion pour remercier tous mes amis qui rendent la vie plus belle et Gaëlle pour son soutien au quotidien.

A Gaëlle
A Gabriel

Table des matières

Introduction	7
1 Phénomène de Thermodiffusion	11
1.1 La thermodiffusion	11
1.1.1 Système ouvert dans un état stationnaire	12
1.1.2 Système fermé dans un état stationnaire	13
1.2 Les solutions colloïdales	15
1.2.1 Les colloïdes	15
1.2.2 Stabilité des solutions colloïdales	16
1.3 Etudes expérimentales	19
2 Théorie de la thermodiffusion et coefficient Soret	25
2.1 Coefficient Soret pour une solution colloïdale parfaite	25
2.2 Hydrodynamique	26
2.2.1 Double couche et tenseur de Maxwell	27
2.2.2 Mise en équation	29
2.2.3 Vitesse de transport	34
2.3 Coefficients cinétiques	40
2.3.1 Pression osmotique	40
2.3.2 Coefficient de diffusion thermique	41
3 Potentiel électrostatique d'une particule chargée	43
3.1 Equation de Poisson-Boltzmann	44
3.2 Approximation de Debye-Hückel	47
3.2.1 Théorie de Debye-Hückel	47
3.2.2 Condition de validité de l'approximation de Debye-Hückel	49
3.2.3 Cas particulier de colloïdes dans un milieu sans sel	50
3.3 Potentiel dans le cas d'une surface plane	51

3.4	La méthode des échelles multiples	54
3.4.1	Mise en forme du problème	54
3.4.2	Méthode des échelles multiples	55
3.4.3	Cas limites des colloïdes très ou peu chargés	61
4	Résultats et comparaisons avec l'expérience	65
4.1	Paramètre d'anisotropie	65
4.2	Force de Marangoni	68
4.3	Coefficient D_T	70
4.4	Coefficient Soret	73
4.4.1	Cas des systèmes dilués	74
4.4.2	Coefficient Soret négatif	84
4.5	Cas des systèmes denses	85
5	Discussion	91
5.1	Aspects hydrodynamiques	91
5.1.1	Bref rappel sur la force de surface	91
5.1.2	Exemple d'une force extérieure : la sédimentation	92
5.1.3	L'effet Soret provient-il d'une force extérieure?	92
5.1.4	Comparaison entre les deux formulations	93
5.2	Aspects électrostatiques	94
5.2.1	Cas des faibles charges	95
5.2.2	Cas des fortes charges	95
5.2.3	Remarque sur l'influence de la concentration en colloïdes	95
5.3	Conclusion	97
	Conclusion	99
	Annexes	101
A	Calcul du potentiel dans le cas plan	103
B	Energie de charge	105
B.1	Energie de charge avec un potentiel de Debye-Hückel	105
B.2	Energie de charge avec le potentiel du cas général	106
B.2.1	Energie de charge avec le potentiel d'ordre zéro	107
B.2.2	Modification de l'énergie de charge à l'ordre 1	109

Introduction

L'application d'un gradient de température à une solution colloïdale engendre un courant d'origine thermique appelé effet Soret [1, 2, 3]. Ce phénomène fut mis en évidence sur des électrolytes pour la première fois par Ludwig et Soret au 19^{ème} siècle. Ce transport de matière est non négligeable pour des phénomènes naturels tels que la circulation des eaux océaniques [4], ou des processus industriels comme le comportement des phases des systèmes eutectiques au moment de la solidification [5]. Ainsi par exemple, on observe dans le cas d'un mélange binaire une séparation partielle ; les composants les plus denses diffusent généralement en direction des régions froides, ce qui correspond à un effet Soret positif [6]. Ces dernières années, des efforts considérables dans le domaine expérimental ont été déployés pour l'étude de la thermodiffusion sur des systèmes moléculaires complexes, des micelles en solutions, et des suspensions colloïdales. Les résultats ont révélé des comportements souvent surprenants [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15], qui peuvent avoir des applications comme la séparation de solutions macromoléculaires [16, 17] ou la réalisation de motifs [18]. En effet, la dépendance de l'effet Soret en fonction des paramètres tels que la salinité du système, la nature du surfactant ou du solvant, la concentration du soluté, la nature des molécules..., évolue souvent de manière inattendue, avec des mécanismes physiques différents pour les phases liquides et gazeuses [19, 20]. Pour appréhender ces phénomènes, plusieurs approches théoriques ont été proposées [21, 22, 23, 24, 25], cependant, les mécanismes qui engendrent cet effet de thermodiffusion ne sont que partiellement compris. Les effets de charges que nous allons plus particulièrement étudier au cours de ce travail de thèse semblent favoriser des coefficients Soret positifs [7, 26, 27], alors que d'autres paramètres semblent eux au contraire favoriser des effets Soret négatifs [28, 29, 30, 31].

Pour appréhender ce phénomène de thermodiffusion, plusieurs types d'approches ont été envisagés. On peut citer par exemple les approches hydrodynamiques réalisées par Ruckenstein [32] qui suggère l'utilisation d'une force de Marangoni, ou Anderson qui étudie la thermodiffusion en faisant une analogie avec l'électrophorèse [33]. Plus récemment, une approche phénoménologique du coefficient Soret a été proposée dans le cas de particules

colloïdales chargées. Cette approche est basée sur une analogie avec le phénomène de sédimentation de particules. Sous l'action d'une force extérieure, les particules sont mises en mouvement. Par conséquent, dans le cas d'une solution de colloïdes en présence d'un gradient de température, il faut postuler l'existence d'une force extérieure qui agirait sous l'effet de la température pour déterminer l'existence du coefficient Soret [22]. Pour déterminer si cette formulation qui découle d'une intuition donne un résultat correct dans le cas de colloïdes chargés, nous allons envisager une autre approche basée sur les équations hydrodynamiques exprimées avec les forces qui agissent sur une particule dans un solvant. Le problème de l'approche hydrodynamique réside dans le traitement de la couche limite où nous remplaçons le calcul de la vitesse de glissement par une condition sur la contrainte.

On se rend cependant compte dès à présent que l'expression de la force s'exerçant sur le colloïde sera le point délicat de ce travail. En effet le colloïde se trouve dans une solution contenant des charges, il est par conséquent en interaction électrostatique avec les autres particules chargées qui l'entourent. Il n'est bien entendu pas possible de résoudre analytiquement un problème d'interaction à N corps. Nous nous placerons dans une hypothèse de champ moyen, où ce dernier créé par les charges est solution de l'équation de Poisson-Boltzmann. Cette hypothèse de travail et la mise en équation qui en découle ne sont pas nouvelles. Il est possible d'obtenir une approximation analytique de ce problème dans le cadre de l'approximation de Debye-Hückel, c'est-à-dire dans le cas de faibles interactions entre particules [34]. Cette approximation peut-être utilisée avec succès dans la majorité des situations rencontrées dans les systèmes colloïdaux ou biologiques. En revanche, si on s'écarte du cas de systèmes ne présentant pas de faibles interactions, l'équation de Poisson-Boltzmann ne possède pas de résultat analytique. Loin du colloïde où l'influence électrostatique est redevenue faible, il est possible de déterminer la forme du potentiel qui est de type Debye-Hückel, et dans la zone proche du colloïde, il s'agit d'un autre cas pour lequel il est possible de déterminer une solution analytique à la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann : il s'agit du cas d'un plan chargé. L'un des objectifs de ce manuscrit est d'essayer d'unifier ces deux domaines au travers d'une même solution. Pour cela, on exposera une méthode d'approximation de la solution de cette équation en se plaçant à diverses échelles [35].

Le rapport de cette thèse est construit de la manière suivante : le premier chapitre est principalement un chapitre introductif qui pose le cadre de l'étude. Il est consacré à la présentation du phénomène de thermodiffusion, à la présentation rapide des systèmes

colloïdaux et de quelques techniques expérimentales.

Les chapitres deux, trois sont essentiellement techniques. Le chapitre deux commence par déterminer la valeur du coefficient Soret pour une solution colloïdale parfaite. Nous exposons ensuite une approche hydrodynamique qui permet une détermination de la vitesse des colloïdes chargés et du coefficient de thermodiffusion. Ces deux éléments sont indispensables pour déterminer le coefficient Soret. Le chapitre trois résulte de la nécessité de déterminer la valeur du champ électrique. On rappelle dans une première phase le cadre de l'équation de Poisson-Boltzmann et la théorie de Debye-Hückel. On rappelle que l'évaluation du potentiel électrostatique n'est possible que dans quelques cas particuliers, puis on expose une méthode mathématique qui permet de déterminer une solution approchée du potentiel électrostatique dans le cas général en utilisant plusieurs échelles d'observation.

Le chapitre quatre décrit le comportement du coefficient Soret dans différentes limites de charge du colloïde et fait le lien avec les résultats expérimentaux.

Le chapitre cinq discute quelques aspects formels et compare la présente approche avec une formulation plus intuitive basée sur l'analogie avec les effets d'une force extérieure.

Chapitre 1

Phénomène de Thermodiffusion

1.1 La thermodiffusion

De manière générale, une suspension colloïdale qui se trouve sous l'influence d'un champ extérieur va réagir à ce dernier. Sous l'influence du champ de gravitation, les colloïdes vont avoir tendance sous l'effet de leur poids à se déposer sur le fond, c'est la sédimentation. Sous l'influence d'un champ électrique, les particules qui d'une manière générale sont chargées lorsqu'elles sont en solution vont avoir tendance à se déplacer. On nomme ce phénomène électrophorèse. Sous l'influence d'un gradient de température, on constate un mouvement des particules, on nomme ce phénomène thermophorèse.

Bien que très documentés, ces problèmes posent aujourd'hui de nombreuses questions non triviales du point de vue fondamental, ceci pour deux raisons. D'une part puisqu'il s'agit d'un phénomène hors équilibre, d'autre part parce que les particules sont en interaction hydrodynamique avec le solvant, électrostatique, de type Van der Waals, ...

On s'intéresse ici à la thermodiffusion, c'est-à-dire la réponse à un gradient de température. Ce phénomène est nommé effet Soret car il fut décrit pour la première fois par Carl Ludwig (1856) et Charles Soret (1879) [36, 37]. Ce phénomène n'est donc évidemment pas récent mais trouve actuellement de nouvelles applications, comme séparer des protéines ou autres objets biologiques, effectuer des mélanges dans les systèmes microfluidiques (pour ces systèmes de petite échelle, la convection est inefficace), ou encore en géophysique avec la distribution en sel dans les océans et les différents courants que l'on peut observer [38]....

Nous allons étudier tout au long de ce manuscrit le mouvement de particules, ou micelles de taille mésoscopique dans un solvant. Nous traiterons les interactions entre les colloïdes et le solvant à l'échelle des objets, c'est-à-dire une échelle mésoscopique pour

laquelle le solvant peut être considéré comme un milieu continu. Cette hypothèse ne serait pas possible pour l'étude du phénomène de thermodiffusion dans le cas de mélanges binaires ou ternaires. En effet dans le cas de mélanges, l'étude des coefficients de transport nécessite de se placer au niveau microscopique de manière à traiter correctement les interactions moléculaires qui varient avec la température [12, 13, 39]. La simulation par dynamique moléculaire est, dans ces conditions, un outil permettant d'obtenir de bons résultats pour l'étude de la thermodiffusion [40, 41].

Nous allons maintenant introduire cette notion de thermodiffusion par deux expériences de pensée.

1.1.1 Système ouvert dans un état stationnaire

Pour cette première expérience, considérons deux solutions colloïdales de même concentration et de taille infinie. Les deux systèmes sont maintenus à des températures respectives T_1 et T_2 , avec $T_1 < T_2$. Les deux ensembles sont séparés par une paroi parfaitement isolante et reliés par un canal de petite taille au sein duquel règne un gradient de température constant. On constate expérimentalement l'existence d'un courant de particules dans le canal. Le nombre total de particules étant très important, la variation de concentration de colloïdes dans chaque réservoir de taille infinie est négligeable. Le flux de particules observé n'est donc pas dû au gradient de densité (loi de Fick), mais uniquement au gradient de température. Il existe donc un courant de particules en l'absence de gradient de concentration.

$$\vec{J}_{Th} = -nD_T\vec{\nabla}T. \quad (1.1)$$

Cette relation définit le coefficient de thermodiffusion D_T , et le mouvement de particules dû à la température est appelé thermodiffusion.

A ce niveau, on peut déjà faire quelques remarques.

L'équation (1.1) et par conséquent la définition de D_T n'est valable que pour une faible différence de température : tout au long de ce travail, on se place dans le cadre de l'approximation de réponse linéaire [42].

On note que si le coefficient de diffusion thermique D_T est positif : les particules diffusent dans le sens opposé au gradient de température, c'est-à-dire des zones chaudes vers les zones froides. On parle de particules thermophobes. Dans le cas contraire, si D_T est négatif, le phénomène inverse se produit et les particules sont dites thermophiles.

Nous allons maintenant interpréter l'équation (1.1) sur le cas simple où la solution colloïdale du système précédent est parfaite, c'est-à-dire sans interaction avec le solvant et sans interaction entre particules. Dans ces conditions, la pression osmotique dans chacun

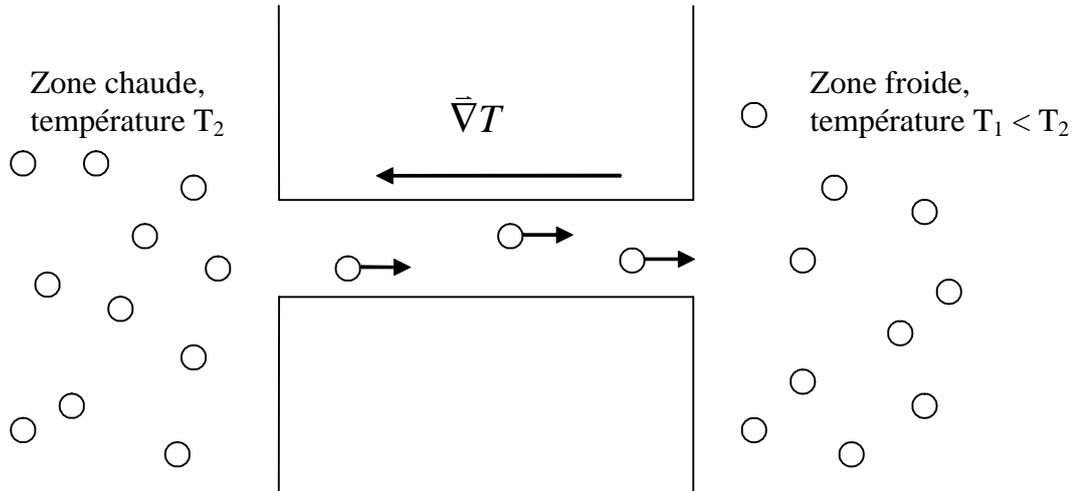


FIG. 1.1 – Soient deux solutions colloïdales de même concentration et de taille infinie, les deux systèmes sont maintenus à des températures respectives T_1 et T_2 . Les deux ensembles sont séparés par une paroi parfaitement isolante. On observe dans un canal de petite dimension, reliant les deux solutions, l'existence d'un courant de particules proportionnel au gradient de température. On note que ce petit courant ne modifie pas la concentration qui demeure identique pour chaque compartiment, il n'y a donc pas de gradient de concentration.

des compartiments est telle que $\Pi_1 = nk_B T_1 < \Pi_2 = nk_B T_2$. De fait, la différence de température et donc de pression osmotique engendre un courant de particules de la zone chaude vers la zone froide. En d'autres termes, le coefficient de thermodiffusion d'une suspension colloïdale idéale est positif.

1.1.2 Système fermé dans un état stationnaire

Pour la seconde expérience, considérons un système fermé et isolé, contenu dans une enceinte close. On applique au système un gradient de température unidimensionnel constant, dans les mêmes conditions que précédemment (c'est-à-dire avec un gradient de température petit afin d'éviter les effets convectifs).

Le système va tendre vers un état stationnaire tel que le courant de particules soit nul $\vec{J} = \vec{0}$ (le système ne peut globalement pas se déplacer) et ses variables n'évoluent plus au cours du temps $\partial n / \partial t = 0$. Cependant, l'état stationnaire n'est pas uniforme, on observe au repos l'apparition d'un gradient de concentration au sein du système. Ceci met

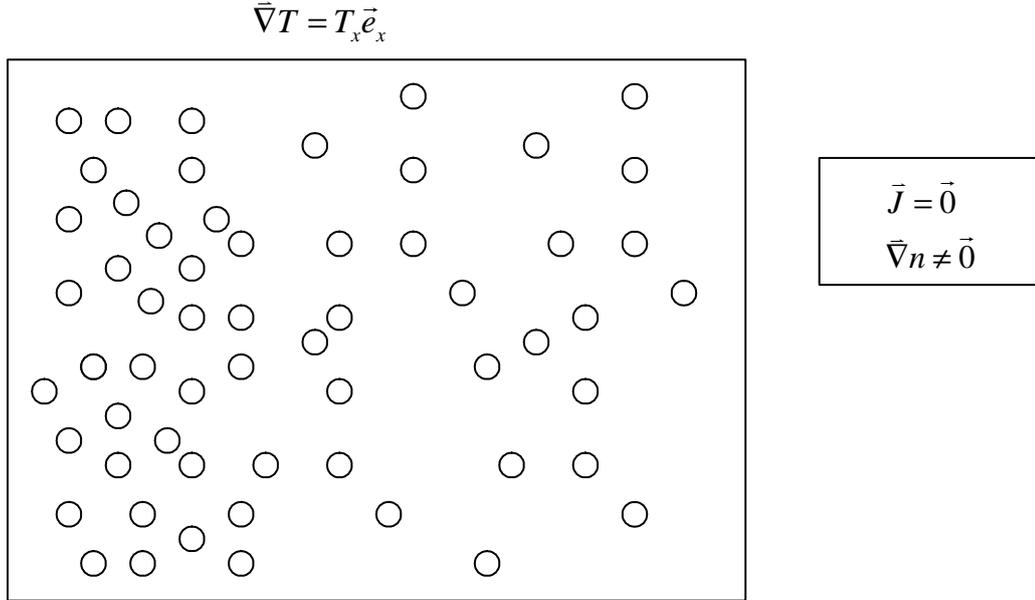


FIG. 1.2 – Soit un système fermé et isolé, contenu dans une enceinte close : on applique au système un gradient de température unidimensionnel. Notre système ne peut pas se déplacer, par conséquent $\vec{J} = \vec{0}$. On observe au repos l'apparition d'un gradient de concentration au sein du système. Ceci met en évidence l'existence d'une contribution supplémentaire au courant de Fick. Il s'agit du phénomène décrit précédemment, à savoir un courant de thermodiffusion.

en évidence l'existence d'une contribution supplémentaire au courant de Fick. Il s'agit du phénomène décrit précédemment, à savoir un courant de thermodiffusion.

Par conséquent, le courant de particules s'écrit

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}n - nD_T\vec{\nabla}T. \quad (1.2)$$

Le premier terme; $\vec{J}_d = -D\vec{\nabla}n$, tend à homogénéiser la solution. Le second terme, $\vec{J}_{Th} = -nD_T\vec{\nabla}T$, tend à regrouper les particules dans la zone froide si le coefficient de thermodiffusion est positif ($D_T > 0$), ou vers les zones chaudes s'il est négatif ($D_T < 0$).

En régime stationnaire, l'équilibre dynamique imposant $\vec{J} = \vec{0}$ se traduit par

$$\vec{\nabla}n = -nS_T\vec{\nabla}T, \quad (1.3)$$

ce qui constitue la définition du coefficient Soret avec

$$S_T = \frac{D_T}{D}. \quad (1.4)$$

D est le coefficient de diffusion "classique" des particules colloïdales ($D = k_B T / 6\pi\eta a$, pour des particules sphériques de rayon a). Tout le problème consiste à déterminer D_T , ou de manière équivalente, le coefficient Soret S_T .

Si l'on s'intéresse à l'écart de concentration $\delta n = n - n_0$, δn peut s'exprimer à partir de l'écart de température $\delta T = T - T_0$ grâce à la relation

$$\delta n = -n S_T \delta T. \quad (1.5)$$

Il est donc possible d'effectuer une mesure expérimentale du coefficient de Soret par la mesure des écarts de température et concentration par rapport à la valeur moyenne. Ces mesures sont généralement effectuées par des méthodes optiques qui seront brièvement décrites dans la section suivante.

1.2 Les solutions colloïdales

1.2.1 Les colloïdes

On appelle colloïde une particule de petite taille (1nm -1 μ m) qui se trouve dans un fluide et qui est soumise à l'agitation thermique (mouvement brownien).

Il existe différents types de colloïdes qui sont utilisés lors des diverses expériences.

Les micelles (du latin mica : « parcelle ») sont des agrégats sphériques ou cylindriques de molécules tensioactives. Ces molécules possèdent une tête polaire hydrophile dirigée vers le solvant et une chaîne hydrophobe dirigée vers l'intérieur comme l'illustre la figure 1.3. L'hydrophobie des chaînes entraîne le regroupement des molécules et la mise en place de structures visant à éliminer le solvant. Le problème des micelles est que leur forme et leur taille ne peut pas être calibrée de manière évidente. La taille de la micelle va en effet évoluer en fonction du milieu, suivant la concentration en tensioactifs, mais surtout, la charge portée par les particules évolue avec la salinité.

Les polymères synthétiques ou biologiques : il s'agit d'éléments constitués d'enchaînements en motifs répétés de macromolécules de même nature. On peut citer parmi les polymères synthétiques le polystyrène (PS), le poly éthylène oxyde (PEO)... En ce qui concerne les polymères biologiques, il y a entre autre l'ADN, les protéines...

Les particules métalliques permettent d'obtenir des colloïdes qui peuvent être de petite taille de 3 à 10 nm [43] et relativement bien calibrés. Signalons au passage que les ferrofluides se rangent dans cette catégorie.

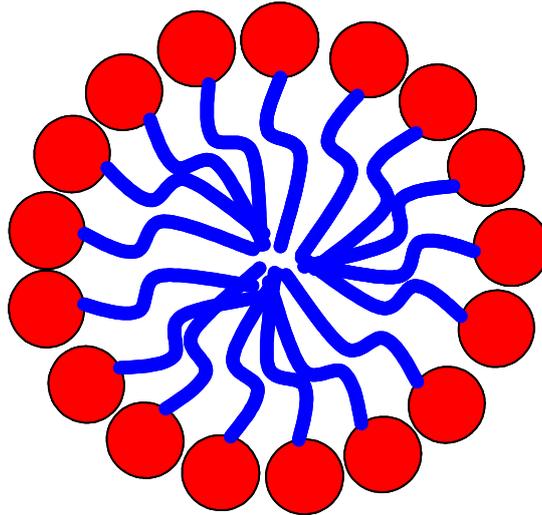


FIG. 1.3 – Exemple de molécules tensioactives formant une micelle sphérique.

Enfin, le dernier groupe que nous pouvons mentionner est constitué de billes faites en latex (PMMA, polyméthacrylate de méthyle), en polystyrène (PS)... Ces billes ne peuvent cependant pas avoir une taille aussi petite que les particules métalliques.

Remarque : le domaine de la synthèse de particules colloïdales est très actif avec une recherche notamment sur la forme de ces molécules, comme l'illustre la figure 1.4.

1.2.2 Stabilité des solutions colloïdales

Tous les colloïdes portent en surface des surfactants, et ceci pour une raison bien précise, assurer la stabilité de la suspension. Il s'agit d'un problème fondamental pour les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, où le produit final composé de particules colloïdales doit rester sous une seule phase... Notons au passage que la problématique industrielle peut aussi être opposée, par exemple pour le traitement des eaux, le but est de faire sédimenter les particules en suspension.

Les interactions qui sont mises en jeu dans ces problèmes sont de différents types : les forces de gravité (elles deviennent négligeables pour des particules de rayon inférieur au micromètre), les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces de répulsion électrostatique.

Les deux dernières forces sont à l'origine de la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) développée en 1948, qui décrit les effets des interactions entre les particules dans les suspensions colloïdales. La théorie de DLVO suggère que la stabilité

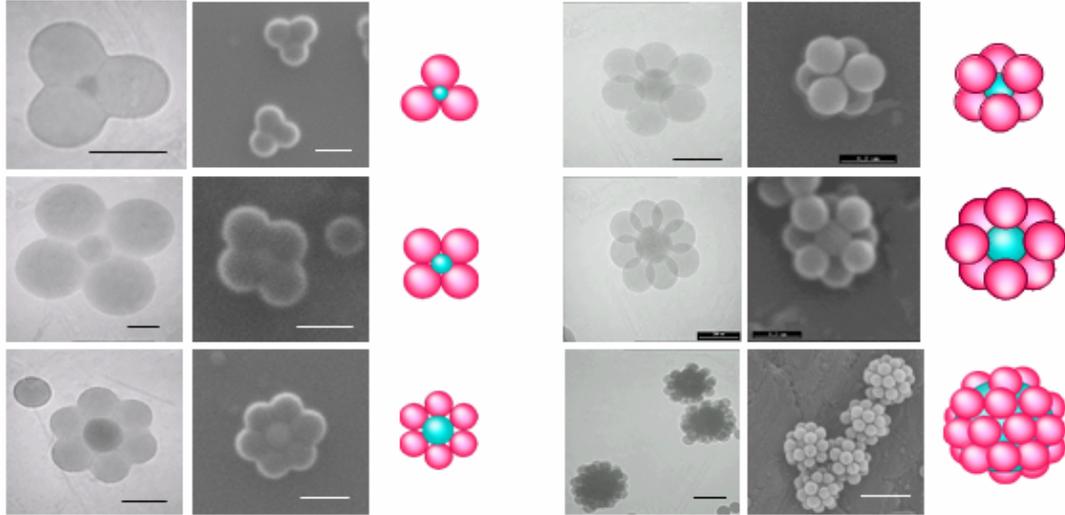


FIG. 1.4 – Exemples de formes de particules colloïdales formées par des nodules de polymère greffés sur une sphère de silice, synthétisées au CRPP (Bordeaux).

d'un système colloïdal est déterminée par la somme des forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques écrantées de répulsion, qui existent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres en raison du mouvement Brownien qu'elles subissent. Le potentiel V_{DLVO} peut donc s'écrire comme la contribution de deux éléments

$$V_{DLVO} = V_{vdW} + V_{DH}.$$

Cette théorie énonce qu'une barrière énergétique résultant des forces répulsives empêche deux particules de s'approcher l'une de l'autre et d'adhérer l'une à l'autre. Cette barrière est réalisée par le potentiel électrostatique écranté (Debye-Hückel) qui peut être dominant si la salinité n'est pas trop importante. Cependant, si les particules entrent en collision avec une énergie suffisante pour passer la dite barrière énergétique, la force d'attraction les tirera jusqu'à les mettre en contact et les coller très fortement les unes aux autres et de manière irréversible. Donc si les particules ont une répulsion suffisamment importante, la dispersion résistera à la floculation et le système colloïdal sera stable. Néanmoins, si un mécanisme de répulsion n'existe pas, des phénomènes de floculation ou de coagulation pourront alors apparaître.

Il est possible de modifier l'interaction entre particules par diverses techniques, donc de stabiliser ou déstabiliser la solution. Citons les actions suivantes qui ont une action stabilisante.

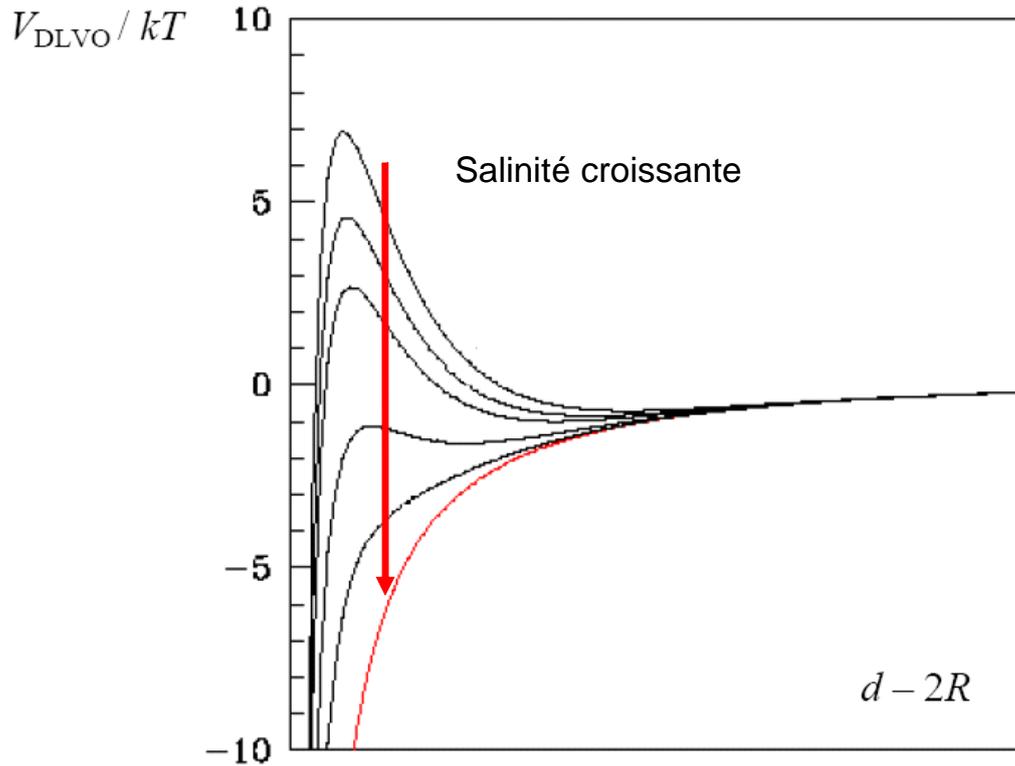


FIG. 1.5 – Potentiel DLVO en unité de $k_B T$ en fonction de la distance entre colloïde ($d - 2R$). On note que l’augmentation de la salinité a pour effet de faire diminuer la barrière de potentiel électrostatique qui empêche les colloïdes de s’agglutiner.

La première consiste à placer à la surface de la particule des charges électrostatiques. Pratiquement cela revient, dans le cas des émulsions, à utiliser un tensioactif chargé (anionique ou cationique). Dans certains cas, lorsque l’objet colloïdal est un polymère (le latex par exemple), on peut greffer des groupements chimiques qui vont se ioniser au contact de l’eau. Pour les particules métalliques, de l’or colloïdal par exemple, la surface peut prendre naturellement une charge qui dépend du pH. Dans le cas d’une stabilisation d’origine électrostatique, l’augmentation de la force ionique du milieu (par addition de sel par exemple) atténue fortement cette répulsion et déstabilise la solution colloïdale.

La seconde technique, qui a l’avantage d’être insensible à la force ionique, consiste à ajouter à la surface de la particule colloïdale un polymère ou des molécules tensioactives, qui en s’adsorbant, empêchent les particules de s’approcher, et construisent ainsi une barrière d’origine stérique. On peut citer par exemple l’encre de chine dont la recette initiale fut élaborée à base de particules de carbone, obtenues avec du charbon de bois

pilé mélangé à de l'eau, et qui était stabilisée par l'ajout d'un polymère naturel, la gomme arabique.

Pour les actions déstabilisantes, citons :

- l'ajout de sel qui permet par exemple de diminuer les interactions électrostatiques,
- l'ajout d'agents dépletants qui par pression osmotique poussent les colloïdes en suspension à flocculer, et donc à sédimenter.

1.3 Etudes expérimentales

Il existe de nombreuses techniques expérimentales qui permettent l'étude de la thermodiffusion de particules colloïdales. Nous allons décrire succinctement les plus précises à l'heure actuelle.

Réfractométrie

Cette méthode, développée originellement par Giglio et Vendramini [44, 45] dans les années 70, est toujours utilisée à l'heure actuelle [7, 17, 46]. La solution colloïdale est confinée entre deux lames transparentes, maintenues à des températures différentes. Ainsi, un gradient de température $\nabla T = \frac{\Delta T}{e}$, avec e l'épaisseur de la cellule, apparaît au sein de la solution. Typiquement, la différence de température qui règne dans la région d'étude va de $\Delta T \sim 0,1K$ à $\Delta T \sim 1K$. On envoie alors un faisceau laser sur le milieu qui va dévier ce dernier puisque l'indice régnant dans la zone n'est pas homogène. Nous avons donc un gradient d'indice optique responsable de la déviation du faisceau, comme l'illustre la figure 1.6. L'indice optique de la solution dépend de deux facteurs : la température et la densité de particules colloïdales, ces dernières n'ayant pas le même indice optique que le solvant. Il faut donc séparer l'influence du gradient de température pour en déduire le gradient de concentration en particules colloïdales. Lorsque ceci est fait, on en déduit d'après l'équation (1.5) le coefficient Soret puisque le profil de température et de densité sont connus. On note cependant que pour une différence de température entre les deux couches de l'ordre de $\Delta T \sim 1K$, des effets indésirables de convection du solvant apparaissent, limitant ainsi le domaine d'application de la technique.

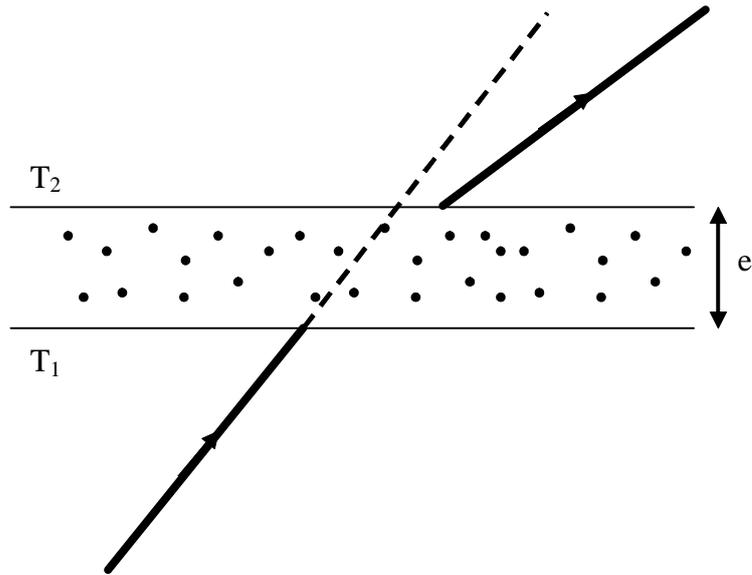


FIG. 1.6 – Schéma de principe montrant la déviation d'un faisceau laser sous l'influence d'un gradient d'indice optique. La solution colloïdale est confinée dans une cellule à deux dimensions. L'application d'un gradient de température dans le sens de l'épaisseur induit un gradient d'indice optique qui dépend de la température et de la densité en colloïdes.

Réseau d'indice

En faisant se croiser deux faisceaux laser cohérents dans le milieu d'étude, on crée des franges d'interférence [47]. Ce réseau d'interférences crée alors une modulation périodique de la température de la solution, avec des écarts de température $\Delta T \sim \mu K$. Cette modulation de température a pour effet de créer une modulation de concentration de même période spatiale. L'étude de la modulation d'indice optique qui en résulte permet alors de déterminer le coefficient Soret [10, 13, 30, 41].

Particule unique

Plus récemment, Duhr et Braun ont développé plusieurs méthodes de suivi d'une particule unique [26, 27]. Il s'agit d'enregistrer la répartition dans des systèmes microfluidiques de particules marquées en fluorescence avec un microscope couplé à une caméra CCD. Il y a ensuite deux techniques expérimentales possibles.

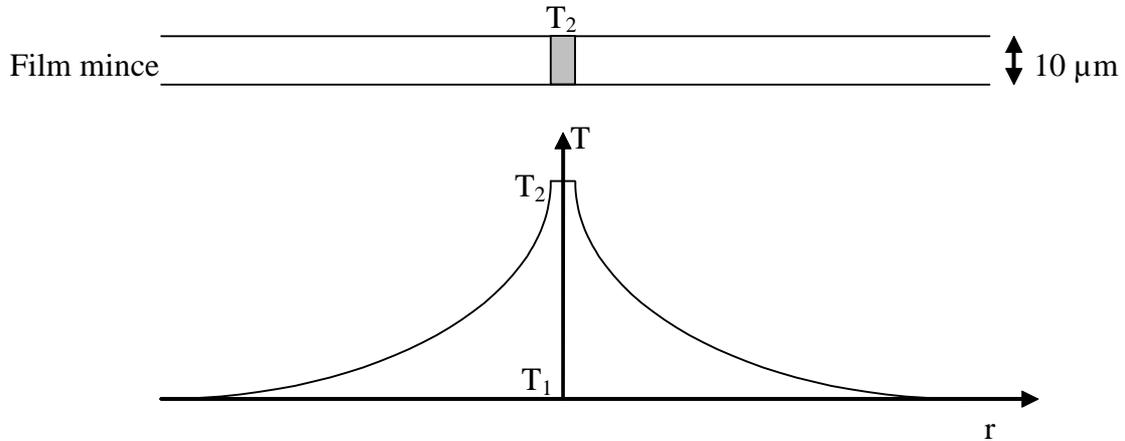


FIG. 1.7 – Répartition radiale de la température dans une cellule à deux dimensions. Une solution colloïdale est confinée dans une cellule à deux dimensions de faible épaisseur. Le chauffage local par un laser (partie grise) permet d’obtenir un gradient radial de température. L’observation de particules fluorescentes permet ensuite après traitement une mesure du coefficient Soret [26].

Suivi dans un film mince [26, 27, 48] Une solution d’ADN ou de billes de polystyrène de taille variable (typiquement $R = 10nm - 1\mu m$) est confinée dans un film très mince. A l’aide d’un laser à infrarouge dont le faisceau a un diamètre de l’ordre de $25\mu m$, on chauffe localement la solution, ce qui crée un gradient de température, et donc de concentration, à symétrie radiale représenté sur la figure 1.7. Cette géométrie à deux dimensions (film très mince) permet de limiter les mouvements de convection au sein du solvant et donc de travailler avec une différence de température élevée $\Delta T = 1 - 8K$.

Piège par circulation de fluide [48] Dans un canal microfluidique représenté figure 1.9, on chauffe localement avec une différence de température qui peut atteindre des valeurs relativement importantes $\Delta T = 16 K$. Par thermophorèse, les molécules fluorescentes ont tendance à fuir la zone chaude, avec une force qui est proportionnelle au gradient de température. Dans l’état stationnaire, la circulation du fluide dans le canal bloque les

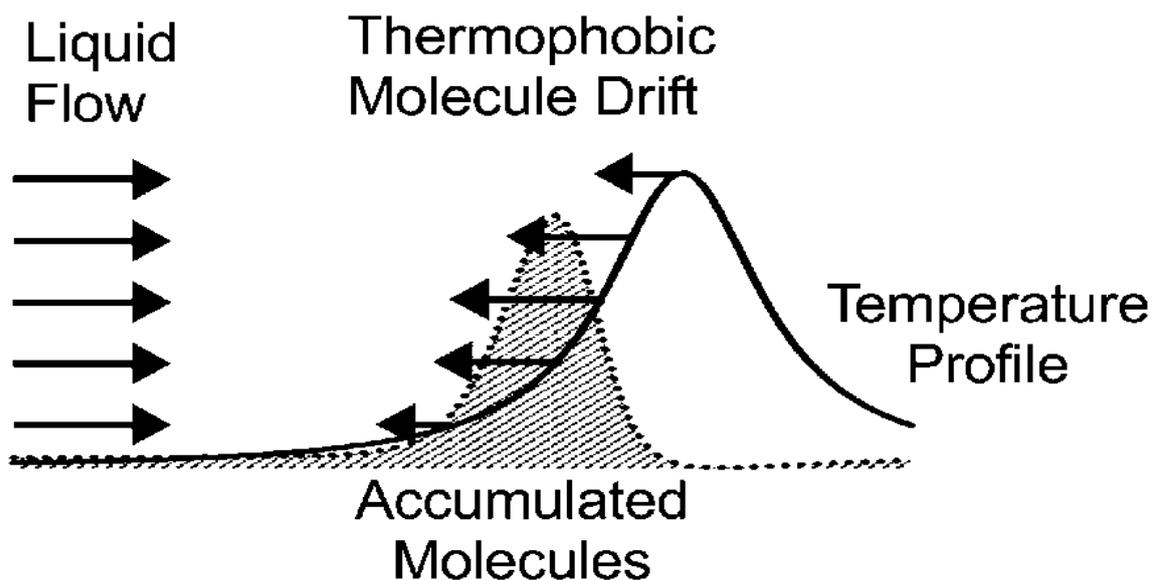


FIG. 1.8 – Principe du piège par circulation de fluide : un point chaud repousse les molécules par thermophorèse. Un courant de fluide en sens inverse engendre une accumulation des molécules en amont du point chaud. Cette figure provient de la référence [48].

particules dans leur fuite et produit une accumulation en amont du point chaud. Ceci donnerait donc un pic de concentration, mais le gradient de concentration produit lui aussi un courant de diffusion qui donne l'allure de la répartition en concentration de la figure 1.8.

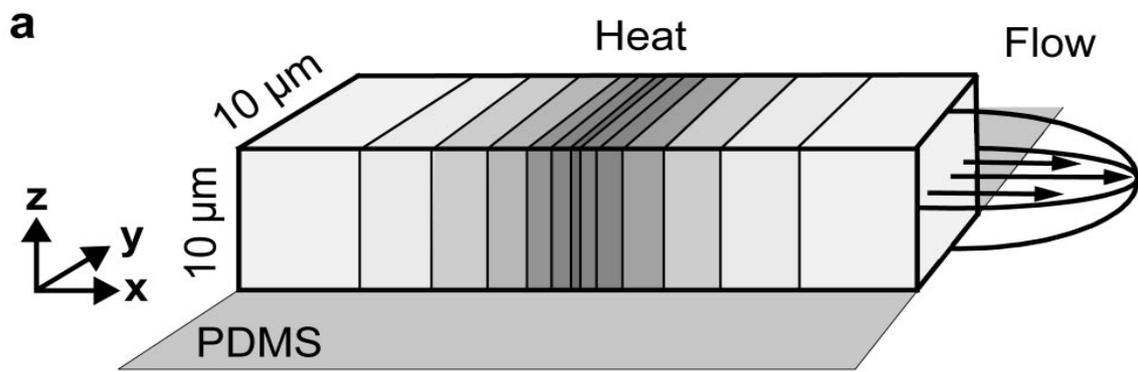


FIG. 1.9 – Piège par circulation de fluide : un point chaud (échelle grise; $\Delta T_{\text{max}} = 16$ K) repousse les molécules par thermophorèse. Un courant parabolique de fluide (flèches noires, $v_{\text{max}} = 0,55\ \mu\text{m/s}$) contre-carre ce phénomène et engendre une accumulation de molécules en amont du point chaud. Les films de PDMS qui encadrent le canal ont une conductivité thermique faible qui permet une température homogène dans le canal. La figure provient de la référence [48].

Chapitre 2

Théorie de la thermodiffusion et coefficient Soret

Après un bref rappel sur la formulation du coefficient Soret, nous développerons une approche hydrodynamique du phénomène de thermodiffusion permettant d'aboutir à une formulation de ce coefficient.

2.1 Coefficient Soret pour une solution colloïdale parfaite

Il est possible d'écrire le courant de particules comme la somme de deux termes [49]

$$\vec{J} = n\vec{u} - \mu\vec{\nabla}\Pi. \quad (2.1)$$

Le terme $n\vec{u}$ représente le courant d'ensemble des particules, soit encore l'interaction que peut avoir une particule avec le solvant. Cette vitesse peut s'obtenir par résolution de l'équation fondamentale de la dynamique. Il y a ensuite un terme dû à la force entropique du fait de l'inhomogénéité de la pression osmotique Π qui peut exister. Le coefficient de mobilité $\mu = 1/(6\pi a\eta)$ dépend de la viscosité du solvant η et du rayon a des particules. Cette équation décrit l'état d'un système non uniforme. L'état stationnaire $\vec{J} = \vec{0}$ donne les conditions de l'équilibre mécanique lorsque toutes les forces agissant sur une particule s'annulent.

D'abord, comme exemple simple, on considère une solution colloïdale parfaite, c'est-à-dire un système de N particules qui n'interagissent ni avec le solvant, ni entre elles. Pour un tel système, la pression thermodynamique locale est donnée par la formule

$$\Pi(\vec{r}) = n(\vec{r})k_B T(\vec{r}).$$

Comme il n'y a pas d'interaction avec le solvant, il n'y a pas de vitesse de transport $\vec{u} = 0$, et la pression osmotique s'écrit $\Pi = nk_B T$. On peut donc dans ces conditions écrire le courant de particules

$$\begin{aligned}\vec{J} &= -\mu \vec{\nabla} \Pi \\ &= -\mu k_B T \vec{\nabla} n - \mu n k_B \vec{\nabla} T.\end{aligned}$$

Si l'on compare ce résultat à l'équation (1.2), on identifie le coefficient de diffusion $D = \mu k_B T$ et le coefficient de diffusion thermique $D_T = \mu k_B$. On en déduit alors la valeur du coefficient Soret défini comme le rapport des deux coefficients

$$S_T = \frac{D_T}{D}, \quad (2.2)$$

ce qui donne dans le cas d'une solution colloïdale parfaite

$$S_T = 1/T.$$

Ce résultat simple indique que pour une solution colloïdale parfaite où la pression est uniforme, dans l'état stationnaire, la densité de particules est inversement proportionnelle à la température, qui n'est pas uniforme. Par conséquent, la solution colloïdale parfaite présente une accumulation dans les régions de plus basse température.

Cependant, les expériences montrent clairement les limites de ce modèle dans la mesure où pratiquement aucun fluide ne présente ce comportement simple. En effet, l'expérience donne des coefficients Soret pouvant avoir les deux signes (positif et négatif) avec des valeurs qui sont relativement importantes en valeur absolue, alors que le modèle de la solution colloïdale parfaite ne rend compte que du signe positif. On peut néanmoins en déduire que les écarts obtenus avec l'expérience proviennent des interactions de chaque particule avec son environnement, qui ne sont pas prises en compte dans le modèle d'une solution colloïdale parfaite ; et ceci quelle que soit l'interaction, qu'elle soit stérique, électrostatique, magnétique...

Nous allons donc étudier le cas d'une solution colloïdale où les particules interagissent avec leur milieu.

2.2 Hydrodynamique

Nous allons réaliser cette étude hydrodynamique en adoptant une approche similaire à celle d'Anderson qui étudie la thermodiffusion en faisant une analogie avec l'électrophorèse [33]. Prenons un ensemble de N particules qui se trouvent dans un solvant de température

T non uniforme. La densité de colloïdes n et la pression osmotique Π sont elles aussi, dans le cas général, des fonctions qui varient dans l'espace. L'état stationnaire du système peut faire l'objet d'une description par l'intermédiaire du courant de particules tel qu'il est formulé dans l'équation (2.1).

En présence de forces extérieures $\vec{F}(\vec{r})$, le champ de vitesse de fluide $\vec{v}(r)$ est solution de l'équation de Stokes pour de bas nombres de Reynolds (beaucoup plus petits que 1). Pour les systèmes que nous considérons, nous avons du fait de la faible vitesse moyenne des colloïdes et malgré leur petite taille, des nombres de Reynolds très inférieurs à l'unité. En effet, avec des valeurs typiques de masse volumique $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, de viscosité $\eta \sim 10^{-4} \text{ Pa.s}$, et de la taille de particule $a = 3 \text{ nm}$, il faudrait avoir une vitesse de l'ordre de 10 m/s pour obtenir un nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho v 2a}{\eta}$ unitaire. Pour avoir un ordre de grandeur de la vitesse des colloïdes, on s'intéresse à l'agitation thermique $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$ et l'on trouve $v \sim \text{mm/s}$. La vitesse des colloïdes est donc beaucoup plus faible que la vitesse nécessaire pour avoir un nombre de Reynolds unitaire. Nous sommes donc bien dans le cas d'un écoulement stationnaire à faible nombre de Reynolds, et nous pouvons utiliser l'équation de Stokes qui est une version linéarisée de l'équation de Navier-Stokes

$$\eta \nabla^2 \vec{v} = -\vec{\nabla} P - \vec{F}(\vec{r}), \quad (2.3)$$

où P représente la pression hydrostatique et $\vec{F}(\vec{r})$ la force extérieure.

Dans le cas de particules chargées que nous allons étudier, la force extérieure qui s'exerce sur un élément de fluide provient de l'influence du champ électrostatique. Ce dernier est globalement chargé de par la présence de contre-ions relâchés par le colloïde. Or ceux-ci sont principalement présents dans une couche d'épaisseur λ .

2.2.1 Double couche et tenseur de Maxwell

Pour introduire d'une manière simple cette notion de double couche, nous allons considérer une surface plane, d'axe orthogonal z , portant une charge surfacique fixe. Il s'agit d'une modélisation de la zone proche du colloïde. En effet, un observateur microscopique au voisinage proche d'une particule, c'est-à-dire à une distance très inférieure au rayon de cette dernière, voit sa surface comme un mur. L'un des demi-espaces (l'espace considéré pour l'étude) est constitué d'une solution contenant des ions des deux signes, l'autre est vide. En l'absence d'ions, le champ électrostatique serait constant. La présence de charges engendre une décroissance du champ de la forme

$$\vec{E} = E_0 e^{-\kappa z} \vec{e}_z.$$

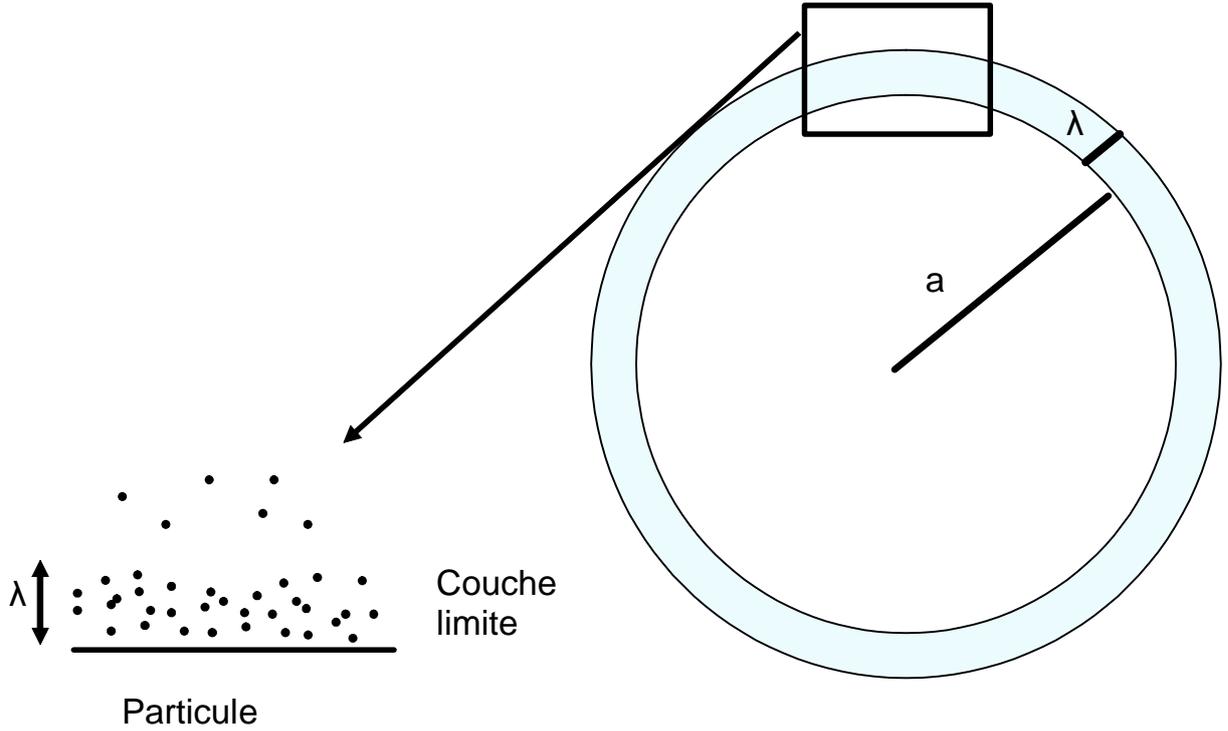


FIG. 2.1 – Représentation du colloïde chargé en surface et de la zone où est concentrée la majorité de contre-ions : la couche d'épaisseur λ .

Par conséquent, on reconnaît le paramètre $\kappa^{-1} = \lambda$ comme étant une longueur caractéristique du champ sur laquelle celui-ci décroît. Cette décroissance est due à la présence importante de contre-ions dans cette couche d'épaisseur λ . Cette longueur est appelée longueur de Debye-Hückel et sera détaillée plus loin dans ce manuscrit. Le champ n'est alors globalement présent que dans une couche d'épaisseur λ proche du colloïde. Il n'est donc pas nécessaire de considérer tout l'espace mais seulement cette zone proche de la particule en ce qui concerne l'influence du champ électrostatique.

Le champ de force extérieur provient de la présence du champ électrique dans la double couche. En effet, le champ électrique crée un tenseur appelé tenseur de Maxwell, dont la dérivée par rapport aux variables d'espace donne la force s'appliquant à un élément de volume. Les diverses composantes du tenseur de Maxwell s'écrivent

$$T_{ij} = \left(E_i E_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \vec{E}^2 \right). \quad (2.4)$$

Dans le cas de la surface plane d'axe normal z , ce tenseur est diagonal avec une forme

$$\frac{\varepsilon}{2} E_0^2 e^{-2\kappa z} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

2.2.2 Mise en équation

Ainsi, dans la région proche d'une interface chargée, le fluide est sujet à des forces provenant du tenseur de contrainte de Maxwell \mathcal{T} . L'équation (2.3) s'écrit alors

$$\eta \nabla^2 \vec{v} = \vec{\nabla} P - \vec{\nabla} \bullet \mathcal{T}. \quad (2.5)$$

A la différence de la pression, le tenseur de Maxwell est anisotrope et prend par conséquent des valeurs différentes selon les directions tangentielles ou normales à la surface.

Pour discuter du champ de vitesse proche de la particule, supposons que la couche de transition d'épaisseur $\lambda = \kappa^{-1}$ (longueur donnée par la longueur d'écrantage de Debye Hückel) est fine par rapport au rayon du colloïde

$$\lambda \ll a.$$

Les résultats de cette partie hydrodynamique seront donc valables dans le cas

$$1 \ll \kappa a.$$

Les longueurs caractéristiques des dérivées selon les directions tangentielles et normales de l'équation (2.5) dépendent respectivement de λ et a . En effet, la variation du champ électrique selon la direction normale se fait avec une distance caractéristique λ , alors que sa variation selon la direction tangentielle provient de la variation de température (qui fait varier κ) dont l'échelle caractéristique est la taille du colloïde. Par conséquent, la force varie rapidement dans la direction normale à la surface, et beaucoup plus lentement le long de l'interface. Cette séparation des échelles nous permet de calculer la vitesse de la particule en deux étapes. Tout d'abord en se référant à une approximation à une dimension qui est valable pour des distances beaucoup plus faibles que la taille de la particule. Dans un premier temps, on regarde les conditions aux bords et on dérive la force de surface induite par le gradient de température. Dans un second temps, on calcule le champ de vitesse pour des distances bien au delà de λ , où le tenseur de Maxwell a disparu.

Conditions aux bords et force de surface

Dans la zone proche de la surface, on peut considérer cette dernière comme plate. On appelle z la direction normale à l'interface, et x la direction tangentielle à la surface. Comme le champ électrique \vec{E} d'une particule sphérique est normal à la surface, le tenseur de Maxwell est diagonal avec pour éléments \mathcal{T}_{ii} où $i = x, y, z$ (cf (2.4)). Il est alors possible de réécrire l'équation de Stokes selon les différentes directions par

$$\eta \nabla^2 v_i = \partial_i (P - \mathcal{T}_{ii}), \quad (2.6)$$

avec $i = x, y, z$ et $\partial_i = \partial/\partial i$. Le fluide étant incompressible, alors le déplacement de ce dernier ne peut se faire que selon une direction parallèle à la surface (rien ne rentre dans la particule donc le mouvement est tangentiel), ce qui implique $v_z = 0$. Par conséquent, d'après (2.6), on a $\partial_z (P - \mathcal{T}_{zz}) = 0$, donc $P - \mathcal{T}_{zz} = P_0$. On remplace avec ces données $v_x = v_x(z)$ dans l'équation (2.5), soit

$$\eta \partial_z^2 v_x = \partial_x (P - \mathcal{T}_{xx}).$$

On réécrit donc l'équation précédente en remplaçant la pression par $P = P_0 + \mathcal{T}_{zz}$

$$\eta \partial_z^2 v_x = \partial_x (\mathcal{T}_{zz} - \mathcal{T}_{xx}). \quad (2.7)$$

La dérivée qui se trouve à droite dans l'équation (2.7) donne la force latérale par unité de volume exercée sur le fluide. Comme \mathcal{T} est non nul uniquement dans la couche de bord, la densité de force $\partial_x (\mathcal{T}_{zz} - \mathcal{T}_{xx})$ disparaît à une distance λ de l'interface (le champ électrique \vec{E} a disparu, cf page 27). La forme précise de cette couche limite ne nous intéresse pas explicitement dans notre cas, on revient à une description mésoscopique et l'on intègre par rapport à la coordonnée normale, z , sur l'épaisseur de la couche et on obtient

$$\eta \partial_z v_x = \int_0^\infty \partial_x (\mathcal{T}_{zz} - \mathcal{T}_{xx}) dz,$$

le terme $\eta \partial_z v_x$ a la dimension d'une pression selon la direction tangentielle et correspond donc à la dérivée d'une énergie surfacique. Il est par conséquent possible de voir ce terme comme une force par unité de surface

$$\frac{df}{dS} = \int_{CL} \frac{\partial}{\partial x} (\mathcal{T}_{zz} - \mathcal{T}_{xx}) dz.$$

$\frac{df}{dS}$ crée une contrainte de cisaillement à l'interface entre la particule et la couche de transition. Ainsi, un élément de surface de la couche limite dS est soumis à une force

latérale \vec{df} . De ce fait, la particule subit une contrainte opposée. On pose

$$\gamma = \int_0^{\infty} (\mathcal{T}_{zz} - \mathcal{T}_{xx}) dz, \quad (2.8)$$

le paramètre d'anisotropie.

La contrainte qui s'exerce tangentiellement au colloïde, fait évoluer la particule sous l'influence du gradient de température : on parle de force de Marangoni. Cependant, la distribution que ce champ de contraintes peut prendre ne nous intéresse pas, seule sa valeur à la surface du colloïde est pertinente. On note donc $\eta \partial v_x / \partial z |_{z=0}$, la contrainte à la surface : c'est cette contrainte calculée à la surface du colloïde qui est responsable du mouvement de la particule sous l'effet des forces entropiques engendrées par le gradient de température.

D'une manière générale, il existe un phénomène de transport s'il y a une inhomogénéité de température ou de concentration le long de la surface du colloïde. Dans ces conditions, il y a donc apparition d'une force tangentielle $d\vec{f}$ qui s'exerce sur l'élément de surface dS et vaut d'après ce qui précède

$$\frac{d\vec{f}}{dS} = \frac{d\gamma}{dx} \vec{e}_x. \quad (2.9)$$

Or il est possible d'écrire

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{f}}{dS} &= \frac{d\gamma}{dx} \vec{e}_x = \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dx} \vec{e}_x \\ &= \gamma_T \vec{\nabla}_{\parallel} T, \end{aligned}$$

où le terme $\vec{\nabla}_{\parallel} T$ désigne le gradient de température selon la direction parallèle à la surface du colloïde [50, 51].

Au delà de la couche de transition, le champ de vitesse du fluide est décrit par l'équation de Stokes dépourvue des forces provenant du tenseur de Maxwell puisque le champ électrique qui présente une décroissance exponentielle de longueur caractéristique égale à l'épaisseur de la couche a pratiquement disparu. La condition aux limites de cette nouvelle équation est imposée par la vitesse normale du fluide nulle à la surface de la particule alors que la force de surface $\gamma_T \vec{\nabla}_{\parallel} T$ impose un glissement de vitesse non nul à la surface $v_x(z=0) \neq 0$. Cette vitesse est déterminée par l'équilibre des forces à l'interface idéalisée

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \Big|_{z=0} \vec{e}_x + \gamma_T \vec{\nabla}_{\parallel} T = \vec{0}.$$

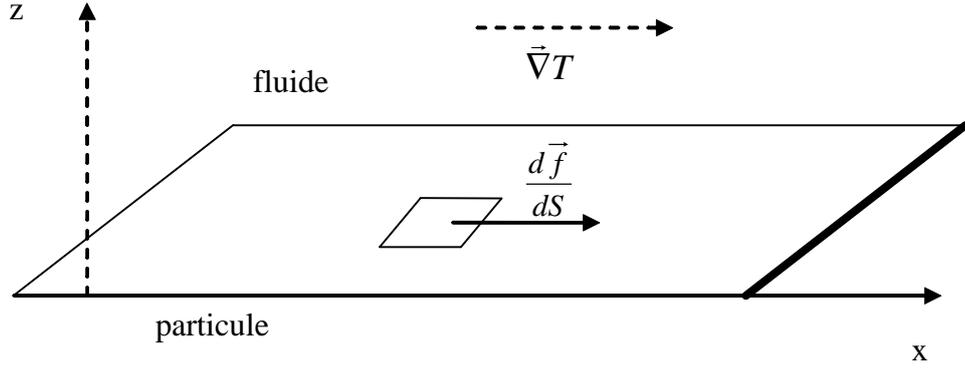


FIG. 2.2 – Proche de la particule, sa surface apparaît comme plane. Le gradient de température qui existe au sein du fluide induit une contrainte de cisaillement $d\vec{f}/dS$ sur la double couche. Par conséquent, la particule subit la contrainte opposée. Ceci engendre un mouvement de la part de la particule.

Cependant, à des distances de l'ordre de la taille de la particule, la surface ne peut plus être considérée comme plane, et nous devons nous ramener à une équation de Stokes à 3 dimensions.

Expression du gradient pour une particule sphérique

Nous considérons maintenant une représentation sphérique des colloïdes car la zone d'étude est plus éloignée. Le gradient de température est selon la direction indiquée par l'axe x précédent, de vecteur unitaire \vec{e}_x . Il s'exprime sous la forme $\vec{\nabla}T = T_x \vec{e}_x$ avec T_x constant. Le gradient parallèle à la surface s'exprime alors $\vec{\nabla}_{\parallel}T = (\vec{t} \cdot \vec{\nabla}T) \vec{t} = -T_x \sin \theta \vec{t}$, si tout est homogène (les différents vecteurs sont représentés sur la figure 2.3). Cependant, le solvant et la particule ont des conductivités thermiques différentes, donc la résolution de l'équation de propagation de la chaleur modifie légèrement le résultat précédent par l'introduction d'un coefficient thermique ξ ; ce qui donne pour le gradient de surface de la particule selon la direction tangentielle [51]

$$\vec{\nabla}_{\parallel}T = \xi \left(\vec{t} \cdot \vec{\nabla}T \right) \vec{t} = -\xi T_x \sin \theta \vec{t}. \quad (2.10)$$

Le paramètre $\xi = 3\xi_s / (2\xi_s + \xi_p)$ est une relation entre les conductivités thermiques du solvant et de la particule. Ce paramètre rend compte de la modification locale du gradient de température. La répartition de température est obtenue par résolution de l'équation de propagation de la chaleur en régime stationnaire [51] car on montre avec l'équation

(1.2), que la propagation de la chaleur est nettement plus rapide que le déplacement de la particule. Pour cela, il suffit de comparer les coefficients de propagation. La propagation de la particule est caractérisée par le coefficient $D = \mu k_B T = k_B T / 6\pi\eta a$. En prenant pour paramètres typiques la viscosité de l'eau $\eta = 10^{-3}$ Pa.s, et le cas le plus défavorable avec une particule de petite taille $a = 1$ nm, on obtient un coefficient de diffusion $D = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. La propagation de la chaleur se traduit par une équation de Fourier qui donne la constante de diffusion de la chaleur $D_{\text{th}} = \varpi / \rho c$. Nous utilisons comme paramètres typiques la conductivité thermique du solvant (l'eau) $\varpi = 0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, la masse volumique de l'eau $\rho = 1000 \text{ kgm}^{-3}$, et la chaleur massique de l'eau $c = 4180 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, et l'on obtient un coefficient de diffusion pour la chaleur $D_{\text{th}} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Par conséquent, on voit que la vitesse de propagation de la chaleur sera nettement plus rapide que celle des particules. En conséquence de quoi, le champ de température, malgré le déplacement du colloïde, apparaît comme fixe autour de la particule. Donc l'équation de propagation de la chaleur

$$\xi_i \Delta T = \frac{\partial T}{\partial t},$$

devient dans le cas du régime stationnaire

$$\xi_i \Delta T = 0.$$

L'indice i du coefficient de conductivité thermique indique la région de l'espace où l'on se place pour résoudre l'équation puisque le solvant et la particule n'ont pas les mêmes caractéristiques thermiques. On réserve l'indice s pour le solvant et p pour la particule. On doit avoir alors comme conditions aux limites : continuité de la température et du flux thermique à la surface de la particule, soit

$$T_S = T_P, \quad \xi_s \partial T_S / \partial r = \xi_p \partial T_P / \partial r.$$

Le gradient de température est un vecteur fixe $\vec{\nabla} T = T_x \vec{e}_x$, il représente donc le seul élément capable de nous permettre de déterminer la forme des solutions. On vérifie que les solutions sont de la forme [51]

$$T_P = c_1 T_x \vec{e}_x \cdot \vec{r} + T_0, \quad T_S = c_2 T_x \vec{e}_x \cdot \vec{r} / r^3 + T_x \vec{e}_x \cdot \vec{r} + T_0.$$

On détermine les constantes grâce aux conditions aux limites et l'on obtient [51]

$$T_P = \frac{3\xi_s}{2\xi_s + \xi_p} T_x \vec{e}_x \cdot \vec{r} + T_0 \quad \text{et} \quad T_S = \left(1 + \frac{\xi_s - \xi_p}{2\xi_s + \xi_p} \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right) T_x \vec{e}_x \cdot \vec{r} + T_0 ; \quad (2.11)$$

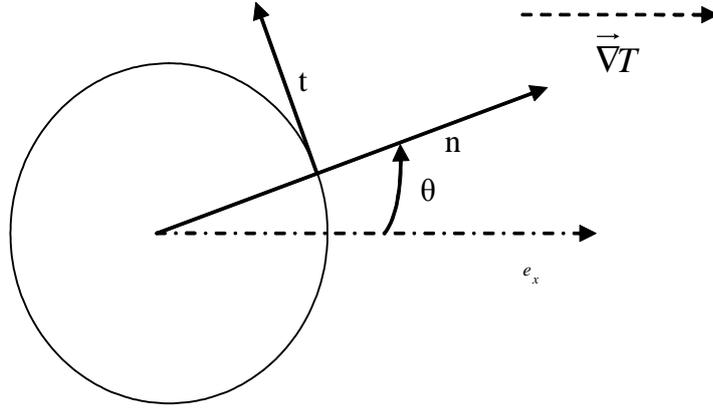


FIG. 2.3 – Représentation du colloïde avec ses vecteurs normaux et tangentiels, ainsi que la direction \vec{e}_x du gradient de température. L’angle entre la direction normale au colloïde et celle du gradient de température est noté θ .

ce qui nous donne bien comme valeur de température à la surface $\frac{3\xi_s}{2\xi_s+\xi_p}T_x\vec{e}_x \cdot \vec{a}$ et donc un gradient tangentiel $\vec{\nabla}_{\parallel}T = \xi \left(\vec{t} \cdot \vec{\nabla}T \right) \vec{t} = -\xi T_x \sin \theta \vec{t}$.

Traçons maintenant l’allure du profil des isothermes autour de la particule. A l’intérieur il est évident d’après la formule (2.11) que les isothermes internes sont orthogonales à la direction du gradient. Dans le cas d’une particule qui aurait une capacité thermique inférieure à celle du solvant, on observerait un profil d’isotherme similaire à celui indiqué par la figure 2.4, c’est-à-dire avec un espacement plus petit entre les isothermes qui traversent le colloïde par rapport à l’extérieur. Dans le cas où la conductivité thermique du colloïde est plus importante que celle du solvant, le comportement est inverse au cas précédent avec des isothermes qui s’espacent au niveau de la particule comme on peut le voir sur la figure 2.4. On peut extrapoler avec le cas limite où la conductivité thermique de la particule serait infinie. On aurait alors l’isotherme centrale qui uniformise la température au sein du colloïde, forçant les autres lignes isothermes à contourner le colloïde.

2.2.3 Vitesse de transport

Pour déterminer la vitesse \vec{u} de transport des particules, il faut résoudre l’équation hydrodynamique de Stokes dans le cas d’un régime stationnaire. Nous allons réaliser une étude mésoscopique. A cette échelle, il est possible de faire tendre l’épaisseur de la couche limite vers 0, $\lambda \rightarrow 0$. Dans ces conditions, la force extérieure qui est présente uniquement

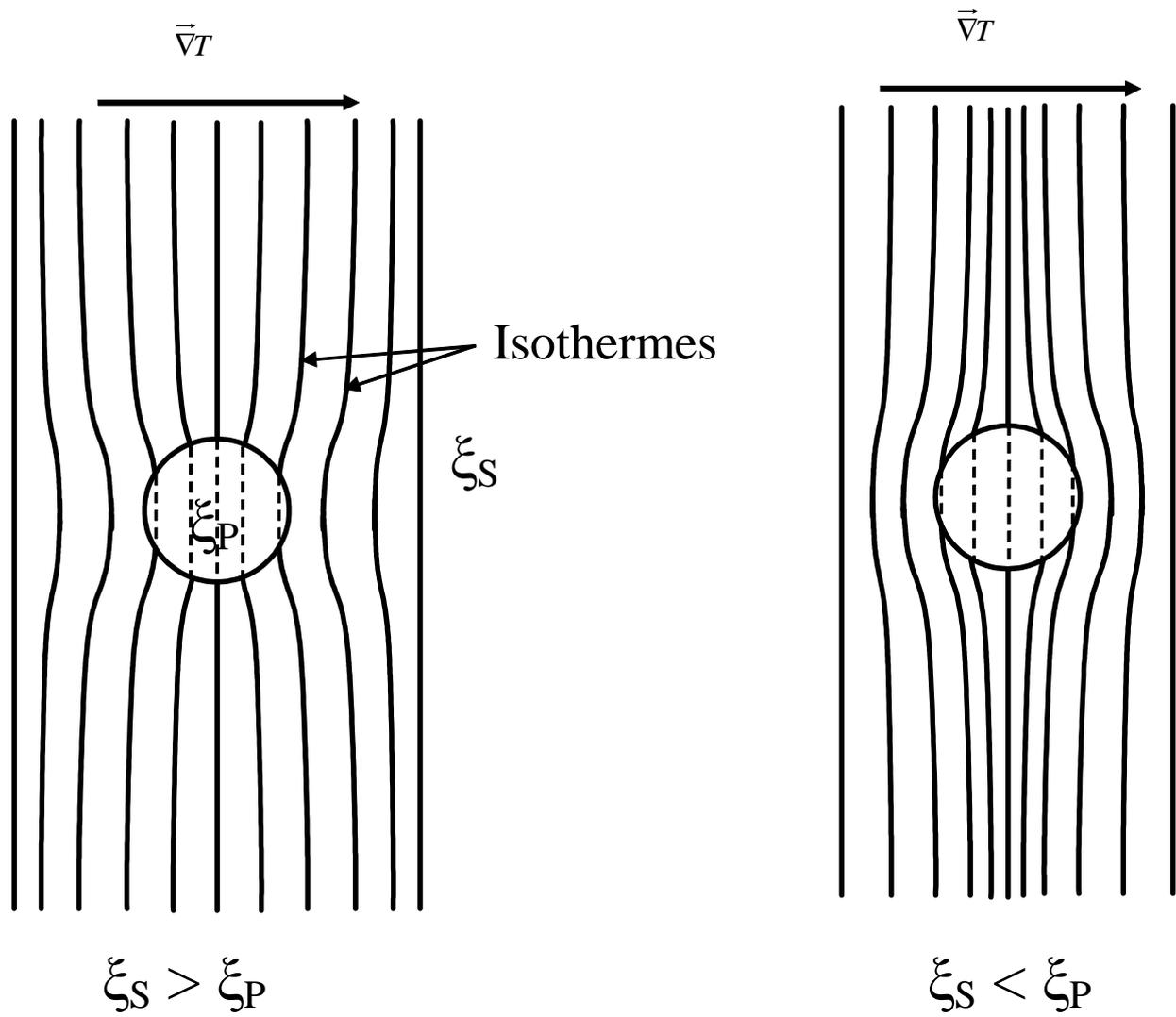


FIG. 2.4 – Tracé des isothermes pour une particule de conductivité thermique inférieure au solvant, à gauche. A droite, il s'agit du cas opposé.

dans la couche limite n'apparaît plus dans l'équation de Stokes (2.5) qui devient

$$\eta \nabla^2 \vec{v} = \vec{\nabla} P,$$

avec des conditions aux bords qui incluent une concentration de la contrainte dans la couche limite.

La première condition est qu'il n'y a pas de vitesse radiale du fluide au contact de la particule dans le référentiel barycentrique. Le fluide étant incompressible, il ne peut ni pénétrer ni sortir de la particule à son contact. Donc la vitesse radiale du fluide à la surface du colloïde correspond à la vitesse d'entraînement radiale de l'ensemble.

$$\vec{n} \cdot \vec{u} = \vec{n} \cdot \vec{v} \Big|_{r=a}. \quad (2.12)$$

La seconde condition qui est normalement une vitesse de glissement nulle est remplacée par une condition d'équilibre mécanique, c'est-à-dire un équilibre des contraintes tangentielles qui s'exercent sur la particule [51],

$$\vec{t} \cdot \left([\sigma] \cdot \vec{n} + \gamma_T \vec{\nabla}_{\parallel} T \right) = \vec{0}. \quad (2.13)$$

Cette condition permet ainsi d'obtenir une vitesse de glissement finie.

La dernière condition est obtenue par le fait qu'il n'y a pas de force extérieure s'appliquant au système constitué de la particule et de sa couche limite. On obtient donc que l'intégrale du tenseur de contraintes sur toute surface fermée du fluide S_0 doit être nulle en dehors de la couche limite [33], ce qui donne

$$\int_{S_0} [\sigma] \cdot \vec{n} dS = \vec{0}. \quad (2.14)$$

Le tenseur des contraintes $[\sigma]$ est composé du tenseur de contraintes $[\sigma']$ caractérisant le frottement des différentes couches les unes sur les autres et de la pression hydrostatique P . Il se décompose donc selon la relation suivante $[\sigma] = [\sigma'] - P[I]$. On obtient d'après la référence [52] la forme du tenseur de contrainte à l'interface d'un fluide incompressible

$$\sigma'_{xy} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right).$$

On se place dans le repère attaché à la particule où les grandeurs seront repérées par un accent circonflexe. Par définition, la vitesse de transport est nulle dans le référentiel barycentrique du colloïde $\vec{\hat{u}} = \vec{0}$. Si l'on s'intéresse maintenant au champ de vitesse dans la zone proche du colloïde qui se déplace dans un champ de vitesse uniforme $\vec{u} = u\vec{e}_x$, la

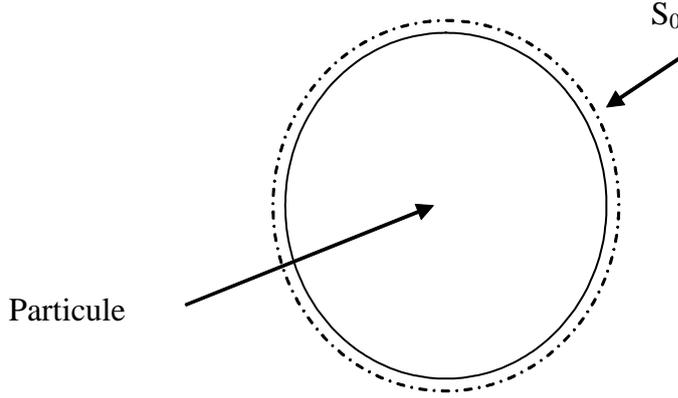


FIG. 2.5 – On représente la surface S_0 de fluide proche du colloïde sur laquelle s'effectue l'intégrale du tenseur de contrainte de manière à obtenir la force s'exerçant sur la particule. Cette surface tend vers la surface du colloïde lors de l'évaluation de l'équation (2.14)

formule de composition des vitesses donne $\vec{v}(\vec{r}) = \vec{u}(\vec{r}) + \hat{v}(\vec{r})$. La solution de l'équation de Stokes pour de petits nombres de Reynolds s'écrit en coordonnées sphériques [51]

$$\vec{v} = \hat{v}_r \vec{n} + \hat{v}_\theta \vec{t},$$

avec

$$\hat{v}_r = -u \cos \theta \left(1 - 2\alpha \frac{a}{r} + 2\beta \frac{a^3}{r^3} \right), \quad (2.15)$$

$$\hat{v}_\theta = u \sin \theta \left(1 - \alpha \frac{a}{r} - \beta \frac{a^3}{r^3} \right). \quad (2.16)$$

Le vecteur unitaire normal à la surface de la particule et le vecteur tangentiel à cette dernière sont en coordonnées sphériques $\vec{n} = \vec{r}/r$ et $\vec{t} = \partial \vec{n} / \partial \theta$, ceci avec un angle θ mesuré avec une origine dans la direction de \vec{e}_x . Dans ces conditions nous avons donc $\vec{e}_x = \cos \theta \vec{n} - \sin \theta \vec{t}$. La pression hydrodynamique s'écrit [51]

$$P(\vec{r}) = P_0 + 2\alpha \frac{\eta u a}{r^2} \cos \theta. \quad (2.17)$$

La détermination des paramètres α, β et u se fait grâce aux différentes conditions aux bords.

Nous utilisons la condition de vitesse radiale nulle (2.12), soit encore $\vec{n} \cdot \vec{v} |_{r=a} = 0$, qui peut aussi s'écrire $\hat{v}_r |_{r=a} = 0$. Nous obtenons en utilisant l'équation (2.15) écrite en $r = a$ et valable quelle que soit la valeur de l'angle θ ,

$$1 - 2\alpha + 2\beta = 0. \quad (2.18)$$

Dans le but de résoudre la seconde condition aux bords (2.14), on écrit les composantes du tenseur de contraintes avec les solutions de l'équation de Stokes [51]

$$\sigma'_{rr} = 2\eta \frac{\partial \widehat{v}_r}{\partial r}, \quad \sigma'_{r\theta} = \eta \left(\frac{\partial \widehat{v}_\theta}{\partial r} - \frac{\widehat{v}_\theta}{r} \right). \quad (2.19)$$

On écrit alors la contrainte totale comme étant $[\sigma] \cdot \vec{n} = \sigma_{rr} \cdot \vec{n} + \sigma'_{r\theta} \cdot \vec{t}$, avec $\sigma_{rr} = \sigma'_{rr} - P$. A l'interface ($r = a$), en utilisant les équations (2.19) et les solutions (2.15), (2.16), on obtient pour les composantes du tenseur de contraintes

$$\sigma_{rr} = -2\eta u \cos \theta \left(2\alpha \frac{a}{a} - 6\beta \frac{a^3}{a^3} \right) - P, \quad (2.20)$$

$$\sigma'_{r\theta} = \eta u \sin \theta \left(-\frac{1}{a} + 2\frac{\alpha}{a} + 4\frac{\beta}{a} \right). \quad (2.21)$$

En remplaçant la pression P par son expression (2.17) dans (2.20), on obtient

$$\sigma_{rr} = -2\eta u \cos \theta \left(3\frac{\alpha}{a} - 6\frac{\beta}{a} \right) - P_0.$$

Il suffit ensuite d'intégrer la contrainte sur la surface S_0 d'une sphère de rayon r que l'on fait tendre vers celui du colloïde, $r \rightarrow a$. La contrainte surfacique s'écrit

$$[\sigma] \cdot \vec{n} = (A \cos \theta - P_0) \cdot \vec{n} + B \sin \theta \cdot \vec{t},$$

avec $A = -2\eta u \left(3\frac{\alpha}{a} - 6\frac{\beta}{a} \right)$ et $B = \eta u \left(-\frac{1}{a} + 2\frac{\alpha}{a} + 4\frac{\beta}{a} \right)$. Il est alors évident étant donnée la symétrie de révolution du tenseur autour de l'axe \vec{e}_x que le résultat de l'intégrale sera selon cet axe. Nous projetons donc directement le tenseur sur cet axe et nous prenons un élément de surface élémentaire à angle θ fixé. L'aire de l'élément de surface est $2\pi a^2 \sin \theta d\theta$ et le tenseur s'exprime dans cette direction par l'équation $([\sigma] \cdot \vec{n}) \cdot \vec{e}_x = (A \cos \theta - P_0) \cos \theta - B \sin^2 \theta$ (ces divers éléments sont représentés figure 2.6).

L'intégrale (2.14) donne finalement comme condition $A - 2B = 0$ pour avoir un résultat nul de l'intégrale, ce qui se traduit par la relation suivante sur les constantes

$$1 - 5\alpha + 2\beta = 0. \quad (2.22)$$

On résout le système formé par les équations (2.18), (2.22), on obtient

$$\alpha = 0, \quad \beta = -\frac{1}{2}.$$

On revient dans le référentiel du laboratoire grâce à la relation de composition des vitesses $\vec{v}(\vec{r}) = \vec{u}(\vec{r}) + \vec{\widehat{v}}(\vec{r})$ et on remplace les constantes par leurs valeurs, nous obtenons alors

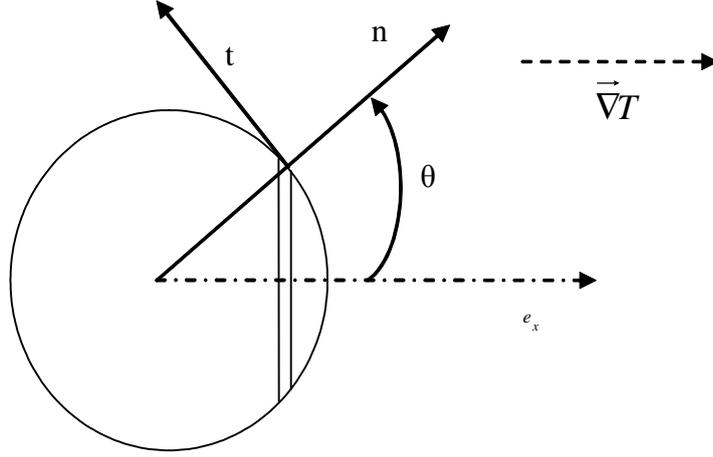


FIG. 2.6 – On représente la surface élémentaire de colloïde choisie pour l'intégrale du fait de la symétrie de révolution du tenseur de contrainte autour de l'axe \vec{e}_x .

$$\vec{v}(\vec{r}) = \vec{u} - u \cos \theta \left(1 - \frac{a^3}{r^3}\right) \vec{n} + u \sin \theta \left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right) \vec{t}.$$

On décompose \vec{u} selon les deux directions $\vec{u} = u \cos \theta \vec{n} - u \sin \theta \vec{t}$, et l'équation précédente devient

$$\vec{v}(\vec{r}) = u \frac{a^3}{r^3} \left(\cos \theta \vec{n} + \frac{1}{2} \sin \theta \vec{t} \right),$$

avec l'origine prise au centre de la particule.

Enfin, la dernière condition (2.13) trouve son origine dans le fait que la particule est dans un état stationnaire, donc sans accélération. D'après l'équation (2.10), la force de Marangoni qui s'écrit

$$\frac{d\vec{f}}{dS} = \gamma_T \vec{\nabla}_{\parallel} T = -\gamma_T \xi T_x \sin \theta \vec{t},$$

doit s'opposer à la composante tangentielle de la contrainte (2.21)

$$\sigma_{r\theta} = -\frac{3}{a} \eta u \sin \theta.$$

On obtient d'après la condition (2.13) la relation

$$u = -\frac{a \xi \gamma_T}{3 \eta} T_x.$$

Il est donc possible d'écrire cette vitesse sous la forme

$$\vec{u} = -C \vec{\nabla} T, \tag{2.23}$$

avec $\xi = 3\xi_s / (2\xi_s + \xi_p)$, et le coefficient de transport

$$C = \frac{a\xi}{3\eta} \frac{d\gamma}{dT}. \quad (2.24)$$

L'équation (2.23) décrit les effets de la contrainte provenant des interactions entre la particule et le solvant. Cette force de surface est proportionnelle au gradient de température et à la dérivée du paramètre d'anisotropie $d\gamma/dT$.

2.3 Coefficients cinétiques

On considère une suspension de particules interagissant dans un champ inhomogène de température T où la densité n et la pression osmotique Π sont elles aussi généralement des fonctions variant spatialement. Un tel système ne peut pas être étudié en terme d'équilibre statistique. En revanche, son état stationnaire et les coefficients de relaxation cinétique sont décrits en terme de courant de particules défini par l'équation (2.1). Nous allons donc exprimer les deux termes de l'équation (2.1) par des quantités microscopiques proportionnelles à $\vec{\nabla}n$ et $\vec{\nabla}T$, puis les comparer à l'équation de diffusion (1.2).

2.3.1 Pression osmotique

Nous avons complètement explicité le premier terme du courant de particules dans les parties précédentes de ce chapitre. Nous allons maintenant développer le terme induit par la pression osmotique. Il est à la fois fonction de la température et de la densité de particules et s'écrit

$$\vec{\nabla}\Pi = \Pi_T \vec{\nabla}T + \Pi_n \vec{\nabla}n,$$

avec les notations simplifiées $\Pi_T = \partial\Pi/\partial T$, etc.

Dans le but d'obtenir une équation pour la pression, on utilise une méthode classique valable pour des systèmes dilués et de faible densité où l'interaction entre particules $v(\vec{r})$ est de courte portée. Elle consiste à faire un développement de la pression en puissance de la densité, ou développement du viriel [53]

$$\Pi = k_B T (n + Bn^2 + \dots). \quad (2.25)$$

On tronque ce développement à l'ordre quadratique avec le coefficient

$$B = \frac{1}{2} \int dV (1 - e^{-v(\vec{r})/k_B T}). \quad (2.26)$$

Ce coefficient dépend encore de la température. Dans beaucoup de cas, l'interaction est de nature répulsive, comme dans notre cas où nous avons un électrolyte écranté. Dans ces conditions, le terme B du coefficient du viriel est positif et vient alors augmenter la pression que l'on aurait s'il n'y avait pas d'interaction.

2.3.2 Coefficient de diffusion thermique

Reprenons maintenant l'expression du courant de diffusion de l'expression (2.1) que l'on exprime en remplaçant la vitesse \vec{u} et la pression osmotique Π par leurs expressions déterminées en (2.24) et (2.25). On obtient alors

$$\vec{J} = -nC\vec{\nabla}T - \mu \left[\Pi_T \vec{\nabla}T + \Pi_n \vec{\nabla}n \right].$$

En identifiant maintenant les différents termes avec ceux correspondant à l'équation (1.2), nous obtenons

$$D = \mu\Pi_n \quad \text{et} \quad D_T = \frac{\mu}{n}\Pi_T + C.$$

On utilise la forme de la pression déterminée par la formule du développement du viriel (2.25), le coefficient de diffusion devient

$$D = \mu k_B T (1 + 2Bn + \dots). \quad (2.27)$$

On note que ce terme ne fait pas intervenir d'expression liée à la force de Marangoni, il est donc indépendant du gradient de température. Le coefficient de diffusion D est évidemment toujours positif au vu de sa forme. L'écriture du coefficient thermique fait intervenir la dérivée de l'expression de la pression (2.25)

$$D_T = \mu k_B (1 + Bn + TnB_T + \dots) + C. \quad (2.28)$$

On note que ce terme dépend à la fois de la force de Marangoni par l'intermédiaire du coefficient C, mais aussi de la dérivée du coefficient du viriel B par rapport à la température B_T . En écrivant le courant de particules dû au gradient de température, nous avons

$$\begin{aligned} \overrightarrow{J_{Th}} &= -nD_T\vec{\nabla}T \\ &= -n\mu k_B (1 + Bn + TnB_T + \dots) \vec{\nabla}T - nC\vec{\nabla}T. \end{aligned}$$

On note la présence dans ce courant de deux éléments distincts : le premier $\sim n\mu k_B \vec{\nabla}T$ correspond au terme diffusif dû au caractère stationnaire et non uniforme de la température, le second terme $nC\vec{\nabla}T$ provient de la force de Marangoni.

Nous venons donc de décrire dans le cas général les paramètres D_T et D qui permettent de déterminer le coefficient Soret. Nous allons maintenant appliquer ces concepts au cas d'une particule sphérique chargée en surface. Et pour cela, nous devons d'abord évaluer la forme du champ, ou du potentiel électrostatique.

Chapitre 3

Potentiel électrostatique d'une particule chargée

Le but de ce chapitre est d'établir l'expression du potentiel électrostatique d'une particule chargée, qui nous est indispensable pour obtenir une évaluation du coefficient Soret. Nous allons dans un premier temps décrire notre modèle et poser les premières équations en vue de déterminer le potentiel électrostatique. Nous verrons cependant que la résolution de l'équation dont le potentiel électrostatique est solution ne peut se faire que dans certains cas particuliers simples, et qu'il n'existe pas de solution analytique d'une manière générale.

Nous présenterons la théorie de Debye-Hückel qui de manière simplifiée considère que si la charge portée par le colloïde n'engendre pas d'interactions trop importantes, il est alors possible de linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann et d'obtenir une solution approchée. Dans le cas contraire, la linéarisation est encore légitime loin du colloïde.

Au contraire, pour les zones très proches du colloïde, la surface de ce dernier ressemble, pour un observateur microscopique qui serait collé à sa paroi, à un plan ; et le cas d'une surface plane chargée infinie fait partie des cas particuliers que nous sommes en mesure de résoudre. Nous sommes donc en mesure de fournir une expression du potentiel pour les régions de l'espace très proches et très éloignées de la particule chargée. L'enjeu de la dernière partie est donc d'essayer de faire la liaison entre les deux domaines précédents. De manière très schématique, il s'agit d'écrire le potentiel comme un développement en somme de fonctions de plus en plus petites, d'injecter cette forme dans l'équation de Poisson-Boltzmann et de la résoudre pour les différents ordres par un découpage mathématique astucieux. Ainsi, suivant l'ordre du développement, l'équation correspond au domaine proche ou éloigné de la particule étudiée. Cette méthode est dite méthode des échelles

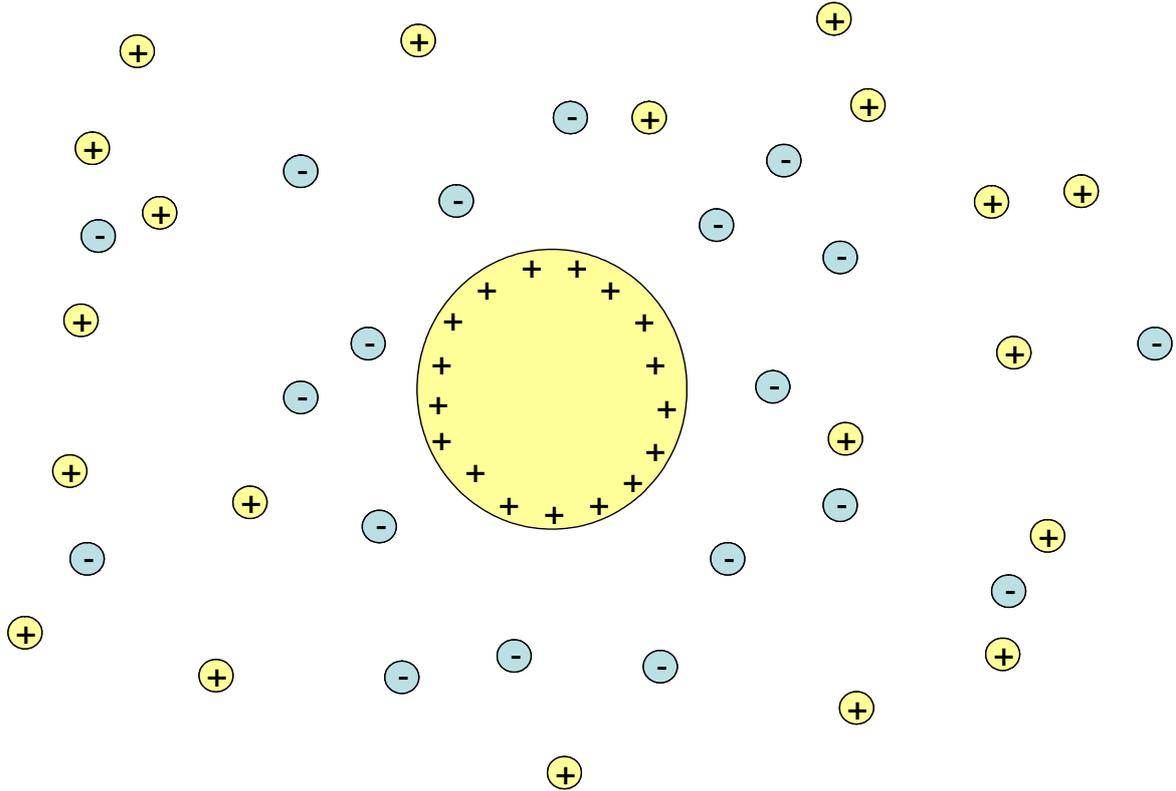


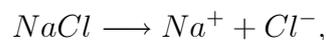
FIG. 3.1 – Colloïde portant une charge surfacique avec ses co-ions et contre-ions en solution qui sont répartis selon une distribution de Boltzmann.

multiples [54]. Nous retrouverons les résultats de Shkel et al. [35] pour l'expression du potentiel électrostatique.

3.1 Equation de Poisson-Boltzmann

On considère le cas simple d'une solution électrolytique contenue dans un récipient de volume fixe. Les N particules contenues dans la solution sont modélisées par des sphères dures de rayon a , qui portent une charge Q répartie en surface. Le solvant est une solution saline modélisée comme un milieu diélectrique de permittivité ε . Bien que le potentiel moyen au sein de l'électrolyte soit nul, il existe néanmoins une très forte interaction de position entre les ions de charge opposée ou identique.

Les ions en solution sont supposés être tous monovalents, qu'ils proviennent de la dissociation des particules de sel



ou de la particule qui a relâché des contre-ions



La symétrie de la distribution des ions dans l'espace pousse naturellement à utiliser des coordonnées sphériques pour mener les calculs à leur terme. La particule qui porte la charge Q est choisie comme origine du repère et l'on étudie la distribution des ions tout autour. On nomme Ψ le potentiel électrostatique que l'on cherche à évaluer. Aucune charge ne peut pénétrer dans la zone occupée par l'ion central, $0 \leq r \leq a$, en conséquence de quoi cet espace ne sera pas étudié.

On utilise les formules de Maxwell

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Psi \quad (3.1)$$

et

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (3.2)$$

où ρ représente la densité de charge.

Pour $r \geq a$, l'espace est occupé par des ions, en combinant les deux équations précédentes (3.1) et (3.2), on obtient l'équation de Poisson pour le potentiel électrostatique

$$\vec{\nabla}^2 \Psi = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon}. \quad (3.3)$$

Il faut alors exprimer la densité de charge à l'aide de fonction de corrélation par rapport au colloïde central

$$\rho(r) = e [f_{++}(r)\rho_+ - f_{-+}(r)\rho_-]. \quad (3.4)$$

avec ρ_+ et ρ_- les densités moyennes de nombre de charges, e la charge élémentaire, f_{++} la fonction de corrélation entre deux charges $+$, et f_{-+} la fonction de corrélation entre une charge $+$ et une charge $-$. Il est possible d'écrire les fonctions de corrélation en fonction du potentiel de force w_{ij} , ceci en supposant que les particules ont une répartition de type Boltzmann

$$f_{ij}(r) = e^{-\beta w_{ij}} \quad \text{avec } \beta = 1/k_B T. \quad (3.5)$$

L'approximation de Poisson-Boltzmann consiste à remplacer le potentiel de force moyenne w_{ij} par l'énergie de la charge i dans le potentiel Ψ_j créé par les autres charges $j \neq i$ [55]

$$w_{ij} = q_i \Psi_j, \quad (3.6)$$

avec q_i , la charge de l'ion i . Il s'agit donc d'une théorie de champ moyen où l'on néglige les corrélations. En combinant les équations (3.6), (3.5), (3.4) que l'on utilise dans (3.3), on obtient l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann

$$\vec{\nabla}^2 \Psi = \frac{1}{\varepsilon} e \left(-e^{-\beta e \Psi} \rho_+ + e^{+\beta e \Psi} \rho_- \right). \quad (3.7)$$

On suppose que la salinité du solvant est suffisamment importante pour que le nombre de contre-ions relâchés par le colloïde soit négligeable devant le nombre d'ions du sel. La densité d'ions positifs s'écrit $\rho_+ e^{-\beta e \Psi(r)}$. Loin de la particule qui se trouve à l'origine du repère, le champ électrostatique n'a plus d'influence et l'on retrouve alors la densité de sel n_0 (une particule de sel donne un ion positif et un ion négatif) car les contre-ions sont en nombre négligeable devant les ions du sel. On a donc à l'infini $n_0 = \rho_+ e^{-\beta e \Psi(\infty)}$, or le potentiel est nul loin de la particule donc $n_0 = \rho_+$. On peut montrer de la même manière que la densité moyenne de particules négatives s'identifie avec la densité de sel. En effet, l'électroneutralité impose un nombre égal de charges positives et négatives. Comme ces dernières se trouvent dans le même volume, les densités sont identiques puisque le nombre de contre-ions est négligeable devant les ions du sel. On obtient ainsi l'équation dite de Poisson-Boltzmann

$$\vec{\nabla}^2 \Psi = \frac{2en_0}{\varepsilon} \sinh(\beta e \Psi), \quad (3.8)$$

en remplaçant dans (3.7) les densités moyennes ρ_+ et ρ_- par la densité de sel n_0 , car $\rho_+ = \rho_- = n_0$.

L'équation précédente (3.8) ne peut pas être résolue dans le cas général, en revanche, on a proche de la surface du colloïde une couche d'épaisseur λ , qui contient la majorité des contre ions présents dans la solution. Cette épaisseur correspond à la longueur de Debye qui sera définie plus précisément plus tard avec l'équation (3.10), mais qui rappelons le, est la distance caractéristique de disparition de l'influence électrostatique.

Si l'on désire étudier le système pour des distances $r - a \gg \lambda$, c'est-à-dire loin de la particule, là où la densité de contre-ions est relativement faible, les solutions de l'équation (3.8) sont données par la théorie de Debye-Hückel qui va être développée. Dans l'autre limite, c'est-à-dire pour des distances $r - a \ll a$, la zone d'étude se trouve près de la surface de la particule qui peut donc se modéliser par un plan. Nous allons étudier séparément chacun de ces deux cas. Puis, nous essaierons de trouver une équation qui permettrait aux deux solutions correspondant aux deux domaines disjoints d'être reliées entre elles.

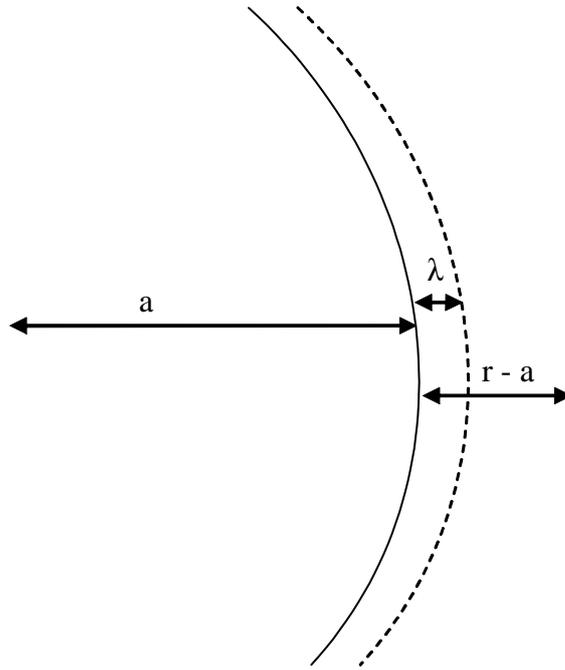


FIG. 3.2 – Schéma qui représente la surface de la particule de rayon a , la double couche d'épaisseur λ , et la distance par rapport à la surface du colloïde $r - a$.

3.2 Approximation de Debye-Hückel

La théorie de Debye-Hückel est apparue en 1923 dans un article sur les électrolytes et prend en compte l'interaction entre les ions malgré leur distribution aléatoire.

3.2.1 Théorie de Debye-Hückel

Tout le problème réside dans le fait que l'équation de Poisson-Boltzmann (3.8) n'est généralement pas résolvable analytiquement. Pour obtenir une approximation de la solution en la rendant résolvable, Debye et Hückel ont linéarisé l'équation. Techniquement, cette linéarisation n'est valable que si le terme $\beta q \Psi \ll 1$, ce qui se traduit physiquement par le fait que l'énergie potentielle électrostatique d'un ion doit être beaucoup plus petite que l'énergie d'agitation thermique. On obtient alors

$$\vec{\nabla}^2 \Psi = \frac{2\beta e^2 n_0}{\varepsilon} \Psi = \kappa^2 \Psi, \quad (3.9)$$

où l'on fait apparaître le terme κ qui est homogène à l'inverse d'une longueur lors de son analyse aux dimensions. On définit ce terme comme étant l'inverse de la longueur de

Debye

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 n_0}{k_B T \varepsilon}} = \frac{1}{\lambda}. \quad (3.10)$$

La signification physique de la longueur de Debye sera explicitée avec l'expression du potentiel déterminée à l'équation (3.12).

Pour obtenir l'expression du potentiel, il faut résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée (3.9). La répartition des charges présente une symétrie sphérique, par conséquent le potentiel ne dépend que de la composante radiale. En trois dimensions, le laplacien s'écrit en coordonnées sphériques pour sa partie radiale

$$\vec{\nabla}^2 \Psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Psi). \quad (3.11)$$

On effectue le changement de variable $u = r\Psi$. L'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée (3.9) devient alors

$$\frac{d^2}{dr^2} (u) = \kappa^2 u.$$

Cette équation a pour solution $u = Ae^{-\kappa r} + Be^{\kappa r}$. On ne conserve que la partie de la solution mathématique qui est physiquement acceptable, c'est-à-dire qui ne diverge pas à l'infini et l'on obtient

$$\Psi = \frac{u}{r} = \frac{A}{r} e^{-\kappa r}. \quad (3.12)$$

$\kappa^{-1} = \lambda$, la longueur de Debye apparaît donc comme la longueur caractéristique de décroissance du potentiel. Nous savons que la répartition des contre-ions suit une loi de Boltzmann dépendant du potentiel, et λ représente la distance sur laquelle le potentiel subit la plus forte variation, soit par conséquent, la zone sur laquelle se concentre une grande partie des ions. Pour déterminer la valeur de la constante A, on doit utiliser les conditions aux bords. A l'infini, le potentiel est nul, ce qui est vérifié quelle que soit la valeur de A. L'autre condition est définie à la surface de la particule par

$$\vec{E} \Big|_{r=a} = - \vec{\nabla} \Psi \Big|_{r=a} = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

avec σ qui représente la charge surfacique portée par le colloïde. L'expression du champ électrique dans le cas isotrope sphérique est la dérivée du potentiel par rapport à r. Il s'écrit donc

$$\vec{E} = -\frac{A}{r} e^{-\kappa r} \left(-\frac{1}{r} - \kappa \right).$$

On obtient à la surface de la particule, c'est-à-dire pour $r = a$

$$\frac{A}{a} e^{-\kappa a} \left(\frac{1}{a} + \kappa \right) = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

soit

$$A = \frac{\sigma a^2}{\varepsilon (1 + \kappa a)} e^{\kappa a}.$$

On remplace la valeur de la constante dans l'expression (3.12) et l'on obtient comme expression du potentiel

$$\Psi(r) = \frac{\sigma a^2}{\varepsilon (1 + \kappa a)} \frac{1}{r} e^{-\kappa(r-a)}. \quad (3.13)$$

Il est aussi possible d'exprimer l'expression précédente avec la charge totale portée en surface par le colloïde $Q = 4\pi a^2 \sigma$

$$\Psi(r) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon (1 + \kappa a)} \frac{1}{r} e^{-\kappa(r-a)}.$$

Deux remarques portant sur des cas particuliers s'imposent.

- On note que dans le cas d'une particule ponctuelle ($a = 0$), on retrouve l'expression du potentiel écranté

$$\Psi(r) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r};$$

- dans le cas limite où la salinité tend vers 0 (donc κ tend vers 0), on retrouve le potentiel coulombien

$$\Psi(r) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon} \frac{1}{r}.$$

Ceci implique que tous les ions ont déserté la zone proche du colloïde et ont trouvé refuge à l'infini. Ils n'ont même pas été retenus par la force électrostatique provenant de la présence du colloïde.

3.2.2 Condition de validité de l'approximation de Debye-Hückel

Dans le cadre la théorie de Debye-Hückel, il faut linéariser l'équation de Poisson-Boltzmann. Pour que cette opération soit justifiée, il faut que le terme dans l'exponentielle soit petit devant 1, soit $|\beta e\phi| \ll 1$. On se place donc dans le cas le plus défavorable pour évaluer les limites. Le potentiel étant une fonction décroissant avec la distance, on obtient alors sa valeur maximale à la surface de la particule $\phi(a) = \frac{a\sigma}{\varepsilon(1+\kappa a)}$. L'inégalité précédente se traduit donc par

$$\frac{ea|\sigma|}{\varepsilon(1+\kappa a)k_B T} \ll 1,$$

soit $|\sigma| \ll \frac{\varepsilon(1+\kappa a)k_B T}{ea}$.

Lorsque l'inégalité se transforme en égalité, on obtient la charge critique qui est une estimation de l'ordre de grandeur pour lequel l'approximation, c'est-à-dire la linéarisation n'est plus valable,

$$|\sigma_{critique}| = \frac{\varepsilon(1 + \kappa a) k_B T}{ea}.$$

On peut effectuer la même opération non pas avec la charge surfacique mais le nombre de charges élémentaires situées sur le colloïde. On pose $Q = Ze$. La condition critique s'exprime alors par

$$Z \frac{e^2}{4\pi\varepsilon k_B T} \frac{1}{(1 + \kappa a)a} = 1.$$

On pose $\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon k_B T}$, qui s'identifie avec une longueur pour que l'équation soit homogène et que l'on appelle longueur de Bjerrum. On constate que cette longueur correspond à la distance entre deux particules élémentaires qui ont entre elles une énergie potentielle électrostatique égale à l'énergie thermique $k_B T$. On obtient donc le cas limite

$$\frac{Z\ell_B}{a} \frac{1}{(1 + \kappa a)} = 1.$$

Si l'on introduit la charge effective introduite par Trizac, Aubouy, Bocquet [56, 57, 58], $Z^* = \frac{4a}{\ell_B} (1 + \kappa a)$, on trouve alors que l'approximation de Debye-Hückel est valide tant que

$$Z \ll Z^*.$$

L'ordre de grandeur pour la longueur de Bjerrum est aux températures usuelles, $\ell_B = 7 \text{ \AA}$. Ainsi pour des nanoparticules avec une longueur de Debye de l'ordre du nanomètre, il vient que $Z^* \sim 10^2$.

3.2.3 Cas particulier de colloïdes dans un milieu sans sel

Nous reprenons l'étude d'une solution colloïdale formée avec un solvant ne contenant au départ aucun ion. Par conséquent, tous les ions qui seront présents par la suite dans la solution seront des ions relâchés par les colloïdes. Nous allons supposer que le colloïde porte une charge $-Ze$ négative et que les ions sont de signe positif et portent une charge élémentaire e . Nous reprenons l'équation (3.7), en supprimant la partie concernant les contre ions négatifs qui n'existent pas

$$\vec{\nabla}^2 \Psi = -\frac{e}{\varepsilon} \rho_+ \exp(-\beta e \Psi).$$

Cette équation ne présente pas de solution analytique.

Si la salinité tend vers zéro, et que la particule est seule dans un volume infini, le potentiel s'identifie alors avec le potentiel coulombien. On en déduit que pour se trouver dans cette configuration, les ions ont dû migrer à l'infini, certainement sous l'effet de l'agitation thermique qui les entraîne par diffusion loin du colloïde central, même si l'ion central exerce une force de rappel sur ces petits ions de signe opposé. Il serait certainement plus judicieux de parler de forces entropiques pour expliquer le fait que les contre-ions peuvent statistiquement occuper toutes les zones de l'espace, leur probabilité de présence suivant le facteur de Boltzmann. Si l'on norme la densité de probabilité en prenant un espace infini, il est immédiat qu'un contre-ion aura sensiblement la même probabilité d'occuper toutes les positions de l'espace infini, désertant ainsi la zone proche de l'ion central.

Les ions ne s'en vont cependant pas à l'infini dans le cas d'un système réel car les particules se voient entre elles.

3.3 Potentiel dans le cas d'une surface plane

Cette partie correspond aux régions de l'espace qui se trouvent très proches du colloïde. La proximité du colloïde ferait apparaître la surface pour un observateur microscopique comme un mur modélisable par une surface plane infinie.

On considère une surface plane infinie qui sépare deux milieux : à gauche un milieu diélectrique (ne contenant pas de charge), et à droite une solution ionique. Le plan porte une densité de nombre de charges uniforme par unité de surface supposée négative $\sigma < 0$.

L'axe normal à cette surface est l'axe z . L'origine $z = 0$ désigne la position de l'interface entre les deux régions de l'espace. La solution se trouve alors dans le demi espace défini par $z > 0$. Le champ électrique tend vers zéro quand z tend vers l'infini. Il est nul dans la région de l'espace $z < 0$, car il s'agit de l'intérieur de la particule qui porte une charge surfacique. Par conséquent, à l'intérieur du colloïde, il n'y a aucun champ électrique. Le champ électrique est soumis à la condition de bord

$$\nabla\phi = -\frac{\sigma}{\varepsilon} > 0 \quad \text{car } \sigma < 0. \quad (3.14)$$

Pour la plupart des applications et notamment celles ayant un rapport avec les situations biologiques, le plan (membrane en biologie) se trouve en contact avec une solution saline : un réservoir de sel. On suppose que la quantité de sel au sein de la solution est suffisamment importante pour ne pas être perturbée en concentration loin du plan, par la

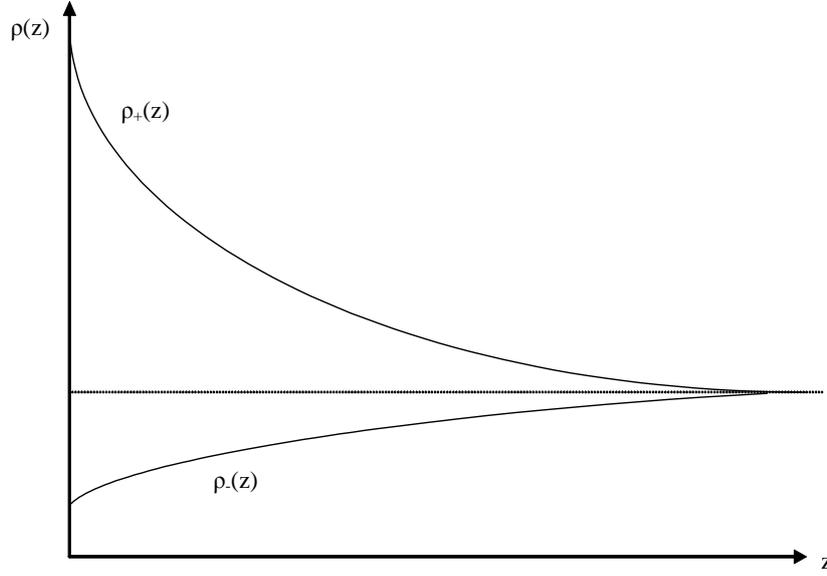


FIG. 3.3 – Profil de la densité d’ions en fonction de la distance par rapport au plan. On visualise graphiquement la répartition exponentielle de type Boltzmann, ainsi que l’accumulation d’ions de charge opposée au plan proche de sa surface, et au contraire un défaut de charge de même nature proche du plan. Loin de la surface, le plan n’a plus d’influence électrostatique et les ions retrouvent la densité du réservoir de sel.

présence de ce dernier. La concentration en sel dans le réservoir est n_0 et correspond aussi à la densité d’ions à l’infini, là où le plan chargé n’a plus d’influence. On suppose que la quantité de sel est suffisamment importante pour que l’on puisse négliger les contre-ions en regard des ions du sel de même signe.

Les calculs sont détaillés en annexe page 103. La solution de l’équation (3.14) est

$$\phi(z) = \frac{2k_B T}{e} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa z} \tanh(\beta e \phi_s / 4)}{1 - e^{-\kappa z} \tanh(\beta e \phi_s / 4)} \right),$$

où ϕ_s est le potentiel de surface [59, 60]. Dans le cas particulier des grands potentiels de surface $\beta e \phi_s / 4 \gg 1$, comme la fonction tangente hyperbolique tend vers 1, l’expression du potentiel se simplifie

$$\phi(z) = \frac{2k_B T}{e} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa z}}{1 - e^{-\kappa z}} \right).$$

Si maintenant on se place pour des distances $\kappa z \gg 1$, c’est-à-dire à des distances large-

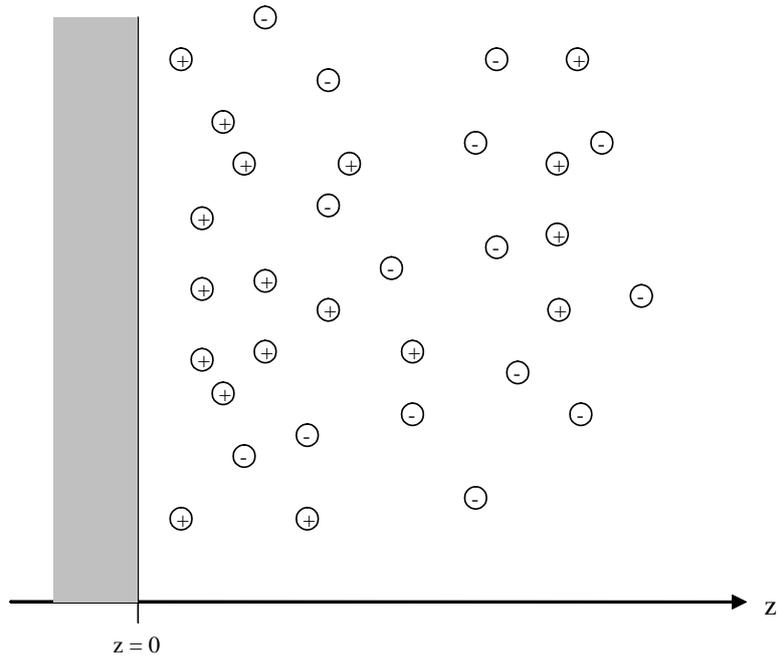


FIG. 3.4 – Surface infinie portant une charge surfacique $\sigma < 0$. On note que les ions de la solution à gauche ont une répartition différente selon leur nature. Les ions de charge positive (opposée à la surface) ont une densité plus importante proche de la surface que loin de cette dernière. Les ions portant une charge de nature identique à la charge surfacique ont au contraire une densité plus importante loin du plan.

ment supérieures à la longueur de Debye, l'expression du potentiel se simplifie encore

$$\phi(z) = \frac{4k_B T}{e} e^{-\kappa z}.$$

On note que dans ce cas, le potentiel "loin" de la surface est indépendant de la charge portée par le plan en $z = 0$. Cependant, loin de la surface, le colloïde n'apparaît plus comme un plan, en conséquence de quoi, une exploitation dans ce domaine ne nous serait d'aucune utilité puisque le modèle plan de la particule cesse d'être valable.

3.4 La méthode des échelles multiples

3.4.1 Mise en forme du problème

On considère un colloïde sphérique de rayon a supposé seul avec des co-ions et contre-ions monovalents. Dans l'approximation de champ moyen, l'équation permettant de déterminer l'expression du potentiel électrostatique est l'équation de Poisson-Boltzmann (3.8) avec les conditions aux limites

$$\left. \frac{d\Psi}{dr} \right|_{r=a} = -\frac{\sigma}{\varepsilon},$$

qui est la valeur du champ électrique à la surface de la particule chargée et

$$\left. r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right|_{r=\infty} = 0,$$

qui indique que loin du colloïde, le champ produit par la particule est nul. On pose

$$\kappa^2 = \frac{2n_0 e^2}{\varepsilon k_B T},$$

avec κ , inverse de la longueur d'écrantage de Debye. On insère le potentiel réduit

$$y = \frac{e\Psi}{k_B T}$$

dans l'équation (3.8) qui devient

$$\Delta y = \kappa^2 \sinh(y), \tag{3.15}$$

avec les conditions aux limites

$$\left. \frac{dy}{dr} \right|_{r=a} = -\frac{\sigma e}{k_B T \varepsilon},$$

$$\left. r^2 \frac{dy}{dr} \right|_{r=\infty} = 0.$$

Cependant, il n'est pas possible de résoudre (3.8) analytiquement en coordonnées sphériques. Une méthode pour déterminer une approximation de la solution consiste à exprimer le potentiel réduit y sous la forme d'un développement [35]

$$y = y_0 + \frac{1}{\kappa a} y_1 + o\left(\left(\frac{1}{\kappa a}\right)^2\right) \tag{3.16}$$

avec le paramètre $\frac{1}{\kappa a} \ll 1$. Avec cette expression du potentiel réduit, il devient possible de faire un développement limité de $\sinh(y)$ au voisinage de y_0

$$\sinh(y) = \sinh(y_0) + \left(\frac{1}{\kappa a} y_1 + \frac{1}{(\kappa a)^2} y_2 + \dots \right) \cosh(y_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\kappa a} y_1 + \frac{1}{(\kappa a)^2} y_2 + \dots \right)^2 \sinh(y_0) + \dots \quad (3.17)$$

Les conditions aux limites s'écrivent alors

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dr} \Big|_{r=a} &= \frac{dy_0}{dr} \Big|_{r=a} + \frac{1}{\kappa a} \frac{dy_1}{dr} \Big|_{r=a} + o\left(\left(\frac{1}{\kappa a}\right)^2\right) = -\frac{\sigma e}{k_B T \varepsilon}, \\ r^2 \frac{dy}{dr} \Big|_{r=\infty} &= r^2 \frac{dy_0}{dr} \Big|_{r=\infty} + \frac{1}{\kappa a} r^2 \frac{dy_1}{dr} \Big|_{r=\infty} + o\left(\left(\frac{1}{\kappa a}\right)^2\right) = 0. \end{aligned}$$

Soit en identifiant les termes de même ordre en $\frac{1}{\kappa a}$, il vient

$$\begin{aligned} \frac{dy_0}{dr} \Big|_{r=a} &= -\frac{\sigma e}{k_B T \varepsilon}, \\ \frac{dy_1}{dr} \Big|_{r=a} &= 0. \end{aligned} \quad (3.18)$$

et

$$\begin{aligned} r^2 \frac{dy_0}{dr} \Big|_{r=\infty} &= 0, \\ r^2 \frac{dy_1}{dr} \Big|_{r=\infty} &= 0. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Mais, si l'on remplace l'expression de y (3.16) dans le laplacien de l'équation de Poisson-Boltzmann et que l'on écrit à nouveau l'équation pour l'ordre zéro, on retrouve l'équation de Poisson-Boltzmann en sphérique avec y_0 , qu'il est toujours impossible de résoudre. Il faut donc pouvoir introduire un "découpage" plus intéressant mathématiquement du laplacien pour obtenir une équation à l'ordre zéro dont on puisse déterminer la solution.

3.4.2 Méthode des échelles multiples

On utilise pour cela la méthode des échelles multiples [54] et nous retrouverons les résultats de Shkel et al [35].

On pose que $r = f(x_1, x_2)$ avec

$$x_1 = \left(\frac{r}{a} - 1\right)\kappa a, \quad x_2 = \frac{r}{a},$$

qui sont deux variables liées mais que nous traiterons comme indépendantes, avec lesquelles on obtient la dérivée et le laplacien

$$\frac{d}{dr} = \kappa \frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial x_2}, \quad (3.20)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} = \kappa^2 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{2\kappa}{a} \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{1}{a^2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}. \quad (3.21)$$

Ce changement de variable permet avec x_2 d'obtenir un développement qui est proche de la véritable fonction pour les grandes valeurs de r . Pour avoir une bonne approximation de la fonction au voisinage du colloïde, il faut utiliser une autre variable. Pour cela, on emploie une échelle "étirée", typiquement de la forme $x_1 = X * \kappa a$, avec $\kappa a \gg 1$ ce qui donne de cette façon une sorte de grossissement de l'échelle. Or le domaine commence à a et non zéro, d'où la forme de x_1 . On rappelle que d'après l'équation (3.11), le laplacien peut aussi s'écrire en coordonnées sphériques

$$\vec{\nabla}^2 \Psi = \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} (\Psi).$$

On insère le changement de variable dans l'expression du laplacien, et l'équation (3.8) devient

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x_1^2} + \frac{2}{\kappa a} \frac{1}{x_2} \frac{\partial y}{\partial x_1} + \frac{2}{\kappa a} \frac{\partial^2 y}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{1}{(\kappa a)^2} \frac{\partial^2 y}{\partial x_2^2} + \frac{2}{(\kappa a)^2} \frac{1}{x_2} \frac{\partial y}{\partial x_2} = \sinh(y), \quad (3.22)$$

avec les conditions aux limites (multipliées par a) trouvées en injectant l'équation (3.20) dans les conditions (3.18) et (3.19)

$$\begin{aligned} \left(\kappa a \frac{\partial y_0}{\partial x_1} + \frac{\partial y_0}{\partial x_2} \right) \Big|_{x_1=0, x_2=1} &= -\frac{\sigma e}{k_B T \varepsilon} a, \\ \left(\kappa a \frac{\partial y_1}{\partial x_1} + \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right) \Big|_{x_1=0, x_2=1} &= 0, \end{aligned} \quad (3.23)$$

et

$$\begin{aligned} x_2 \left(\kappa a \frac{\partial y_0}{\partial x_1} + \frac{\partial y_0}{\partial x_2} \right) \Big|_{x_1=\infty, x_2=\infty} &= 0, \\ x_2 \left(\kappa a \frac{\partial y_1}{\partial x_1} + \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right) \Big|_{x_1=\infty, x_2=\infty} &= 0. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Remarque : on note l'apparition de nouvelles conditions aux limites car nous avons introduit artificiellement une nouvelle variable.

Détermination de y_0

Equations à l'ordre 0 On substitue le potentiel réduit y par son développement (3.16) dans le terme de droite de l'équation (3.22) et dans les conditions aux limites des équations (3.23) et (3.24). Le terme de gauche de (3.22) est lui remplacé par l'équation (3.17). On obtient en ne gardant que les termes d'ordre 0

$$\frac{\partial^2 y_0}{\partial x_1^2} = \sinh(y_0), \quad (3.25)$$

avec les conditions aux limites

$$\left(\kappa a \frac{\partial y_0}{\partial x_1} + \frac{\partial y_0}{\partial x_2} \right)_{x_1=0, x_2=1} = -\frac{\sigma e}{k_B T \varepsilon} a \quad (3.26)$$

$$\text{et } x_2 \left(\kappa a \frac{\partial y_0}{\partial x_1} + \frac{\partial y_0}{\partial x_2} \right)_{x_1=\infty, x_2=\infty} = 0. \quad (3.27)$$

Dans l'équation aux limites (3.26) et (3.27), les éléments $\kappa a \frac{\partial y_0}{\partial x_1}$ sont bien d'ordre 0 car le terme x_1 de la différentielle contient un terme en κa qui s'annule avec le préfacteur. L'équation de type Poisson-Boltzmann plan (3.25) peut être résolue analytiquement (cf annexes), mais comme elle ne contient pas de dérivée par rapport à x_2 , la constante d'intégration est remplacée par une fonction de $t(x_2)$.

On utilise la même méthode de résolution que celle que nous avons utilisée dans le cas plan en annexes en multipliant l'équation (3.25) par $\frac{\partial y_0}{\partial x_1}$. Maintenant nous effectuons la première intégration. On peut noter que comme le potentiel est une fonction de deux variables et que nous avons intégré uniquement par rapport à x_1 , la constante d'intégration dépend de la variable x_2 . Nous obtenons

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\partial y_0}{\partial x_1} \right]^2 = \cosh(y_0) + c(x_2).$$

Pour déterminer la constante d'intégration fonction de x_2 , on se rappelle que loin de la particule, c'est-à-dire lorsque x_1 tend vers l'infini, le potentiel s'annule et par conséquent n'évolue plus par rapport à x_1 , et ceci quelle que soit la valeur prise par x_2 . Ceci permet de déterminer que $c(x_2) = -1$ quel que soit x_2 . Nous obtenons

$$\left[\frac{\partial y_0}{\partial x_1} \right] = -\sqrt{2 \cosh(y_0) - 2}. \quad (3.28)$$

Nous ne gardons que la solution négative des deux racines mathématiques car seule cette dernière fournit un potentiel physiquement acceptable. L'autre solution est divergente. En

utilisant la formule de trigonométrie hyperbolique $\cosh(y/2 + y/2) = 2 \cosh^2 \frac{y}{2} - 1$, nous réécrivons (3.28)

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial y_0}{\partial x_1} \right] &= -\sqrt{4 \cosh^2 \left(\frac{y_0}{2} \right) - 4} \\ &= -2 \sinh \left(\frac{y_0}{2} \right); \end{aligned}$$

soit en regroupant les différentes variables du même côté

$$\frac{1}{2} \frac{dy_0}{\sinh \left(\frac{y_0}{2} \right)} = -dx_1.$$

L'intégration nous donne une constante dépendant de x_2 puisque l'intégrale n'est intervenue que sur la variable x_1 ,

$$\ln \left[\tanh \left(\frac{y_0}{4} \right) \right] = -x_1 + g(x_2);$$

soit en prenant l'exponentielle

$$\tanh \left(\frac{y_0}{4} \right) = e^{-x_1} + t(x_2),$$

et l'on obtient après quelques calculs élémentaires

$$y_0 = 2 \ln \left(\frac{1 + t(x_2) e^{-x_1}}{1 - t(x_2) e^{-x_1}} \right).$$

Cependant la fonction $t(x_2)$ ne peut pas être déterminée uniquement par la condition limite à la surface du fait de l'introduction artificielle d'une variable supplémentaire. Dans la méthode des échelles multiples, cette nouvelle condition est obtenue par la nécessité que le terme suivant du développement du potentiel réduit y doit en tout point être plus petit que le précédent [54]. Ceci permet à la fois d'obtenir une équation pour déterminer $t(x_2)$, mais garantit aussi le fait que le développement ainsi obtenu pour le potentiel est valable en tout point, avec des fonctions de plus en plus petites.

Equations à l'ordre 1 pour déterminer $t(x_2)$ On réitère le processus; on substitue dans le terme de droite l'équation (3.22) et dans les conditions aux limites (3.23) et (3.24) y par son développement donné par le résultat (3.16), et le terme de gauche par l'équation (3.17). On obtient en ne gardant que les termes d'ordre 1

$$\frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1^2} + 2 \frac{1}{x_2} \frac{\partial y_0}{\partial x_1} + 2 \frac{\partial^2 y_0}{\partial x_1 \partial x_2} = y_1 \cosh(y_0);$$

soit encore

$$\frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1^2} - y_1 \cosh(y_0) = -2 \left(\frac{1}{x_2} \frac{\partial y_0}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 y_0}{\partial x_1 \partial x_2} \right). \quad (3.29)$$

De par la nécessité que $y_1 < y_o$ en tout point, alors y_1 doit décroître à l'infini au moins aussi vite que y_o qui se comporte à l'infini en e^{-x_1} . Il faut donc que y_1 soit en $e^{-\alpha x_1}$ avec $\alpha > 1$. Ceci n'est possible que si le terme non homogène, terme de droite de (3.29), que nous pouvons calculer ne contient pas de terme exponentiel avec $\alpha \leq 1$. Nous avons

$$\begin{aligned} \frac{1}{x_2} \frac{\partial y_0}{\partial x_1} &= \frac{1}{x_2} \frac{-4te^{-x_1}}{1 - (te^{-x_1})^2}, \\ \frac{\partial^2 y_0}{\partial x_1 \partial x_2} &= \frac{-4t'e^{-x_1}}{1 - (te^{-x_1})^2} - \frac{8t't^2 e^{-3x_1}}{(1 - (te^{-x_1})^2)^2}. \end{aligned}$$

Il faut donc que le préfacteur de e^{-x_1} soit nul $-4t' - 4\frac{t}{x_2} = 0$. Soit $t(x_2) = \frac{\tilde{t}}{x_2}$, où \tilde{t} est la constante d'intégration. On obtient alors

$$y_0 = 2 \ln \left(\frac{1 + \frac{\tilde{t}}{x_2} e^{-x_1}}{1 - \frac{\tilde{t}}{x_2} e^{-x_1}} \right). \quad (3.30)$$

Détermination de la constante \tilde{t} On utilise l'identité

$$\left. \frac{\partial y_0}{\partial x_1} \right|_{x_1=0, x_2=1} = \left. \frac{\partial y_0}{\partial x_2} \right|_{x_1=0, x_2=1}, \quad (3.31)$$

qui exprime que la dérivée en un point du potentiel ne doit pas dépendre de la variable choisie. La condition limite à la surface (3.26) peut s'exprimer uniquement en fonction de x_2 grâce aux expressions (3.30) et (3.31). On obtient

$$\begin{aligned} \tilde{t} &= -\frac{1}{p} + \sqrt{1 + \frac{1}{p^2}} \\ \text{avec } p &= \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \kappa a} \frac{Z \ell_B}{a}. \end{aligned}$$

On note que p représente le rapport du nombre de charges sur la charge effective

$$p = 2 \frac{Z}{Z^*}, \quad \text{avec } Z^* = \frac{4a}{\ell_B} (1 + \kappa a).$$

La charge totale du colloïde est donnée par $Q = Ze$, et $\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\kappa_B T}$ représente la longueur de Bjerrum. On substitue x_1 et x_2 dans (3.30) et l'on obtient

$$y_0 = 2 \ln \left(\frac{1 + \frac{\tilde{t}a}{r} e^{-\kappa(r-a)}}{1 - \frac{\tilde{t}a}{r} e^{-\kappa(r-a)}} \right). \quad (3.32)$$

On reconnaît ici dans la forme générale de ce potentiel réduit, une expression similaire au cas plan avec la forme logarithmique et la structure interne contenant l'exponentielle décroissante. Le terme variable en fonction de la distance s'identifie à une constante près au potentiel de Debye-Hückel; ceci bien entendu pour des systèmes qui ne portent pas une charge trop importante. En effet, le potentiel de Debye-Hückel n'est déterminable que pour de faibles charges colloïdales.

Détermination de y_1 On réitère la procédure utilisée pour déterminer l'expression du potentiel réduit y_0 , et l'on trouve

$$y_1 = -\frac{2\frac{\tilde{t}a}{r}e^{-\kappa(r-a)}}{1 - \left(\frac{\tilde{t}a}{r}e^{-\kappa(r-a)}\right)^2} \left(\frac{\tilde{t}^4 - 3\tilde{t}^2}{1 + \tilde{t}^2} + \frac{\tilde{t}^2 e^{-2\kappa(r-a)}}{\left(\frac{r}{a}\right)^3} \right).$$

La résolution de l'équation différentielle à l'ordre (3.29) par rapport à x_1 permet d'obtenir l'expression du potentiel à l'ordre 1 à une fonction de x_2 près, soit

$$y_1 = -\frac{2\frac{\tilde{t}a}{r}e^{-\kappa(r-a)}}{1 - \left(\frac{\tilde{t}a}{r}e^{-\kappa(r-a)}\right)^2} \left(k(x_2) + \frac{\tilde{t}^2 e^{-2\kappa(r-a)}}{\left(\frac{r}{a}\right)^3} \right).$$

Pour déterminer la fonction $k(x_2)$, nous avons besoin comme pour la résolution précédente de descendre un ordre plus bas et ceci à cause de la variable artificielle introduite. Il s'agit donc de travailler avec l'équation d'ordre 2 qui se détermine en ne gardant que les termes d'ordre 2 dans l'équation (3.22) lorsque cette dernière est développée, soit

$$\cosh(y_0) y_2 + \frac{1}{2} \sinh(y_0) y_1 = \frac{\partial^2 y_2}{\partial x_1^2} + 2\frac{1}{x_2} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} + 2\frac{\partial^2 y_1}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 y_0}{\partial x_2^2} + 2\frac{1}{x_2} \frac{\partial y_0}{\partial x_2};$$

or le terme de droite ne doit pas comme pour l'ordre 1, décroître moins vite que y_0 à l'infini. Il ne doit donc pas comporter de terme en $\exp(-x_1)$. Ceci permet de déterminer l'allure de la fonction

$$k(x_2) = k.$$

On remplace maintenant $k(x_2)$ dans l'équation de y_1 et on résout la condition aux limites pour $r = a$

$$\left(\kappa a \frac{\partial y_1}{\partial x_1} + \frac{\partial y_1}{\partial x_2} \right) \Big|_{x_1=0, x_2=1} = 0;$$

ce qui permet de définir complètement la constante

$$k = \frac{\tilde{t}^2 (-4 - 3\kappa a + (2 + \kappa a) \tilde{t}^2)}{(1 + \kappa a) (1 + \tilde{t}^2)}.$$

Nous avons donc l'expression de y_1

$$y_1 = -\frac{2\frac{\tilde{t}a}{r}e^{-\kappa(r-a)}}{1 - \left(\frac{\tilde{t}a}{r}e^{-\kappa(r-a)}\right)^2} \left(\frac{\tilde{t}^2(-4 - 3\kappa a + (2 + \kappa a)\tilde{t}^2)}{(1 + \kappa a)(1 + \tilde{t}^2)} \frac{r}{a} + \frac{\tilde{t}^2 e^{-2\kappa(r-a)}}{\left(\frac{r}{a}\right)^3} \right). \quad (3.33)$$

Si on approxime cette expression à l'ordre 1 pour $\kappa a \gg 1$, on retrouve l'équation de Shkel et al. [35].

3.4.3 Cas limites des colloïdes très ou peu chargés

Cas des colloïdes peu chargés $p = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\kappa a} \frac{Z\ell_B}{a} \ll 1$

Ce cas correspond aussi à $Z \ll Z^*$, avec $Z^* = \frac{4a}{\ell_B} (1 + \kappa a)$. On effectue un développement limité de y_0 en remarquant que $\tilde{t} \simeq \frac{p}{2}$. Alors le terme $\xi = \frac{\tilde{t}a}{r} e^{-\kappa(r-a)}$ est toujours petit devant 1. Dans ces conditions, nous pouvons écrire $y_0 = 4 \left(\xi + \frac{\xi^3}{3} + o(\xi^4) \right)$, soit en se contentant du terme d'ordre le plus important

$$y_0 = 4 \frac{p a}{2 r} e^{-\kappa(r-a)} = \frac{Z\ell_B}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r}.$$

Alors le potentiel s'écrit pour l'ordre 0

$$\Psi_0 = \frac{k_B T y_0}{e} = \frac{k_B T}{e} \frac{Z\ell_B}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r}. \quad (3.34)$$

On remarque que l'équation (3.34) est le potentiel déterminé par Debye-Hückel.

Cas des colloïdes très chargés $p = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\kappa a} \frac{Z\ell_B}{a} \gg 1$

Ce cas correspond aussi à $Z \gg Z^*$.

Développement loin de la surface du colloïde

Potentiel à l'ordre 0 On repart de l'équation générale du potentiel réduit (3.32). Lorsque le domaine d'étude est loin du colloïde, nous avons $\tilde{t} \simeq 1$. Par conséquent, le terme $\xi = \frac{\tilde{t}a}{r} e^{-\kappa(r-a)}$ n'est petit devant 1 que lorsque r est grand, donc le développement limité ne sera valable que loin du colloïde, soit

$$y_0 = 4 \frac{a}{r} e^{-\kappa(r-a)};$$

ce qui donne pour le potentiel

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{e} 4 \frac{a}{r} e^{-\kappa(r-a)}. \quad (3.35)$$

En dehors du voisinage du colloïde où $e\Psi$ est supérieur à l'énergie d'agitation thermique, le potentiel peut de nouveau être donné par (3.34) à condition de remplacer Z par Z^* (charge effective ou renormalisée). Il s'agit une nouvelle fois d'un potentiel de type Debye-Hückel

$$\Psi_0 = \frac{k_B T}{e} \frac{Z^* \ell_B}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r}.$$

On identifie alors la valeur de la charge effective

$$Z^* = \frac{4a}{\ell_B} (1 + \kappa a).$$

Potentiel à l'ordre 1 Dans le but d'observer la correction introduite par le terme d'ordre 1 dans l'expression de la charge effective, on effectue le calcul du développement de y_1 , soit

$$y_1 = \frac{-2\xi}{1 - \xi^2} \left(-1 + \frac{\xi^2}{\left(\frac{r}{a}\right)} \right),$$

ce qui donne à l'ordre le plus important

$$y_1 \simeq 2\xi + o(\xi^2).$$

L'expression du potentiel qui s'écrit

$$y = y_0 + \frac{1}{\kappa a} y_1 + o\left(\left(\frac{1}{\kappa a}\right)^2\right),$$

devient avec les approximations

$$y \simeq 4\xi + \frac{2\xi}{\kappa a} + o\left(\left(\frac{1}{\kappa a}\right)^2\right).$$

Cette correction du potentiel permet de retrouver la valeur de Z^* donnée par Aubouy et al.[56]

$$Z^* = \frac{4a}{\ell_B} \left(\frac{3}{2} + \kappa a \right) + o\left(\frac{1}{\kappa a}\right).$$

Les développements sont normalement valables pour κa grand, cependant, d'après [56], les résultats sont excellents pour $\kappa a \gtrsim 5$ mais restent convenables jusqu'à $\kappa a \sim 1$.

Développement du potentiel au voisinage de la surface du colloïde Pour un colloïde fortement chargé, $\tilde{t} \simeq 1$, par conséquent, aucune simplification évidente n'apparaît avec le terme $\xi = \frac{\tilde{t}a}{r} e^{-\kappa(r-a)}$ car le logarithme ne peut pas être développé dans la mesure où ξ n'est pas petit devant 1. On développe simplement l'exponentielle car on se place près de la surface

$$e^{-\kappa(r-a)} = 1 - \kappa(r-a).$$

On obtient alors pour le numérateur à l'intérieur du logarithme

$$1 + \xi = \frac{1}{r} [r (1 - \kappa a \tilde{t}) + a \tilde{t} (1 + \kappa a)].$$

On pose $\ell_{gc} = \frac{1}{2\pi\sigma\ell_B}$ la longueur de Gouy-Chapman avec σ , la densité surfacique de charge à la surface du colloïde, et l'équation devient

$$1 + \xi = \frac{1}{r} (1 - \kappa a \tilde{t}) \left(r - a - \frac{2}{\kappa} + \ell_{gc} \right).$$

On effectue le même type de calcul pour le numérateur et l'expression du potentiel devient

$$y_0 = 2 \ln \left[\frac{(1 - \kappa a \tilde{t}) (r - a - \frac{2}{\kappa} + \ell_{gc})}{(1 + \kappa a \tilde{t}) (r - a + \ell_{gc})} \right].$$

Nous avons $\tilde{t} = 1 - \frac{1}{p} \simeq 1 - \kappa \ell_{gc}$ dans le cas où $\kappa a \gg 1$. Or comme \tilde{t} est proche de 1, ceci signifie que $\kappa \ell_{gc} \ll 1$, soit

$$y_0 = 2 \ln \left[\frac{2}{\kappa (r - a + \ell_{gc})} - 1 \right].$$

On note que, tant que la distance à la surface du colloïde est faible par rapport à la longueur de Gouy-Chapman, le potentiel reste constant, puis il diminuera lorsque cette dernière deviendra de plus en plus importante.

Chapitre 4

Résultats et comparaisons avec l'expérience

Nous allons dans ce chapitre évaluer le paramètre d'anisotropie γ , en tenant compte uniquement des effets de charges, c'est-à-dire du tenseur de Maxwell. Nous déterminons ensuite la force de Marangoni puis le coefficient de thermodiffusion D_T ainsi que le coefficient Soret S_T .

4.1 Paramètre d'anisotropie

Nous rappelons que nous sommes dans le cas où la longueur de Debye λ est très petite devant le rayon a de la particule, il est alors possible de modéliser la couche d'ions par une couche plane, d'axe normal z . Nous avons à déterminer la forme du paramètre d'anisotropie (2.8) $\gamma = \int_0^\infty (\mathcal{T}_\perp - \mathcal{T}_\parallel) dz$, dans le cas où nous ne prenons en compte que les effets de charges. Le tenseur de Maxwell est donné par les composantes du champ électrique. Ce champ découle du potentiel par la formule $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Psi$. Les diverses composantes du tenseur s'écrivent

$$\mathcal{T}_{ij} = \varepsilon \left(E_i E_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} \vec{E}^2 \right).$$

Comme le champ électrique dans le cas d'une particule sphérique est normal à la surface de cette dernière, il n'y a pas de composante hors diagonale pour ce tenseur. Selon la direction normale à la surface, seule direction selon laquelle il existe un champ, nous obtenons

$$\mathcal{T}_\perp = \frac{\varepsilon}{2} \vec{E}^2. \quad (4.1)$$

Selon les deux directions parallèles à la surface, le champ est nul ; par conséquent, le tenseur s'écrit dans ces directions

$$\mathcal{T}_{\parallel} = -\frac{\varepsilon}{2} \vec{E}^2. \quad (4.2)$$

D'après (4.1) et (4.2), il est possible de montrer que $\mathcal{T}_{\perp} = \frac{\varepsilon}{2} \vec{E}^2 = -\mathcal{T}_{\parallel}$, ainsi, le paramètre d'anisotropie s'écrit

$$\gamma = \varepsilon \int_0^{\infty} \vec{E}^2 dz.$$

Comme nous savons que le champ électrique est non nul seulement près de la surface, la composante z s'identifie alors avec r . Le paramètre d'anisotropie s'écrit alors

$$\gamma = \varepsilon \int_0^{\infty} \vec{\nabla} \Psi^2 dr. \quad (4.3)$$

En remplaçant le potentiel par le potentiel à l'ordre zéro, nous avons $\Psi \simeq \Psi_0 = \frac{k_B T y_0}{e}$.

L'équation devient alors

$$= \varepsilon \left(\frac{k_B T}{e} \right)^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial y_0}{\partial r} \right)^2 dr. \quad (4.4)$$

Le gradient prend la forme $\frac{\partial y_0}{\partial r}$ puisque le potentiel réduit ne varie qu'avec le rayon. On effectue le changement de variable $z' = \kappa(r - a)$, avec z' sans dimension. Nous avons donc $dz' = \kappa dr$ et $r = z'/\kappa + a$. Par conséquent les modifications suivantes apparaissent dans l'expression du calcul de l'énergie électrostatique

$$dr = dz'/\kappa$$

et

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{\partial y}{\partial z'} \frac{\partial z'}{\partial r} = \frac{\partial y}{\partial z} \kappa.$$

L'équation (4.3) s'écrit alors

$$\gamma = \varepsilon \left(\frac{k_B T}{e} \right)^2 \kappa \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial y_0}{\partial z} \right)^2 dz'. \quad (4.5)$$

On pose

$$I(\epsilon) = \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial y_0}{\partial z} \right)^2 dz'. \quad (4.6)$$

Pour intégrer cette expression, nous effectuons un développement du potentiel réduit y_0 en puissance de $1/\kappa a$. On rappelle l'expression du potentiel réduit (3.32) $y_0 = 2 \ln \left(\frac{1+g}{1-g} \right)$ avec $g = \frac{\tilde{t}a}{r} e^{-\kappa(r-a)}$. L'expression de g peut aussi s'écrire avec z'

$$g = \frac{\tilde{t}}{1 + \epsilon z'} e^{-z'} \quad \text{et } \epsilon = \frac{1}{\kappa a}.$$

On développe à l'ordre 1 la fonction g en fonction du paramètre ϵ et l'on obtient

$$g = \tilde{t}(1 - \epsilon z') e^{-z'}.$$

Le potentiel réduit s'écrit alors

$$\begin{aligned} y_0 &= 2 \ln \left(\frac{1 + \tilde{t}e^{-z'} - \epsilon z' e^{-z'}}{1 - \tilde{t}e^{-z'} + \epsilon z' e^{-z'}} \right) \\ &\sim 2 \ln \left(\frac{1 + \tilde{t}e^{-z'}}{1 - \tilde{t}e^{-z'}} \right) + O(\epsilon). \end{aligned}$$

On obtient pour la dérivée

$$\begin{aligned} \frac{dy_0}{dz'} &= \frac{-2\tilde{t}e^{-z'}}{1 + \tilde{t}e^{-z'}} - \frac{2\tilde{t}e^{-z'}}{1 - \tilde{t}e^{-z'}} + O(\epsilon) \\ &= \frac{-4\tilde{t}e^{-z'}}{1 - \tilde{t}^2 e^{-2z'}} + O(\epsilon). \end{aligned}$$

Par conséquent, l'intégrale $I(\epsilon)$ (4.6) s'écrit alors à l'ordre zéro

$$\begin{aligned} I(\epsilon) &= \int_0^\infty \left(\frac{-4\tilde{t}e^{-z'}}{1 - \tilde{t}^2 e^{-2z'}} \right)^2 dz \\ &= \frac{8}{\tilde{t}^{-2} - 1}. \end{aligned}$$

Comme $\tilde{t} = -\frac{1}{p} + \sqrt{1 + \frac{1}{p^2}}$, il est possible d'écrire

$$I(\epsilon) = 4 \left(\sqrt{p^2 + 1} - 1 \right) + O(\epsilon). \quad (4.7)$$

On reprend l'équation (4.5) avec la solution de la partie intégrale (4.7), dans laquelle on remplace $p = 2Z/Z^*$ et en faisant apparaître la longueur de Bjerrum $\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}$, et la charge effective $Z^* = \frac{4a}{\ell_B} (1 + \kappa a)$. Ainsi, l'équation (4.5) avec $\kappa a \gg 1$ s'écrit à l'ordre 0 en $1/\kappa a$

$$\gamma = \frac{k_B T}{4\pi a^2} \left(\sqrt{4Z^2 + Z^{*2}} - Z^* \right). \quad (4.8)$$

Il est possible de reformuler l'équation (4.8) en utilisant la densité de nombre de charges $\sigma = Z/(4\pi a^2)$ et $\sigma^* = Z^*/(4\pi a^2)$, soit

$$\gamma = k_B T \left(\sqrt{4\sigma^2 + \sigma^{*2}} - \sigma^* \right). \quad (4.9)$$

La densité de nombre de charges de la particule σ est indépendante de la température, alors que la densité effective σ^* dépend par définition de la charge effective $Z^* = \frac{4a}{\ell_B} (1 + \kappa a)$, donc de la température. En effet, la longueur de Bjerrum et la longueur de Debye sont des fonctions de la température. Néanmoins, si la température T varie peu à l'interface entre le colloïde et le milieu, alors les grandeurs σ^* et γ définissent des grandeurs locales bien déterminées.

Dans le cas de colloïdes faiblement chargés, on trouve

$$\gamma = 2k_B T \sigma^2 / \sigma^* \quad \sigma \ll \sigma^*; \quad (4.10)$$

alors que dans le cas de colloïdes fortement chargés, l'expression devient

$$\gamma = 2k_B T \sigma \quad \sigma \gg \sigma^*. \quad (4.11)$$

4.2 Force de Marangoni

La force de surface due à la température vient de la contrainte introduite par la double couche chargée autour du colloïde, c'est-à-dire de l'anisotropie du tenseur des contraintes, qui engendre une force dans une direction privilégiée [61, 62].

Le paramètre d'anisotropie a été calculé précédemment (4.8) et (4.9). La force de Marangoni due à l'effet thermique est proportionnelle à la dérivée du paramètre d'anisotropie par rapport à la température γ_T [51, 50]. La densité de charge effective $\sigma^* = \frac{Z^*}{4\pi a^2}$ peut être réécrite au premier ordre dans la limite de $\kappa a \gg 1$ avec $Z^* = \frac{4a}{\ell_B} (1 + \kappa a)$ par

$$\sigma^* = \frac{\kappa}{\pi \ell_B}. \quad (4.12)$$

La dépendance en température apparaît donc par l'intermédiaire de l'inverse de la longueur de Debye $\kappa \sim 1/\sqrt{\varepsilon T}$ et la longueur de Bjerrum $\ell_B \sim 1/(\varepsilon T)$. La constante diélectrique dépend elle aussi de la température. On pose $\alpha = -d \ln \varepsilon / d \ln T$, la valeur de la dérivée logarithmique de la constante diélectrique. Dans le cas de l'eau, on a $\alpha = 1, 4$.

Le calcul de la dérivée de la charge effective par rapport à la température donne

$$\frac{d\sigma^*}{dT} = \left(\frac{1}{\pi \ell_B} \right) \frac{\kappa}{T} \left[\frac{d \ln \kappa}{d \ln T} + \frac{d \ln \kappa}{d \ln \varepsilon} \frac{d \ln \varepsilon}{d \ln T} \right] + \frac{\kappa}{\pi} \left(-\frac{1}{\ell_B^2} \right) \frac{\ell_B}{T} \left[\frac{d \ln \ell_B}{d \ln T} + \frac{d \ln \ell_B}{d \ln \varepsilon} \frac{d \ln \varepsilon}{d \ln T} \right],$$

soit

$$\frac{d\sigma^*}{dT} = \frac{\sigma^*}{2T} (1 - \alpha).$$

Nous pouvons donc dériver la formule du paramètre d'anisotropie par rapport à la température (4.9) et nous obtenons

$$\gamma_T = \frac{\gamma}{2T} \left(2 - \frac{\sigma^*}{\sqrt{4\sigma^2 + \sigma^{*2}}} (1 - \alpha) \right). \quad (4.13)$$

La formule de la densité surfacique de charge (4.12) établie dans le cadre de $\kappa a \gg 1$ indique qu'elle est indépendante du rayon a du colloïde. En conséquence de quoi, le paramètre d'anisotropie et sa dérivée par rapport à la température sont aussi indépendants de la taille de la particule. Le coefficient de transport C de la formule (2.24) varie alors de manière linéaire avec la taille de la particule $C \sim a$. On remarquera aussi que la dérivée du paramètre d'anisotropie par rapport à la température demeure toujours positive. Nous avons donc toujours un coefficient $C > 0$: il vient renforcer l'effet de thermodiffusion en direction des zones froides.

Cas des faibles charges surfaciques $\sigma \ll \sigma^*$

Dans le cas de particules portant une charge surfacique faible, on détermine la dérivée de l'énergie surfacique par rapport à la température en utilisant (4.13) ou en dérivant la formule (4.10), soit

$$\gamma_T = (1 + \alpha) k_B \frac{\sigma^2}{\sigma^*}.$$

On peut réécrire cette expression en remplaçant $\sigma^* = \frac{\kappa}{\pi \ell_B}$ et $\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}$, ainsi

$$\gamma_T = \frac{1}{T} \frac{\sigma^2 e^2}{4\epsilon\kappa} (1 + \alpha). \quad (4.14)$$

Nous trouvons un paramètre d'anisotropie quadratique avec la densité de nombre de charges, comme prévue dans le cadre de la théorie de Debye Hückel. En remplaçant γ_T par son équation (4.14), le coefficient de transport C (2.24) devient alors

$$C = \frac{\xi e^2}{12\eta\epsilon T} \frac{1}{\kappa} \sigma^2 a (1 + \alpha). \quad (4.15)$$

Ce coefficient est proportionnel à la longueur de Debye et à la taille de la particule, et varie de manière quadratique avec la charge surfacique.

Cas des fortes charges surfaciques $\sigma \gg \sigma^*$

Dans ce cas, si l'on effectue le même genre de calcul que précédemment, on obtient pour la dérivée du paramètre d'anisotropie

$$\gamma_T = 2k_B\sigma.$$

Dans ces conditions, le coefficient de transport C devient

$$C = \frac{2\xi a}{3\eta}k_B\sigma. \quad (4.16)$$

On note que cette fois, le coefficient de transport devient, dans la limite des fortes charges, proportionnel à la charge surfacique. Il est aussi, dans cette limite, indépendant de la longueur de Debye.

4.3 Coefficient D_T

Le coefficient D_T , lié à la diffusion d'origine thermique des particules que nous avons déterminé s'écrit

$$D_T = \mu k_B (1 + Bn + TnB_T + \dots) + C$$

(rappel de la formule(2.28)). Ses composantes sont connues d'après les résultats (2.24) et (4.13). On rappelle que ce coefficient est composé de deux termes : le premier élément correspond à la partie diffusive $\mu k_B (1 + Bn + TnB_T + \dots)$ due au caractère stationnaire et non uniforme de la température, qui provoque une variation de pression. Le second terme matérialisé par C provient de la force de Marangoni et trouve son origine dans l'anisotropie de la contrainte sur l'ensemble de la surface du colloïde sous l'effet de la température. Pour connaître le signe du coefficient de diffusion thermique, c'est-à-dire le sens du courant, il faut alors évaluer l'importance relative de ces deux contributions. Dans ce but, nous effectuons le rapport des deux termes en négligeant pour l'instant les corrections apportées à μk_B . Nous utilisons pour C son expression déterminée en (2.24) et l'on obtient

$$\frac{C}{\mu k_B} = \frac{a\xi}{3\eta\mu k_B}\gamma_T. \quad (4.17)$$

On utilise la définition de la mobilité d'une particule qui vaut $\mu = 1/(6\pi\eta a)$, ainsi

$$\frac{C}{\mu k_B} = \xi \frac{2\pi a^2}{k_B}\gamma_T. \quad (4.18)$$

D'après le chapitre traitant de la partie hydrodynamique, il est possible de supposer que le paramètre γ est étroitement lié à l'énergie de surface de la zone séparant le fluide et le

solide. Nous procédons ainsi de manière à utiliser des ordres de grandeur connus comme la tension de surface. Elle est pour la plupart des systèmes de la forme $\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_0)$, avec $\gamma_0 \sim 100$ mN/m et $T_0 \sim 10^4$ K, alors que le coefficient $\xi \sim 1$ pour la plupart des suspensions colloïdales. Avec ces ordres de grandeur, le rapport $C/\mu k_B$ pour des particules nanométriques est de l'ordre de la dizaine. Dans le cas de particules micrométriques, ce rapport augmente d'un rapport 10^6 , ce qui nous amène à la conclusion que pour des particules d'une taille supérieure au nanomètre, le courant de diffusion thermique provient presque exclusivement de la force de Marangoni. Ainsi, dans le cas d'une micelle de 3 nm, on obtient une valeur du rapport $C/\mu k_B$ de l'ordre de la soixantaine. Par conséquent, il est raisonnable de négliger la partie diffusive du coefficient D_T , par rapport au terme provenant de la force de Marangoni.

Nous allons tenter de formuler ici une approche plus intuitive. D'après le résultat (2.24), nous pouvons réécrire le coefficient C en faisant apparaître la mobilité. Nous avons alors $C = \mu 2\pi a \xi \gamma_T$. Si nous voulons schématiser grossièrement les choses, en matière molle, la dérivée d'une énergie par rapport à la température est du même ordre de grandeur que le rapport de l'énergie avec la température $\gamma_T \sim \gamma/T$. En conséquence de quoi, la comparaison entre les deux termes du coefficient D_T (2.28) revient à comparer k_B et $2\pi a^2 \gamma_T$, et peut se faire en comparant les énergies $k_B T$ et $2\pi a^2 \gamma$. On peut associer au terme diffusif l'énergie thermique $k_B T$, et au terme phorétique l'énergie $2\pi a^2 \gamma$. Comparer les deux termes de D_T revient donc à exprimer $2\pi a^2 \gamma$ en unités de $k_B T$. Le terme phorétique C s'apparente à l'énergie de la surface, donc l'énergie apportée par les charges élémentaires ou surfactants qui se trouvent à la surface. Si l'on considère que chaque élément de surface apporte une énergie de l'ordre de $k_B T$ et qu'il y a environ un objet/nm², alors ce second terme pour une micelle de 3 nm de rayon est donc environ soixante fois plus important que le terme diffusif. On retrouve ainsi le même ordre de grandeur que précédemment.

Nous avons vu que C est beaucoup plus grand que le terme diffusif dès lors que la taille de la particule excède le nanomètre. En conséquence de quoi, D_T peut s'approximer par

$$D_T = C. \quad (4.19)$$

Il est maintenant possible d'exprimer ce coefficient de thermodiffusion dans la limite des fortes et faibles charges. Lorsque la charge portée par le colloïde est très inférieure à la charge surfacique effective ($\sigma \ll \sigma^*$), D_T s'écrit alors en utilisant les références (4.15) et (4.19)

$$D_T = k_B \frac{\pi \xi \ell_B \sigma^2 a}{3\eta \kappa} (1 + \alpha), \quad \sigma \ll \sigma^*. \quad (4.20)$$

On note que le coefficient D_T évolue de manière linéaire avec le rayon de la particule et la longueur de Debye ($\lambda = \kappa^{-1}$), et quadratiquement avec la charge surfacique.

Remarque : nous allons vérifier l'ordre de grandeur de la taille à partir de laquelle il est possible de négliger le terme diffusif devant la contribution de la force de Marangoni pour une particule chargée. Pour cela, nous allons réécrire le coefficient C dans le cas de faibles charges avec l'équation (4.20) qui est aussi celle de C , en remplaçant la viscosité η par la mobilité $\mu = 1/(6\pi\eta a)$. Ainsi, le coefficient de thermodiffusion s'écrit $D_T = \mu k(1 + 2\pi^2 \xi \ell_B \sigma^2 a^2 \lambda (1 + \alpha))$ si nous ne prenons pas en compte les corrections du terme diffusif, donc le coefficient du viriel B . Avec les valeurs typiques pour la densité de nombre de charges $\sigma = 4500 / \mu\text{m}^2$, la conductivité thermique du solvant (l'eau) $\xi_s = 0,6$ et du polystyrène $\xi_p = 0,03$, la viscosité de l'eau $\eta = 10^{-3}$ Pa.s, la dérivée logarithmique de la permittivité avec la température $\alpha = 1,4$, la longueur de Bjerrum $\ell_B = 7 \text{ \AA}$, et une longueur de Debye $\lambda = 10$ nm, on évalue que le terme diffusif représenté par le 1 est inférieur au terme correspondant à la force de Marangoni si le rayon de la particule est plus grand que la dizaine de nanomètres. Cependant, pour des micelles de 3 nm de rayon, il y a environ 40 charges, soit une densité de nombre de charges σ deux ordres de grandeur plus importantes que notre application. Il suffit par conséquent d'avoir des micelles plus grandes que 0,1 nm de rayon pour pouvoir réduire le coefficient de thermodiffusion D_T à C .

Dans l'autre limite, c'est-à-dire lorsque la charge du colloïde dépasse la valeur fixée par la charge effective ($\sigma \gg \sigma^*$), alors le coefficient de thermodiffusion D_T correspond à l'expression de C de l'équation (4.16),

$$D_T = \frac{2\xi a}{3\eta} k_B \sigma, \quad \sigma \gg \sigma^*, \quad (4.21)$$

et évolue aussi de manière linéaire avec le rayon du colloïde. On note cependant deux différences ; premièrement, le coefficient de diffusion thermique est devenu indépendant de la longueur de Debye. Quelle que soit la salinité de la solution, le coefficient de diffusion thermique demeure le même. Enfin, D_T ne varie plus de manière quadratique avec la charge mais de manière linéaire.

Nous allons maintenant confronter les résultats de notre modèle aux mesures expérimentales.

Dépendance avec la taille. Les mesures effectuées par Duhr et Braun sur des particules colloïdales de polystyrène de taille supérieure à 20 nm avec une longueur de Debye

$\lambda = 9,6 \text{ nm}$ [26] rentrent tout à fait dans le cadre de l'approximation $D_T = C$. Nous rappelons que les conditions nécessaires sont un rayon supérieur au nanomètre et un produit $\kappa a > 1$. Leurs mesures confirment la dépendance linéaire avec le rayon a de la particule comme le montre la figure 4.1, et correspondent tout à fait avec le tracé de notre formule (4.20). Nous avons utilisé les données expérimentales pour évaluer la formule du coefficient Soret, à savoir : la longueur de Debye $\lambda = 9,6 \text{ nm}$, la conductivité thermique du solvant (l'eau) $\xi_s = 0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et du polystyrène $\xi_p = 0,03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, la viscosité de l'eau $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$, la dérivée logarithmique de la permittivité avec la température $\alpha = 1,4$. De nombreuses incertitudes pèsent sur les divers paramètres et notamment la densité de charge surfacique qui est alors un paramètre de réglage, ce qui rend les déterminations expérimentales délicates. Nous avons choisi pour la densité de nombre de charges $\sigma = 5000 / \mu\text{m}^2$, donc une charge élémentaire sur une aire de 200 nm^2 .

On note que quel que soit le cas considéré, les effets de charges qui sont pour nos particules prépondérants sur le phénomène de diffusion engendrent un coefficient D_T positif. Ainsi, les effets de charges favorisent le flux de particules vers les zones froides et ne sont pas en mesure pour l'instant de justifier les migrations vers les zones chaudes, ce qui peut être observé pour certaines particules chargées, comme l'ADN en solution [27].

4.4 Coefficient Soret

Le coefficient de Soret (1.3) représente une mesure pratique de la variation de la densité de colloïdes, induite dans l'état stationnaire par une température non uniforme ; ceci est rappelé par la formule (1.5). Ainsi, le coefficient Soret représente le rapport du coefficient de diffusion thermique D_T et du coefficient de diffusion D dû à la densité.

Dans le cas d'une solution colloïdale idéale (avec des particules ponctuelles), nous pouvons déterminer les coefficients D et D_T d'après les expressions que nous avons obtenues en (2.27) et (2.28). Dans ces conditions, le coefficient B du développement du viriel disparaît (il n'y a plus de volume exclu) et le coefficient C est nul aussi $C = 0$ car les particules sont ponctuelles. Par conséquent nous avons $D_T = \mu k_B$ et $D = \mu k_B T$. Nous retrouvons alors la formule $S_T = 1/T$ qui caractérise une solution colloïdale idéale de particules ponctuelles. On note au passage qu'il s'agit de la valeur du coefficient Soret d'un gaz parfait.

Nous allons maintenant étudier le coefficient Soret dans le cas d'une solution diluée de colloïdes chargés en étudiant les diverses dépendances qui peuvent exister. Dans un deuxième paragraphe, nous étudierons l'influence de la densité de particules sur l'évolution

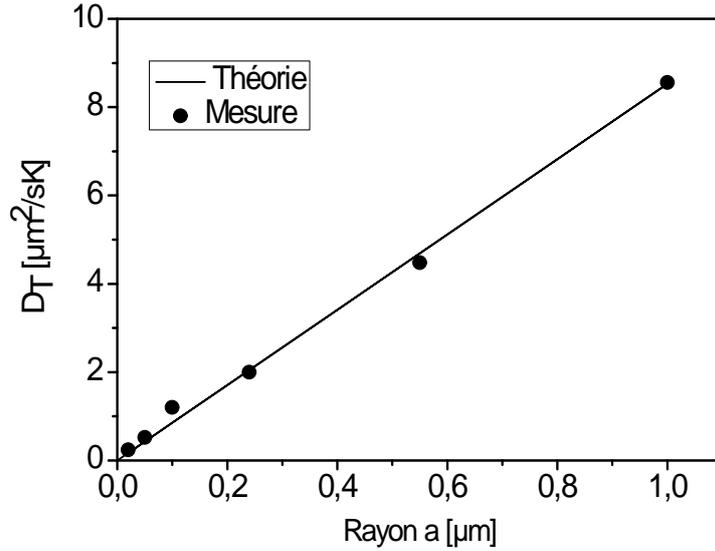


FIG. 4.1 – Coefficient de diffusion thermique en fonction de la température pour des grains de polystyrène modifiés par des carboxyles. La droite est tracée avec la formule (4.20) pour les valeurs suivantes : la longueur de Debye $\lambda = 9.6$ nm, la densité de nombre de charges $\sigma = 5000 / \mu\text{m}^2$, la conductivité thermique du solvant (l'eau) $\xi_s = 0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et du polystyrène $\xi_p = 0,03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, la viscosité de l'eau $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$, la dérivée logarithmique de la permittivité avec la température $\alpha = 1,4$. On note que l'inégalité $\kappa a > 1$ est satisfaite pour des grains de taille supérieure à la dizaine de nanomètres, donc pratiquement pour toutes les mesures présentées ici. Les mesures proviennent des résultats expérimentaux de [26].

du coefficient Soret.

4.4.1 Cas des systèmes dilués

Nous allons considérer de manière séparée les effets d'interactions entre les particules et le solvant, et les interactions entre particules. Commençons par le cas très simplifié d'une suspension colloïdale diluée, ainsi les particules n'interagissent pas entre elles. Dans ces conditions, les coefficients du développement du viriel sont nuls, et nous pouvons écrire $Bn = 0$, soit $D = \mu k_B T$.

De manière plus détaillée, nous allons développer les conditions nécessaires pour pouvoir écrire $D = \mu k_B T$. Pour que l'approximation de D soit correcte, il est indispensable

que le terme Bn dans le développement du viriel soit une correction, donc que la densité de particules ne soit pas trop importante. Les termes suivants sont alors des corrections d'ordre inférieur, ce qui permet de les négliger. Il faut donc avoir $Bn \ll 1$. Nous détaillons plus loin l'expression du second coefficient du viriel (représentant le volume exclu) donné par l'équation (4.27) qui donne $B = 2\frac{\pi}{3}r_0^3$, avec le rayon r_o de la particule fictive dans laquelle les autres ions ne peuvent pénétrer. L'inégalité devient alors

$$2\frac{\pi}{3}r_0^3n \ll 1, \quad (4.22)$$

ou encore

$$r_0^3n \ll 1.$$

Soit d la distance moyenne entre particules, comme elles occupent tout le volume, celui-ci est égal à N fois le volume occupé par un colloïde et ses ions, c'est-à-dire $N4\frac{\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3 = V$, avec le nombre de particules N et le volume de la solution V . Ceci donne pour la densité de colloïdes

$$n = N/V = 6d^{-3}/\pi.$$

Nous en déduisons la condition pour satisfaire l'inégalité (4.22),

$$r_o \ll d.$$

Ainsi, pour être dans le cas d'un système dilué, il est nécessaire que la distance entre particules soit beaucoup plus grande que le rayon r_o de la particule fictive dans laquelle les autres ions ne peuvent pénétrer. Ceci donne donc indirectement une relation sur la densité de colloïdes.

Il existe une autre condition sur la densité de particules qui est donnée directement par l'écriture de l'équation de Poisson-Boltzmann. Pour écrire sans erreur le point de départ de nos calculs, il faut en effet avoir dans l'équation précédemment citée un sinus hyperbolique et non pas une simple exponentielle. Pour obtenir ce résultat, nous nous sommes placés dans le cas où la densité d'ions libérés dans la solution est négligeable devant la salinité de la solution de densité n_0 . De ce fait, si la densité de colloïdes de charge Ze est n , il y a donc nZ ions relâchés dans la solution. Par conséquent, nous obtenons la condition

$$nZ \ll n_0.$$

Ainsi, lorsque la densité vérifie les conditions présentées ci-dessus, nous pouvons considérer que nous sommes dans un régime dilué. On peut alors écrire

$$D = \mu k_B T. \quad (4.23)$$

De plus, nous avons montré dans le cadre de l'équation (4.18) que pour des particules de quelques nanomètres, le coefficient C induit par les forces de Marangoni est en général plus grand que le terme diffusif μk_B , soit $D_T = C$. Le coefficient Soret s'écrit donc dans le cas de systèmes dilués

$$S_T^0 = \frac{C}{\mu k_B T}.$$

Nous avons vu précédemment que le coefficient C prend des valeurs différentes suivant la valeur de la charge surfacique portée par le colloïde, nous allons donc différencier les deux cas.

Cas des faibles charges

En utilisant la relation (4.15), le coefficient Soret s'écrit dans le cas de faibles charges

$$S_T^0 = \frac{a\xi\gamma_T}{T3\eta\mu k_B}.$$

Or la viscosité du solvant et la mobilité des particules sont liées : $\mu = 1/(6\pi\eta a)$. Par conséquent, il est possible de réécrire le coefficient Soret

$$S_T^0 = \frac{2\pi\xi\gamma_T}{Tk_B} a^2.$$

Si nous utilisons l'expression de la dérivée du paramètre d'anisotropie par rapport à la température (4.14), nous avons

$$S_T^0 = \frac{\pi\xi}{T^2 k_B} a^2 \frac{\sigma^2 e^2}{2\varepsilon\kappa} (1 + \alpha). \quad (4.24)$$

Dans ces conditions, il apparaît que le coefficient Soret varie de manière quadratique avec le rayon de la particule et la densité de nombre de charges, et est proportionnel à la longueur de Debye $\lambda = \kappa^{-1}$.

Remarque : on voit que la charge portée par les colloïdes apporte une contribution positive au coefficient Soret. Elle favorise par conséquent un déplacement en direction des zones froides.

Nous allons maintenant vérifier les tendances de variation annoncées par notre formulation en considérant des résultats expérimentaux.

Dépendance en taille La dépendance quadratique du coefficient Soret avec la taille de la particule est vérifiée expérimentalement par Duhr et Braun [26, 27]. Les données concernant la mesure du coefficient Soret proviennent de la même expérience que celle qui a permis de tracer la dépendance de D_T avec le rayon (figure 4.1). Elles sont représentées sur la figure 4.2.

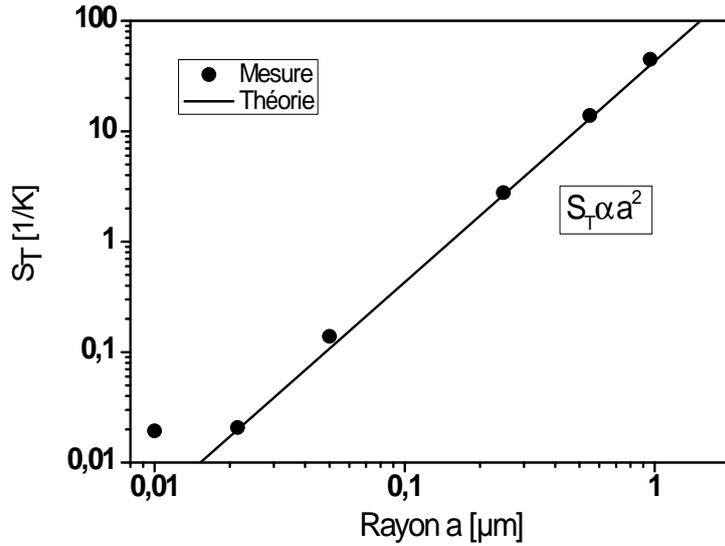


FIG. 4.2 – Coefficient Soret en fonction du rayon de grains de polystyrène modifiés par des carboxyles. Le tracé du coefficient Soret (4.24) correspond parfaitement aux données expérimentales, et vient donc confirmer la dépendance quadratique du coefficient Soret avec le rayon des particules. Nous avons utilisé une longueur d'écrantage de Debye $\lambda = 9,6$ nm, et nous avons choisi comme valeur de la densité de nombre de charges $\sigma = 5200 / \mu\text{m}^2$, considérée comme constante quelle que soit la taille des grains. La taille des grains varie de 10 nm à 1 μm . Nous sommes donc pour des rayons de grain de 10 nm ($\kappa a \sim 1$) dans le cas limite de notre formule du coefficient Soret établie pour $\kappa a > 1$, il s'agit ici du point à l'écart de la droite. Les données proviennent de la référence [27].

Comme nous l'avons exprimé lors de l'évaluation du coefficient de thermodiffusion D_T , les mesures sont délicates. Nous utilisons pour l'évaluation de nos résultats les valeurs expérimentales de la référence [27]. Les mesures du coefficient Soret sont effectuées sur des grains de polystyrène. Les données de l'article sont : la conductivité thermique du solvant (l'eau) $\xi_s = 0,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et du polystyrène $\xi_p = 0,03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, la viscosité de l'eau $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$, la dérivée logarithmique de la permittivité avec la température $\alpha = 1,4$, la salinité qui donne une longueur de Debye $\kappa^{-1} = 9,6$ nm, et enfin la température ambiante $T = 298 \text{ K}$. Nous choisissons comme densité de nombre de charges $\sigma = 5200 / \mu\text{m}^2$, il s'agit en effet du paramètre le plus délicat à mesurer. La valeur typique des données de densité de nombre de charges est $\sigma = 4500 / \mu\text{m}^2 \pm 2000$, qui constitue en fait le paramètre ajustable du coefficient Soret. Nous déterminons pour une particule de diamètre 1 μm un

coefficient Soret de $10,3 \text{ K}^{-1}$ qui correspond à la valeur expérimentale qui vaut environ 10 K^{-1} , comme on peut le relever sur la figure 4.2. Nous avons ainsi vérifié la concordance avec tous les points de la figure 4.2 sauf le premier, pour lequel $\kappa a = 1$ et qui ne correspond plus au domaine de validité de la formule. Notre expression du coefficient Soret coïncide donc parfaitement avec les résultats expérimentaux pour $\kappa a > 1$.

Dépendance en longueur de Debye La longueur de Debye $\lambda = \kappa^{-1}$ dépend étroitement de la salinité de la solution. Nous rappelons la définition de ce paramètre

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 n_0}{k_B T \varepsilon}}.$$

Lorsque la salinité augmente, la longueur d'écrantage diminue avec une relation en racine carrée par rapport à la salinité. D'après la formule (4.24), le coefficient Soret est linéaire en fonction de la longueur de Debye λ . Les résultats expérimentaux de Dhont, Wiegand, Duhr, Braun [27, 68] sur des grains de polystyrène viennent vérifier cette dépendance linéaire avec la longueur de Debye indiquée par la formule décrite dans ce manuscrit. Nous avons repris leurs résultats expérimentaux et tracé le coefficient Soret donné par la formule (4.24). On note cependant sur la figure 2 de la référence [27] (les données sont reprises dans la figure 4.3), que le coefficient Soret n'est pas nul lorsque la longueur de Debye est nulle. Ceci signifie qu'en l'absence d'effet de charges, il existe une contribution importante au coefficient Soret qui n'est pas prise en compte par notre modèle. Nous supposons que cette contribution est constante pour un type de grains de polystyrène. Nous ajoutons donc à notre formule la valeur de l'ordonnée à l'origine des données expérimentales et nous observons sur la figure 4.3, que le tracé de notre formule est en parfait accord avec les mesures.

Nous allons maintenant nous intéresser à des résultats de mesures effectuées à température ambiante $T = 298 \text{ K}$ sur des micelles de rayon $a = 2,7 \text{ nm}$, portant une densité de nombre de charges $\sigma = 330.10^3 / \mu\text{m}^2$ (soit une charge $Z = 22$ par micelle). Les résultats apparaissent sur la figure (4.4) avec les valeurs attendues d'après la théorie. On constate que les résultats concordent avec la théorie pour le domaine de validité de notre étude hydrodynamique, soit $\lambda < a$, qui correspond $\kappa a > 1$.

Il est maintenant clairement établi dans le cas $\kappa a > 1$ que le coefficient Soret varie de manière linéaire avec la longueur de Debye λ

$$S_T \propto \lambda \quad \text{si } n \rightarrow 0.$$

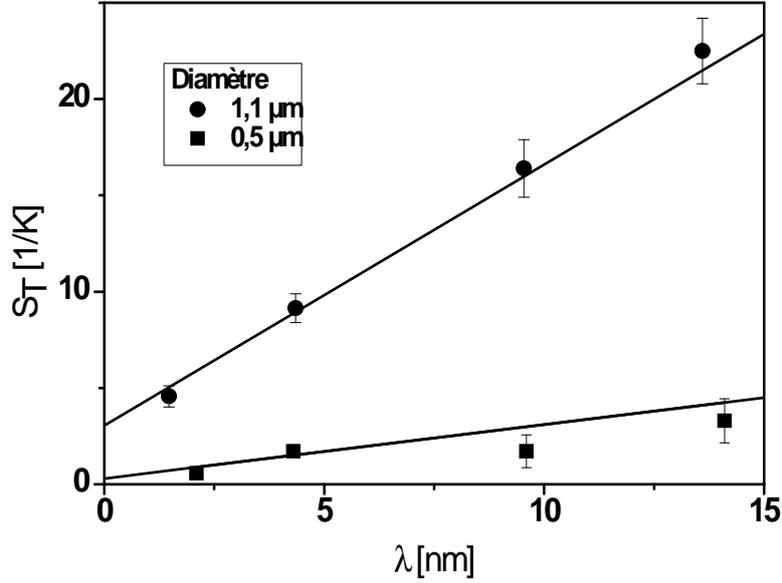


FIG. 4.3 – Coefficient Soret en fonction de la longueur d’écrantage de Debye pour des mesures effectuées à température ambiante $T = 298$ K sur des grains de polystyrène modifiés par des carboxyles avec une densité de nombre de charges $\sigma = 5200 / \mu\text{m}^2$. On constate que lorsque la longueur de Debye tend vers zéro, la contribution du potentiel électrostatique au coefficient de thermodiffusion s’annule. Il existe donc une autre contribution que nous ne prenons pas en compte dans notre formule et qui semble dépendre de la taille des grains. Les droites correspondent au tracé de notre formule à laquelle nous ajoutons un terme constant qui vaut l’ordonnée à l’origine afin de prendre en compte le terme qui ne correspond pas à un effet de charges. Le rayon des particules est de 250 et 550 nm. On note que les résultats sont obtenus pour $\kappa a > 20$ ($a \geq 250$ nm et $\lambda \leq 13$ nm). La figure vient donc confirmer dans le cas de particules portant une faible charge, la dépendance linéaire du coefficient Soret avec la longueur de Debye. La figure est tracée avec les valeurs de la référence [27] .

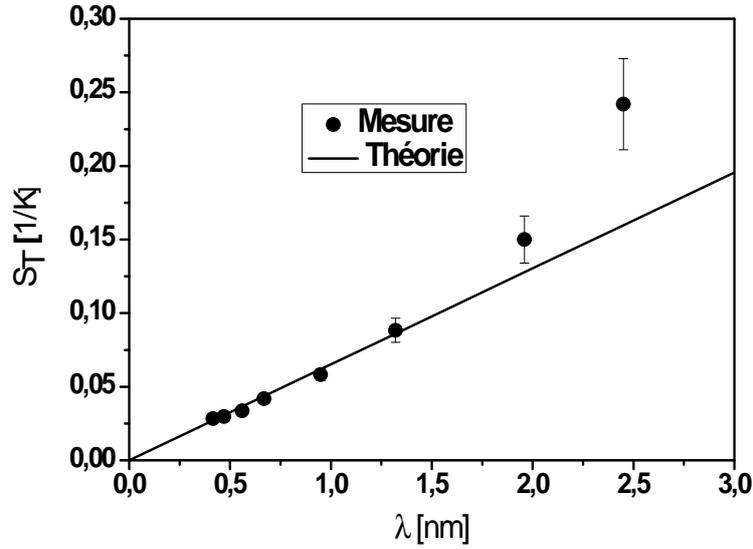


FIG. 4.4 – Coefficient Soret en fonction de la longueur d’écrantage de Debye λ , mesuré à température ambiante $T = 298$ K, pour des micelles sphériques de SDS (Sodium Dodécyl Sulfate), de rayon $a = 2,7$ nm, de densité de nombre de charges $\sigma = 330.10^3 / \mu\text{m}^2$. Les points représentent les résultats expérimentaux et la droite correspond à la formule (4.24). On note que à partir de $\lambda > 2$ nm, soit $\kappa a < 1$, les résultats, qui n’entrent plus dans nos conditions d’étude, ne correspondent plus aux prévisions théoriques. Les données expérimentales proviennent de la référence [7] dont l’interprétation des résultats est différente de la nôtre.

Par conséquent, la dépendance linéaire avec la longueur de Debye implique une variation avec la salinité en $n_0^{-1/2}$. Ainsi, à paramètres fixés, si on augmente la salinité, la longueur d’écrantage diminue et le coefficient Soret doit diminuer, donc son inverse augmenter. L’article de Piazza et Guarino [7] semble concorder avec nos prévisions pour des concentrations inférieures à 5 g/L en SDS (Sodium Dodécyl Sulfate) (figure 4.7), c’est-à-dire dans le cas de systèmes dilués. Au dessus de cette limite de 5g/L, la loi de variation semble s’inverser ce qui pourrait indiquer qu’un effet dû à la concentration vient modifier les choses. Nous étudierons ce cas par la suite (page 87).

Dépendance en température Les éléments dépendants de la température dans le coefficient Soret pour les systèmes dilués sont nombreux. On ne regardera encore une fois seulement le cas expérimental le plus étudié : les colloïdes faiblement chargés. Pour sim-

plifier les choses, on suppose que seule la longueur d'écrantage est dépendante de la température. Nous négligeons la dépendance en température du coefficient $\alpha = -d \ln \varepsilon / d \ln T$. D'après la formule (4.24), comme nous savons que la longueur de Debye varie en $T^{1/2}$, la dépendance en température du coefficient Soret devrait donc être en $T^{-3/2}$. Cette loi de variation impliquerait qu'une augmentation de la température diminuerait le coefficient Soret. Le coefficient S_T devrait être plus important aux basses températures.

On constate expérimentalement que cette tendance de variation avec la température ne convient pas. En effet, le coefficient Soret, mesuré pour des grains de polystyrène [27], dont la courbe est représentée figure 4.5, semble indiquer une dépendance en température qui ne serait pas en puissance de T négative, comme notre expression du coefficient Soret, mais au contraire avec une dépendance en puissance positive pour la température. Cependant, comme nous sommes avec des échelles de température absolue, il n'est pas envisageable que le coefficient Soret puisse varier de 400% avec une variation de température de 25 K autour de $T = 300$ K. Notre coefficient Soret qui ne prend en compte que l'effet de charges ne peut pas justifier cette évolution.

Une explication pourrait se trouver dans la figure 4.6. Les mesures représentent le coefficient Soret pour des grains de polystyrène de 550 nm de rayon à différentes températures. On se rappellera que le coefficient Soret varie de manière linéaire avec la longueur de Debye. Ce caractère de dépendance avec la longueur de Debye est clairement caractérisé par l'allure des courbes qui sont effectivement des droites de pente identique à celle des grains de 550 nm de rayon de la figure 4.3, dont les mesures sont réalisées à 22 °C. Le fait que la pente soit identique valide notre formulation du coefficient Soret pour l'effet de charges. Mais lorsque la longueur de Debye tend vers zéro, la contribution de l'effet de charges que nous décrivons dans ce manuscrit disparaît. Il demeure alors la contribution d'autres éléments comme la tension de l'interface ou l'énergie apportée par les éléments adsorbés sur le colloïde... On note que cette contribution qui n'est pas prise en compte dans la formule (4.3) car elle ne correspond pas à un effet de charges, est la seule qui intervienne lorsque la longueur de Debye est nulle, et est fortement dépendante de la température, ceci engendre de fortes variations du coefficient Soret lorsque la température varie. Il est donc fort probable que ce soit cette contribution qui engendre la dépendance en température observée figure 4.5.

Cas des fortes charges

Pour évaluer le coefficient Soret dans le cas de fortes charges, il faut utiliser la formule de D_T dans le cas des systèmes fortement chargés (4.21). La formule de D (4.23) demeure

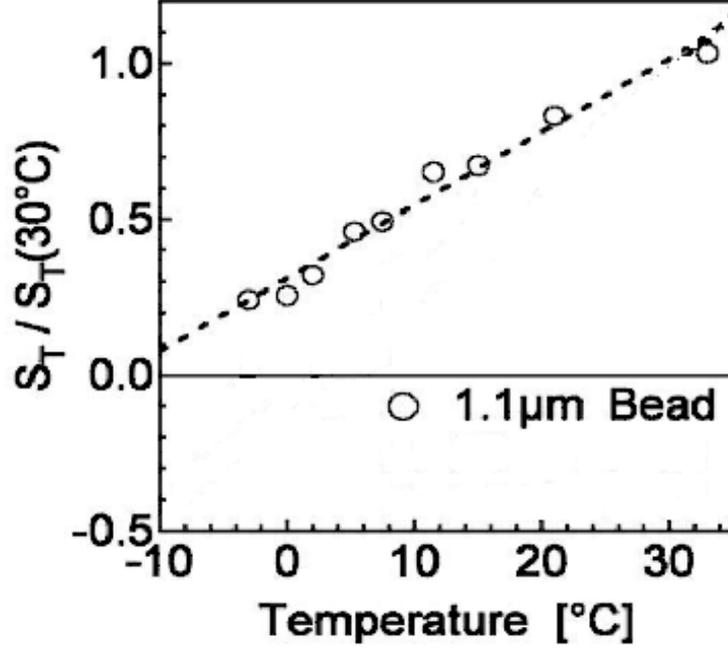


FIG. 4.5 – Rapport du coefficient Soret avec sa valeur à 30°C en fonction de la température pour des grains de polystyrène modifiés avec des carboxyles. Le diamètre est de $1,1 \mu\text{m}$, et la longueur de Debye $\lambda = 9,6 \text{ nm}$ et une densité de nombre de charges $\sigma = 5200 / \mu\text{m}^2$. Les droites correspondent à un fit linéaire de l’auteur sur les résultats expérimentaux. On note que le coefficient Soret augmente avec la température. La figure provient de la référence [27].

inchangée dans le cas d’un système dilué. Par conséquent, le coefficient Soret pour un système fortement chargé s’écrit

$$S_T^0 = \frac{2\xi a \sigma}{3\eta \mu T}.$$

En faisant disparaître la viscosité et la mobilité $\mu = 1 / (6\pi\eta a)$, nous obtenons

$$S_T^0 = \frac{4\pi\xi a^2 \sigma}{T} = \frac{\xi Z}{T}. \quad (4.25)$$

Par rapport aux systèmes faiblement chargés, on note que la dépendance avec la taille de la particule demeure quadratique. En revanche, l’équation semble indiquer que le système est insensible aux variations de la permittivité diélectrique avec la température. La différence la plus importante se trouve dans la dépendance avec la charge car elle passe d’une forme quadratique à une forme linéaire. De plus, le coefficient Soret est devenu dans le cas de fortes charges, indépendant de la longueur de Debye, donc de la salinité.

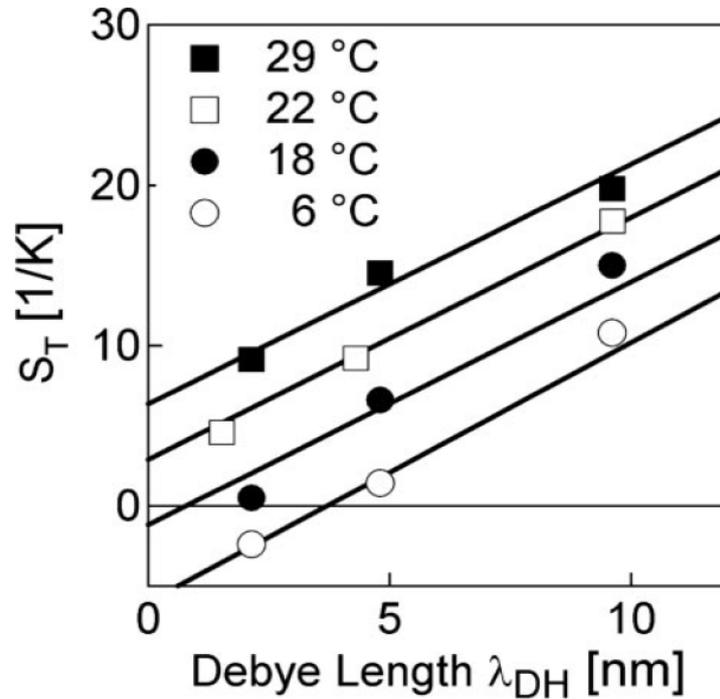


FIG. 4.6 – Coefficient Soret en fonction de la longueur de Debye pour différentes températures. Il s’agit de grains de polystyrène de $1,1\mu\text{m}$ de diamètre modifiés par des carboxyles. Les droites correspondent à un fit linéaire de l’auteur sur les résultats expérimentaux. La courbe à $22\text{ }^\circ\text{C}$ correspond à celle de la figure 4.3. Le fait que la pente soit identique valide notre formulation du coefficient Soret pour l’effet de charges. On note clairement que lorsque la longueur de Debye est nulle, donc qu’il n’y a plus d’effet de charges, il reste une contribution fortement dépendante de la température et qui influe fortement sur le coefficient Soret en translatant verticalement les courbes. La figure provient de la référence [27].

4.4.2 Coefficient Soret négatif

La double couche chargée d'épaisseur λ autour du colloïde produit un effet Soret positif, avec des particules qui se déplacent dans le sens opposé au gradient de température et s'accumulent dans les zones froides de l'échantillon. Cependant, certains systèmes ont un comportement plus complexe. Ainsi, le coefficient Soret de solutions de lysozymes [17] ou d'ADN [27] change de signe en fonction de la température et de la salinité.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe page 80 sur l'influence de la température, il existe une autre contribution que l'effet de charges, et qui n'est par conséquent pas prise en compte dans notre modèle. Nous savons que le signe du coefficient Soret pour des particules plus grandes que le nanomètre dépend du signe de C , donc de γ_T . Nous allons faire des suppositions quant à la composition du terme d'anisotropie γ_T , dans le but d'observer un éventuel changement de signe du coefficient Soret. Les descriptions qui vont suivre sont donc purement qualitatives et ne sont pas confrontables directement à un résultat expérimental. Nous nous plaçons dans le cas de faibles charges.

La discussion qui suit n'est pas valable pour de l'ADN ou des protéines, où une modélisation de l'interface et notamment des effets des liaisons hydrogènes serait certainement à envisager pour étudier les coefficients Soret négatifs. Si nous considérons l'énergie de surface d'une particule, cette dernière est constituée par l'énergie provenant de l'anisotropie du tenseur de Maxwell (4.10), mais il faudrait aussi prendre en compte les contributions que peuvent apporter les tensions d'interface et l'énergie du surfactant accroché au colloïde [31, 63]. Dans le but de prendre en compte l'énergie de surface, nous allons utiliser un modèle très simplifié d'énergie d'interface entre un fluide et de l'air, qui décroît avec la température selon une loi $\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)$ avec $T_0 \sim 10^4 K$. Pour des interfaces entre de l'eau et l'air $\gamma_0 \sim 50 \text{ mJ/m}$, nous pouvons par conséquent nous attendre à une tension d'interface entre du polystyrène et de l'eau plus petite, de l'ordre de $\gamma_0 \sim 10 \text{ mJ/m}$. On notera que l'énergie d'interface qui peut exister entre un solide ou un liquide et une interface polaire est beaucoup plus complexe avec une dépendance avec la température qui peut prendre tous les signes [64]. Par conséquent, notre ébauche de modélisation n'a aucunement la prétention d'être appliquée directement à un cas réel mais seulement éventuellement d'indiquer des pistes à explorer. Si maintenant nous additionnons l'énergie de l'interface à celle provenant du tenseur de Maxwell (4.10), nous obtenons

$$\gamma_T = \frac{1}{T} \frac{\sigma^2 e^2}{4\epsilon\kappa} (1 + \alpha) - \frac{\gamma_0}{T_0}.$$

Ainsi, dans le cas d'une particule non chargée $\sigma = 0$, la tension d'interface est la seule qui apporte sa contribution $\frac{\gamma_0}{T_0} \sim 10^{-6} \text{ J}/(\text{m}^2\text{K})$, ce qui engendre $\gamma_T < 0$, c'est-à-dire un

coefficient Soret négatif, avec des particules qui migrent vers les zones chaudes. Si nous explorons le cas où le colloïde porte un nombre de charges surfaciques typiquement de l'ordre de $10^4 / \mu\text{m}^2$ avec une longueur de Debye $\lambda = 10 \text{ nm}$, le terme correspondant à la charge $\frac{1}{T} \frac{\sigma^2 e^2}{4\epsilon\kappa} (1 + \alpha) \sim 10^{-8} \text{ J}/(\text{m}^2\text{K})$ apporte lui une contribution positive pour le coefficient Soret. Il concourt donc à une migration des particules en direction des zones froides. En conséquence de quoi, l'énergie d'interface devrait avoir une contribution beaucoup plus importante que celle de la double couche. On se rappelle cependant que pour une interface solide-fluide, et spécialement un fluide polaire, le modèle de la tension d'interface est nettement plus complexe que celui que nous avons utilisé. De plus, du fait de la faible portée des forces de dispersion, la contribution du paramètre d'anisotropie γ se produit dans une couche d'épaisseur de l'ordre du nanomètre ; or l'approche hydrodynamique classique pourrait ne plus être valable avec une couche aussi fine. Le modèle d'un contact fluide pourrait ne plus être valable.

4.5 Cas des systèmes denses

Coefficient du viriel

La vitesse de transport \vec{u} et le coefficient de transport correspondant C sont déterminés par les propriétés d'une particule seule. A contrario, les forces provenant de la pression osmotique dépendent à la fois de la densité de particules, et de leurs interactions. Donc, dans le but d'évaluer l'influence de la densité de colloïdes, nous allons déterminer le coefficient B du développement du viriel pour un système de particules chargées dispersées dans une solution électrolytique. La particule est constituée d'un macro-ion colloïdal ou d'une micelle et de son nuage de contre-ions et co-ions. Dans le cadre d'un potentiel répulsif, le coefficient B rend compte d'un volume exclu et est exprimé à l'aide d'un rayon de particule fictive, r_0 qui est forcément plus grand que le rayon réel a de la particule.

A des distances r beaucoup plus grandes que la longueur de Debye λ , l'énergie d'interaction $v(r)$ de deux particules est donnée par l'énergie électrostatique due à la charge Ze portée par le premier ion avec le potentiel de Debye-Hückel du second. L'énergie d'interaction peut alors s'écrire [65, 66, 58]

$$v(r) = k_B T \frac{Z^{*2}}{(1 + \kappa a)^2} \ell_B \frac{1}{r} e^{-\kappa(r-2a)}. \quad (4.26)$$

Dans le cas où la particule est faiblement chargée, il faut remplacer la charge effective par la charge réelle Z .

Cependant, le coefficient du viriel B ne peut pas être calculé facilement avec son expression $B = \frac{1}{2} \int dV (1 - e^{-v(r)/k_B T})$. Nous devons donc utiliser une approximation simple qui consiste à exprimer que l'énergie d'interaction est beaucoup plus petite que l'énergie thermique à une distance r de l'ordre de la distance avec les ions les plus proches $d \sim n^{-1/3}$, $v(d) \ll k_B T$; et au contraire, une énergie d'interaction beaucoup plus grande que l'énergie thermique pour des distances $r < r_0$, avec la distance r_0 définie telle que $v(r_0) = k_B T$. Ceci suppose que les colloïdes voisins ne pénètrent pas la région de taille r_0 autour de la particule considérée, et bougent librement dans le reste de l'espace. Par conséquent, l'expression du coefficient B devient l'intégrale de 1 sur une sphère pleine, de rayon r_0 , et l'intégrale de 0 sur le reste de l'espace. Nous obtenons donc

$$B = \frac{2}{3} \pi r_0^3. \quad (4.27)$$

Si nous cherchons à exprimer la valeur du rayon de la particule fictive r_0 , nous repartons de l'énergie d'interaction avec $v(r_0) = k_B T$, soit

$$1 = \frac{Z^{*2}}{(1 + \kappa a)^2} \ell_B \frac{1}{r_0} e^{-\kappa(r_0 - 2a)}.$$

Nous obtenons alors le rayon de la particule fictive

$$r_0 = 2(a + \kappa^{-1} \chi), \quad (4.28)$$

avec la quantité

$$\chi = \ln \left(\frac{Z}{(1 + \kappa a)} \sqrt{\frac{\ell_B}{r_0}} \right), \quad (4.29)$$

qui est elle-même liée au rayon de la particule fictive. Pour appréhender la signification de ce rayon r_0 , nous savons qu'en l'absence d'interaction, les particules bougent librement mais ne peuvent occuper l'espace déjà occupé par les autres. Ce cas correspond à une forte salinité ($\kappa^{-1} \rightarrow 0$), alors les effets de charges disparaissent et le volume exclu est deux fois la taille de la particule, $r_0 = 2a$. Si on prend des valeurs typiques des paramètres $Z = 50$, $\lambda = 1nm$, $a = 3nm$, on obtient un préfacteur logarithmique $\chi \sim 3$. Par conséquent, le rayon de la particule fictive vaut sensiblement $r_0 \simeq 2a$. χ est un paramètre relativement stable pour des valeurs de r_0 de quelques fois le rayon. Le rayon de la particule fictive est une fonction croissante de λ et l'augmentation qui provient de la répulsion électrostatique entre les colloïdes est de l'ordre de la longueur de Debye. On peut donc considérer ce rayon comme pratiquement constant.

Evolution du coefficient Soret avec la densité

On se tourne maintenant vers le cas de systèmes moins dilués où l'interaction de paire qui agit sur le coefficient D ne peut plus être négligée. Nous nous plaçons donc dans le cas où le terme Bn du développement du viriel n'est plus petit comparé à 1. Le coefficient de diffusion D change de forme et devient dépendant de la concentration car les premiers termes de son expression provenant du développement du viriel ne peuvent plus être négligés. Cependant, la forme du coefficient de diffusion thermique D_T demeure identique, c'est-à-dire qu'il est essentiellement composé par le terme C correspondant à la force de Marangoni car le terme diffusif est largement inférieur à C pour des particules de taille supérieure à quelques nanomètres. On note que le coefficient C apparaît comme indépendant de la concentration. Nous obtenons donc les équations $D_T = C$ et $D = \mu k_B T (1 + 2Bn + \dots)$, où il n'est plus possible de négliger les termes provenant du développement du viriel. Le coefficient Soret peut ainsi s'exprimer en ne gardant que la première correction du développement du viriel

$$\begin{aligned} S_T &= \frac{D_T}{D} \\ &= \frac{S_T^0}{(1 + 2Bn)}. \end{aligned} \tag{4.30}$$

Piazza et al. ont mesuré le coefficient Soret sur des micelles en fonction de la densité en micelles n et de la densité en sel n_0 [7]. Le coefficient Soret réduit S_T/S_T^0 prend des valeurs comprises entre 3 et 40. Une dépendance linéaire avec la densité est observée pour l'inverse du coefficient Soret, pour une évolution de la concentration en micelle n sur un ordre de grandeur en amplitude, et ceci pour différentes salinités variant de 10 à 500mM/L, comme le montre la figure 4.7. Les résultats expérimentaux semblent donc confirmer la tendance annoncée sur la densité par la formule (4.30).

Dépendance en salinité

Nous aurions pu aussi dans cette partie faire une étude avec la longueur de Debye, cependant, pour pouvoir comparer plus aisément aux résultats expérimentaux de Piazza et al. [7], nous utiliserons la salinité. On rappelle que lorsque la salinité croît, la longueur de Debye diminue.

Pour une explication des résultats expérimentaux obtenus, on s'intéresse tout d'abord au cas de particules colloïdales portant une faible charge, ce qui correspond au cas des micelles. Dans le cas de faibles densités en micelles, le coefficient Soret (4.30) se simplifie car son dénominateur tend vers 1. Par conséquent, nous sommes dans le cas de systèmes

très dilués, avec un coefficient Soret proportionnel à la longueur de Debye λ , ce qui représente une dépendance en $n_0^{-1/2}$ pour la salinité, soit

$$S_T \sim n_0^{-1/2} \quad n \longrightarrow 0. \quad (4.31)$$

Au contraire, dans le cas de systèmes denses, le dénominateur du coefficient Soret va donner une loi de variation liée à $B = \frac{2}{3}\pi r_0^3$, or le rayon de la particule fictive est $r_0 = 2(a + \kappa^{-1}\chi)$. Avec des valeurs typiques $Z = 40$, $\lambda = 1$ nm, $a = 3$ nm, nous avons montré précédemment que le paramètre χ est de l'ordre de 3 et varie peu, en conséquence de quoi le coefficient B varie en λ^3 lorsque la longueur de Debye est comparable au rayon de la particule $\lambda \sim a$. Nous avons vu dans la partie précédente que le numérateur du coefficient Soret varie en λ . Par conséquent, le rapport des polynômes les plus élevés donne une dépendance de la forme $\lambda/\lambda^3 = \lambda^{-2}$ soit encore en n_0 , soit

$$S_T \sim n_0 \quad Bn > 1. \quad (4.32)$$

On notera que l'effet de la dépendance avec la salinité du coefficient Soret s'inverse lorsque la densité de colloïdes devient importante. Si on augmente la densité de sel, le coefficient Soret augmente alors que dans le régime dilué, la tendance est opposée. Ce phénomène semble être observé par les résultats expérimentaux de Piazza et al.[7] sur la figure 4.7.

Une comparaison plus détaillée est délicate car à la fois la taille et la charge des micelles varient sensiblement avec la force de l'électrolyte. De plus, une partie des mesures couvre le domaine $a \sim \lambda$, alors que notre étude est basée sur l'hypothèse $a \gg \lambda$.

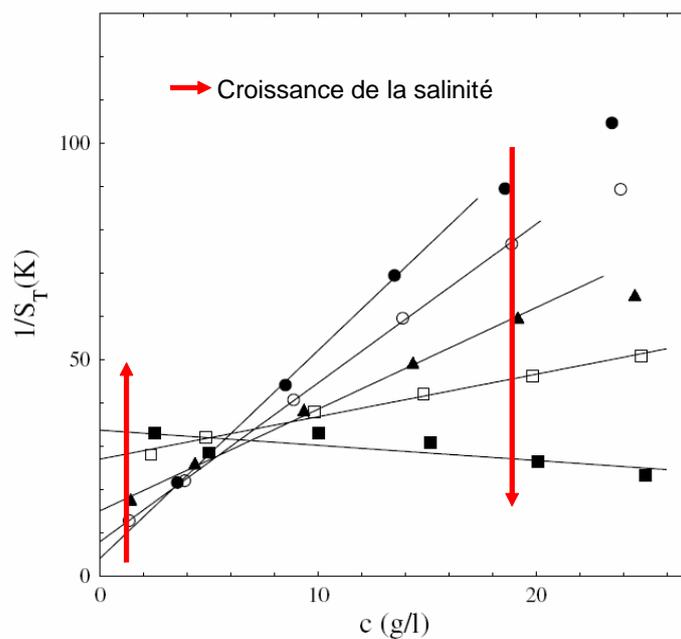


FIG. 4.7 – Inverse du coefficient Soret en fonction de la concentration c en SDS (Sodium Dodécyl Sulfate) en présence de 10, 20, 50, 200, et 500 mM/L de NaCl ajouté. L'inverse du coefficient Soret est proportionnel à la densité de micelles. On note que dans le cas d'une faible concentration en micelles, l'inverse du coefficient Soret croît avec la salinité alors que lorsque la concentration est importante, la tendance est opposée comme nous l'avons vu avec les équations (4.31) et (4.32). La figure provient de la référence [7].

Chapitre 5

Discussion

Dans ce chapitre, nous allons faire la comparaison entre une formulation du coefficient Soret établie par une analogie phénoménologique et celle que nous proposons dans ce manuscrit. Dans un premier temps, nous nous attacherons à développer les aspects liés à l'hydrodynamique, puis ensuite les aspects électrostatiques même s'ils ne sont pas indépendants de l'hydrodynamique.

5.1 Aspects hydrodynamiques

5.1.1 Bref rappel sur la force de surface

Dans ce manuscrit, de manière à prendre en compte l'influence de la force induite par le gradient de température, nous avons dû effectuer une étude hydrodynamique similaire à celle exposée par Anderson [33], à partir de l'équation de Stokes afin d'établir l'équation du coefficient Soret. En effet, il s'agit de la seule façon d'évaluer toutes les forces qui s'exercent sur la particule, que ce soit l'effet de la pression hydrodynamique, du mouvement du solvant autour de la particule ou de la contrainte exercée sous l'influence du tenseur de contrainte. Nous avons donc une justification pour chacun des termes utilisés dans le traitement hydrodynamique. On rappelle que cette force de surface (2.9)

$$\frac{d\vec{f}}{dS} = \gamma_T \vec{\nabla}_{\parallel} T,$$

provient des interactions électrostatiques qui ont lieu dans la double couche d'épaisseur λ autour du colloïde, dans laquelle se trouve le champ électrique et les contre-ions.

Il existe une formulation du coefficient Soret basée sur l'hypothèse d'une force extérieure. Avant de développer cette analogie, nous allons observer l'influence d'une force extérieure.

5.1.2 Exemple d'une force extérieure : la sédimentation

Une particule en suspension est soumise à deux types de forces : des forces à distance (le poids par exemple), ou des forces de contact (la force de Stokes en est un exemple). Si on suppose que la particule n'est soumise qu'à son poids et à la force de Stokes, il y a sédimentation.

On considère le cas d'une particule sphérique de rayon a , dans un milieu de température uniforme, qui sous l'influence du champ de gravité se dépose sur le fond. Sa vitesse de déplacement \vec{u} au sein du solvant de viscosité η se traduit par une force de Stokes qui s'oppose à son mouvement

$$\vec{F}_s = -6\pi\eta a\vec{u} = \frac{\vec{u}}{\mu}.$$

Elle est de plus soumise à son poids

$$\vec{P} = -mg\vec{e}_z.$$

En écrivant la relation fondamentale de la dynamique pour une particule en régime stationnaire, c'est-à-dire avec une accélération nulle, on obtient

$$\vec{F}_s + \vec{P} = \vec{0}.$$

On déduit alors la valeur de la vitesse de sédimentation

$$\vec{u} = -\mu mg\vec{e}_z.$$

5.1.3 L'effet Soret provient-il d'une force extérieure ?

D'une manière analogue au cas de la sédimentation, une approche suggérée par une analogie avec ce phénomène induit une formulation du coefficient Soret qui est utilisée dans de nombreuses références et que nous avons nous même utilisée [26, 22, 67, 68]. Pour cela, on calque le phénomène de sédimentation au cas de la thermophorèse avec une force thermique \vec{F}_{ext} qui est une force extérieure et qui agit sur la particule

$$\vec{F}_{ext} = -\vec{\nabla}U,$$

où U représente l'énergie du colloïde dans son environnement (température, ions et autres particules). Ensuite le gradient d'énergie est décomposé en faisant apparaître le gradient de température

$$\vec{F}_{ext} = -\frac{dU}{dT}\vec{\nabla}T.$$

On peut néanmoins s'interroger à ce niveau sur la signification de l'énergie U qui est une énergie thermodynamique alors qu'il n'est possible d'effectuer des calculs thermodynamiques uniquement à l'équilibre, et que nous sommes ici dans un cas hors équilibre.

En faisant la somme des forces qui s'appliquent à la particule en régime stationnaire (la force de Stokes et cette force extérieure), on obtient avec ce raisonnement phénoménologique

$$\vec{F}_{ext} + \vec{F}_s = \vec{0}.$$

Cette équation permet d'obtenir la vitesse des particules $\vec{u} = -\mu \frac{dU}{dT} \vec{\nabla} T$ que l'on remplace dans l'équation du courant (2.1), qui est nulle puisqu'il n'y a pas de courant global de particules. On obtient alors comme formulation du coefficient Soret

$$\tilde{S}_T = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{1}{k_B} \frac{dU}{dT} \right), \quad (5.1)$$

où le terme $\frac{dU}{dT}$ représente la dérivée de la fonction U par rapport à la température T . Notons que pour l'instant, l'influence de la densité n'est pas prise en compte, donc cette formule n'est pour l'instant valable que pour des systèmes dilués. Il est possible de compléter cette formulation pour tenir compte de la densité [22].

5.1.4 Comparaison entre les deux formulations

Pour pouvoir analyser simplement les différences qui peuvent apparaître entre la formulation phénoménologique et celle qui est proposée précédemment dans ce manuscrit, nous allons nous concentrer dans cette partie sur le cas des systèmes dilués avec des colloïdes faiblement chargés.

Pour les systèmes qui portent une faible charge, nous avons déterminé la valeur de l'énergie de charge W (B.7). Nous commençons par calculer la dérivée de cette énergie par rapport à la température et nous obtenons

$$\frac{dW}{d(k_B T)} = \frac{Z^2}{Z^*} \frac{1}{(1 + \kappa a)} [\alpha (2 + \kappa a) + \kappa a],$$

avec $\alpha = -\partial \ln \varepsilon / \partial \ln T$. De manière à comparer l'expression (5.1) au coefficient Soret établi dans ce manuscrit pour $\kappa a \gg 1$ (4.24), nous réécrivons le coefficient Soret phénoménologique dans ce cadre, en remplaçant la charge par la densité de charge avec $Z^* = 4\kappa a^2 / \ell_B$ et en négligeant le 1 de l'expression (5.1) ($\frac{1}{k_B} \frac{dW}{dT} \sim 10^2$ en prenant les valeurs typiques $a = 3nm$, $\lambda = 1nm$, $Z = 50$). Nous avons donc pour le coefficient Soret phénoménologique

$$\tilde{S}_T = \frac{1}{T} 4\pi^2 a^2 \frac{\sigma^2}{\kappa} \ell_B (1 + \alpha). \quad (5.2)$$

Pour comparer avec le coefficient Soret que nous avons déterminé dans le cas des systèmes dilués faiblement chargés (4.24), nous effectuons le rapport des deux expressions et l'on obtient

$$\frac{S_T}{\tilde{S}_T} = \frac{\xi}{2}, \quad \text{avec } \xi = \frac{3\xi_s}{2\xi_s + \xi p}. \quad (5.3)$$

Le facteur ξ rend compte de la modification du gradient de température du fait de la différence de conductivité thermique qui existe entre le solvant et la particule. Dans le cas $\xi_s = \xi p$, nous avons $\xi = 1$ et par conséquent, le gradient de température demeure constant $\vec{\nabla}T = T_x \vec{e}_x$, alors que dans le cas $\xi_s \ll \xi p$, la particule qui est un meilleur conducteur thermique, réduit localement la valeur du gradient et ainsi réduit l'effet Soret en écartant les isothermes au niveau de la surface du colloïde (cf figure 2.4).

Le facteur $\frac{1}{2}$ provient du traitement hydrodynamique et est lié à la forme de la particule.

Par conséquent, il semblerait que quelle que soit la formulation de départ choisie, les lois de variation avec la taille du colloïde, la charge ou la salinité semblent les mêmes. Cependant, si l'approche phénoménologique reproduit les bonnes lois de dépendance pour certains paramètres, il manque le préfacteur dont l'influence peut être importante. En effet, les conductivités thermiques du solvant et de la particule peuvent être très différentes, et par conséquent, il peut arriver que cette formulation surestime la thermodiffusion d'un ou deux ordres de grandeur [69].

5.2 Aspects électrostatiques

Nous discutons ici séparément des effets électrostatiques qui ne sont cependant pas indépendants de l'hydrodynamique. Les effets électrostatiques sont présents dans la formulation phénoménologique par l'intermédiaire de l'énergie de la particule (énergie de charge W). Pour la formulation basée sur l'approche hydrodynamique, l'influence électrostatique qui se fait par l'intermédiaire du tenseur de Maxwell, est présente dans le paramètre d'anisotropie γ . Les deux formulations du coefficient Soret sont exprimées avec les dérivées de ces énergies. En ce qui concerne la méthode décrite dans ce manuscrit au sujet de la détermination de S_T , nous utilisons le paramètre γ_T qui est analogue à la dérivée d'une énergie de surface pour la zone proche du colloïde. Si nous le multiplions par $4\pi a^2$, nous obtenons ainsi la dérivée d'une énergie. Nous allons donc comparer l'énergie W utilisable pour le coefficient Soret phénoménologique avec l'énergie $4\pi a^2 \gamma$.

5.2.1 Cas des faibles charges

Ce cas correspond à des colloïdes dans l'approximation de Debye-Hückel. Le paramètre d'anisotropie γ provenant de la densité d'énergie électrostatique dans le cas de faibles charges a été calculé précédemment (4.10). Nous pouvons alors comparer $4\pi a^2\gamma$ à W (énergie obtenue par un processus de charge (B.9)). En faisant apparaître la charge effective $Z^* = 4a(1 + \kappa a)/\ell_B$ dans l'expression de γ , on obtient

$$\frac{4\pi a^2\gamma}{W} = 1.$$

Les deux énergies sont donc identiques, ce qui explique pourquoi les grandes lois de variations sont décrites correctement par le coefficient phénoménologique dans le cas de faibles charges, si le facteur ξ n'est pas trop important.

5.2.2 Cas des fortes charges

La comparaison devient beaucoup plus hasardeuse dans le cas de fortes charges puisque l'énergie donnée par un processus de charge W (B.9) et l'énergie $4\pi a^2\gamma$ ne sont pas identiques et diffèrent d'un facteur $\ln(4Z/Z^*)$. Par conséquent cette différence se retrouve sur le coefficient au coefficient Soret

$$\frac{S_T}{\tilde{S}_T} = \frac{\xi}{2 \ln(4\frac{Z}{Z^*})}.$$

Ce cas des fortes charges même s'il n'y a pas, à présent, de données expérimentales, permet de mettre en avant l'ambiguïté sur l'énergie du coefficient Soret phénoménologique. Si dans le cas de faibles charges, toutes les énergies sont identiques, ce n'est plus le cas pour de fortes charges.

D'un point de vue plus formel : l'énergie de charge W est définie par rapport à l'état des charges à l'infini. Mais cet état de référence W_0 dépend de la température, dont la dérivée dW/dT néglige la contribution dW_0/dT . L'approche décrite dans ce manuscrit permet d'éviter ces ambiguïtés. Elle confirme pour l'essentiel les résultats pour les faibles charges, et donne de nouveaux résultats pour les charges fortes.

5.2.3 Remarque sur l'influence de la concentration en colloïdes

Dans l'expression de coefficient Soret phénoménologique (5.1), il est possible de découper l'énergie U en deux termes en fonction de leur origine, $U = U_1 + U_2$. Le premier

élément U_1 représente l'énergie propre du système, le terme U_2 représente l'énergie d'interaction du colloïde avec ses plus proches voisins (ce sont eux qui influent principalement sur le comportement de la particule)

$$U_2 = \int g(r) v(r) d^3r, \quad (5.4)$$

avec $g(r)$ qui représente la fonction de corrélation de paire et $v(r)$ est l'énergie d'interaction de la formule (4.26) $v(r) = k_B T \frac{Z^{*2}}{(1+\kappa a)^2} \ell_B \frac{1}{r} e^{-\kappa(r-2a)}$. Pour pouvoir intégrer (5.4), on utilise un modèle de particule fictive qui délimite une région où les autres colloïdes ne peuvent pénétrer. La dérivée de l'énergie d'interaction est plus petite que l'énergie propre du colloïde $\frac{dU_1}{dT} \gg \frac{dU_2}{dT}$. Par conséquent, au numérateur du coefficient Soret, l'énergie propre U_1 apparaît comme seule, en première approximation dans la dérivée par rapport à la température. En revanche, l'énergie propre de la particule est insensible à la densité $\partial_n U_1 = 0$, alors que l'énergie d'interaction l'est. Ainsi, l'expression du coefficient Soret s'écrit

$$\tilde{S}_T = \frac{1}{T} \left(\frac{1 + \frac{1}{k_B} \frac{dU_1}{dT}}{1 + \frac{n}{k_B T} \frac{dU_2}{dn}} \right). \quad (5.5)$$

Par une modélisation rapide on évalue U_2 en faisant apparaître le volume exclu au delà du modèle de sphère dure en utilisant $g(r) = n\Theta(r - r_0)$. Ainsi, l'expression de cette énergie devient

$$U_2 = k_B T n v,$$

avec une expression de volume exclu v qui est indépendante de la concentration en colloïdes n . La forme du volume exclu peut s'écrire sous la forme $v = 4\pi(\lambda^2 r_0 + \lambda r_0^2)$. Par exemple, dans le cas d'une très forte salinité $\lambda \ll a$, soit aussi $\lambda \ll r_0$, on obtient un volume exclu $v \simeq 4\pi(\lambda r_0^2)$ (l'expression du rayon r_0 correspond à la formule (4.28) avec χ , un paramètre numérique variant peu et de l'ordre de 3). Il s'agit donc du volume de la couche d'épaisseur λ , autour de la sphère dure fictive de rayon r_0 . Ce calcul de volume est une méthode similaire à celle que nous avons utilisée dans ce manuscrit pour l'évaluation du coefficient du viriel B . En conséquence de quoi, les deux expressions du coefficient Soret vont indiquer les mêmes tendances vis à vis de la concentration.

$$\tilde{S}_T = \frac{\tilde{S}_T(n=0)}{1 + nv}$$

Ainsi, le coefficient Soret décroît lorsque la densité de particules augmente et son inverse croît linéairement avec la densité de particules n , comme il était prévu puisque la méthode de calcul du dénominateur est sensiblement la même.

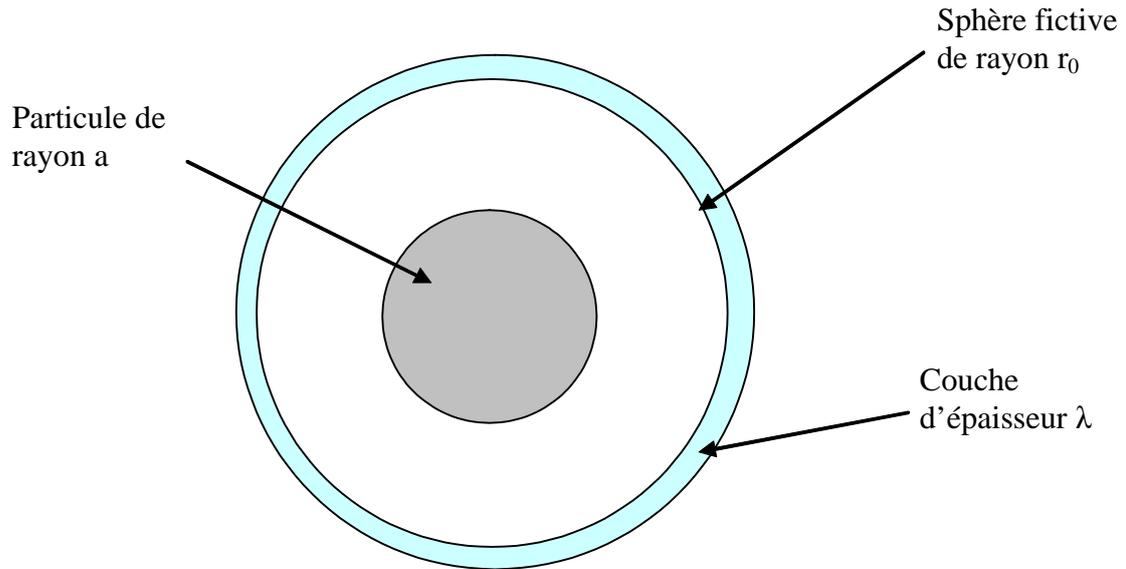


FIG. 5.1 – Le volume exclu v correspond dans le cas d’une forte salinité au volume occupé par la couche d’épaisseur λ autour d’une particule fictive de rayon r_0 . Cette particule fictive correspond au volume dans lequel les autres colloïdes ne peuvent pas pénétrer dans un modèle de sphère dure.

5.3 Conclusion

L’approche phénoménologique basée sur l’analogie avec le phénomène de sédimentation suppose que la force qui s’applique à la particule découle d’un potentiel et donc tend à déplacer le colloïde de manière à minimiser ce potentiel. Cependant, pour être en mesure d’utiliser et donc d’effectuer des calculs thermodynamiques, il faudrait que le système se trouve à l’équilibre. Or il s’agit d’un état stationnaire mais hors équilibre. En conséquence de quoi, nous pouvons dire que la force s’exerçant sur la particule n’est pas le gradient d’une énergie (potentielle, libre, effective...), car les formulations usuelles des états stationnaires ne permettent pas de calculer une force à partir du gradient d’une quantité calculée pour un équilibre local [42]. Mais il s’agit d’une force qui s’exerce tangentielle-ment à la surface de la particule sous l’effet de la température, donc une force de type Marangoni (comme suggéré par Ruckenstein en 1981 [32]) qui ne peut pas être évaluée par un calcul thermodynamique hors équilibre. Ainsi un traitement hydrodynamique est par conséquent indispensable même si le calcul partant de $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$ donne des résultats

corrects à un facteur numérique près (qui peut être important) dans le cas des systèmes faiblement chargés.

Remarques

1) Le facteur ξ qui représente le coefficient de conductivité thermique et qui apparaît seulement lors d'un traitement hydrodynamique du phénomène peut jouer un rôle très important dans le cas de particules métalliques ($\xi_P \gg \xi_S$) et réduire le phénomène de thermophorèse [69]. En effet, si le coefficient de diffusion thermique de la particule est très important, la température est pratiquement uniforme à l'intérieur modifiant de manière importante le profil de température autour d'elle comme l'indique la figure 2.4.

2) γ n'est pas la tension de surface ou l'énergie d'interface (même si nous l'avons utilisée pour faire des évaluations numériques), mais est donné par l'anisotropie du tenseur de force dans la couche limite.

3) γ n'est pas identique à l'énergie de la particule calculée par un processus de charge, ou à l'énergie de la double couche. Si les trois coïncident en Debye-Hückel, ce n'est pas le cas pour $\sigma \gg \sigma^*$ (cf annexes).

4) La modélisation du phénomène de thermodiffusion à l'aide d'une force extérieure engendre un champ de vitesse du fluide $\vec{v}(\vec{r}) \sim 1/r$, alors qu'une approche avec une contrainte de surface donne $\vec{v}(\vec{r}) \sim 1/r^3$. Cette différence n'engendre pas d'effet dans le cas de systèmes dilués de particules et vraisemblablement peu dans le cas de systèmes denses. En revanche, elle se révèle essentielle dans le cas des polymères, où les interactions hydrodynamiques sembleraient plus importantes avec l'utilisation d'une force extérieure.

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à modéliser l'effet d'un gradient de température sur des colloïdes chargés, dans une solution saline. Dans ce but, nous avons utilisé une approche hydrodynamique pour effectuer le bilan des forces qui s'exercent sur la particule, comme l'a fait Anderson [33] par analogie avec l'électrophorèse. On note cependant deux différences dans notre approche, la forme de la force de Marangoni, et la vitesse de glissement qui est remplacée par une contrainte. Ce cheminement hydrodynamique est fait dans un cadre théorique bien défini, celui de la mécanique des fluides à bas nombres de Reynolds ; de plus, cette méthode s'avère essentielle quand les interactions hydrodynamiques sont pertinentes. Il a aussi permis de mettre en évidence l'influence de la conductivité thermique du colloïde qui modifie localement le champ de température et par conséquent le coefficient Soret.

Le traitement hydrodynamique a ainsi permis d'identifier clairement les forces qui agissent sur les colloïdes.

La modélisation présentée dans ce manuscrit a montré sa cohérence avec les résultats expérimentaux. Ainsi, nous pouvons affirmer que le coefficient Soret pour des particules chargées est proportionnel à la longueur de Debye et varie de manière quadratique avec le rayon des particules. Nous avons pu voir que la dépendance en salinité était liée à la concentration en colloïdes et enfin que la conductivité thermique pouvait avoir son importance.

Dans le prolongement de ce travail de thèse, quelques problèmes nécessiteraient une étude approfondie. Tout d'abord, nous avons retenu uniquement la charge surfacique, alors qu'il existe d'autres forces de surface dues aux surfactants, ou encore Van der Waals... Or, le changement de signe du coefficient Soret pourrait trouver une explication dans les interactions qui se passent à l'interface entre la particule et le fluide, comme l'énergie apportée par le surfactant, la modification de la tension d'interface...

Nos résultats sont valables dans le cas de solutions pour lesquelles $\kappa a \gg 1$, c'est-à-dire des solutions pour lesquelles la salinité est importante. La longueur de Debye qui

représente aussi l'épaisseur de la double couche dans le traitement hydrodynamique est dans ces conditions beaucoup plus faible que la taille du colloïde $a \ll \lambda$. Il serait aussi intéressant de reprendre l'étude dans le cas $\kappa a < 1$.

L'étude de solutés denses est encore incomplète et mériterait une étude plus approfondie, bien que donnant des résultats tout à fait intéressants, notamment en regard de la dépendance en salinité qui s'inverse en fonction de la concentration en colloïdes. On pourrait par exemple envisager une modélisation cellulaire de manière à appréhender de manière plus fine les effets de confinement [70]. Si ce travail peut être adapté au cas des solutions diluées de polymères, on pourrait aussi s'intéresser au cas des solutions polymères semi-diluées (les polymères se touchent partiellement).

Enfin, nous avons étudié uniquement le cas des particules sphériques. Il pourrait être intéressant d'étendre l'étude à d'autres formes pour mieux s'approcher du comportement des autres colloïdes qui ne sont pas de forme sphérique comme les polymères, les protéines...

Annexes

Annexe A

Calcul du potentiel dans le cas plan

Le but de cette annexe est de présenter la résolution détaillée de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le cas plan. Cela correspond aux régions de l'espace qui se trouvent très proches du colloïde. Pour un observateur microscopique, la proximité du colloïde ferait apparaître la surface comme un mur modélisable par une surface plane infinie. Les calculs sont détaillés dans le cas d'une solution saline.

De par la présence de sel, il y a des ions des deux signes. Il faut alors résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann (3.8) vue précédemment. Or, comme nous sommes dans un cas plan, c'est-à-dire avec un seul degré de liberté donc une seule dimension, l'équation se réduit à

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = \frac{2en_0}{\varepsilon} (\sinh(\beta e\phi)).$$

On multiplie des deux côtés par $\partial\phi/\partial z$. Ceci nous permet d'effectuer une première intégration

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\partial\phi}{\partial z} \right]^2 = \frac{2n_0}{\beta\varepsilon} \cosh(\beta e\phi) + \text{constante.}$$

Or comme le potentiel disparaît à l'infini (sa dérivée aussi)

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\partial\phi}{\partial z} \right]^2 = \frac{2n_0}{\beta\varepsilon} [\cosh(\beta e\phi) - 1],$$

la dérivée du potentiel peut alors s'écrire

$$\left[\frac{\partial\phi}{\partial z} \right] = -\sqrt{4\frac{n_0}{\beta\varepsilon}} \sqrt{[\cosh(\beta e\phi) - 1]}.$$

Il existe deux solutions mathématiquement acceptables pour l'équation, cependant seule la solution négative pour la variation du potentiel est physique. Nous utilisons la formule

trigonométrique $\cosh(y/2 + y/2) = 2 \cos h^2 \frac{y}{2} - 1$, afin de réécrire l'équation précédente

$$\left[\frac{\partial \phi}{\partial z} \right] = -\sqrt{4 \frac{n_0}{\beta \varepsilon}} \sqrt{\left[2 \cosh^2 \left(\frac{\beta e \phi}{2} \right) - 2 \right]}.$$

Or $\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1$, l'équation devient

$$\left[\frac{\partial \phi}{\partial z} \right] = -\sqrt{4 \frac{n_0}{\beta \varepsilon}} \sqrt{\left[2 \sinh^2 \left(\frac{\beta e \phi}{2} \right) \right]}$$

$$\left[\frac{\partial \phi}{\sinh \left(\frac{\beta e \phi}{2} \right)} \right] = -\partial z \sqrt{8 \frac{en_0}{\beta \varepsilon}}. \quad (\text{A.1})$$

Avant de poursuivre les calculs, dérivons $\ln(\tanh(x))$, ce qui donne

$$\frac{d \ln(\tanh(x))}{dx} = \frac{1}{\tanh(x)} \frac{1}{\cosh^2(x)} = \frac{1}{\sinh(x) \cosh(x)} = \frac{1}{\frac{1}{2} \sinh 2x}.$$

Nous en déduisons donc l'intégrale de (A.1)

$$\frac{4}{\beta e} * \frac{1}{2} \ln \left(\tanh \left(\frac{\beta e \phi}{4} \right) \right) = -z \sqrt{8 \frac{n_0}{\beta \varepsilon}} + cst,$$

soit

$$\ln \left(\tanh \left(\frac{\beta e \phi}{4} \right) \right) = -z \sqrt{\frac{2n_0 \beta e^2}{\varepsilon}} + cst.$$

La constante se détermine grâce à la condition aux limites selon laquelle en $z = 0$, le potentiel vaut le potentiel de surface ϕ_s . D'où l'on tire $\ln \left(\tanh \left(\frac{\beta e \phi_s}{4} \right) \right) = +cst$. On obtient donc

$$\ln \left(\tanh \frac{\beta e \phi}{4} \right) = -z \sqrt{\frac{2n_0 \beta e^2}{\varepsilon}} + \ln \left(\tanh \left(\frac{\beta e \phi_s}{4} \right) \right).$$

On pose $\kappa = \sqrt{\frac{2n_0 \beta e^2}{\varepsilon}}$, et l'équation devient

$$\tanh \frac{\beta e \phi}{4} = e^{-\kappa z} \tanh \left(\frac{\beta e \phi_s}{4} \right),$$

ou encore

$$\frac{e^{\frac{\beta e \phi}{4}} - e^{-\frac{\beta e \phi}{4}}}{e^{\frac{\beta e \phi}{4}} + e^{-\frac{\beta e \phi}{4}}} = e^{-\kappa z} \tanh \left(\frac{\beta e \phi_s}{4} \right) = \frac{e^{\frac{\beta e \phi_s}{4}} - 1}{e^{\frac{\beta e \phi_s}{4}} + 1},$$

ce qui donne après produit en croix et après avoir regroupé les termes

$$\phi(z) = \frac{2k_B T}{e} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa z} \tanh(\beta e \phi_s / 4)}{1 - e^{-\kappa z} \tanh(\beta e \phi_s / 4)} \right),$$

où ϕ_s est le potentiel de surface [59, 60].

Annexe B

Energie de charge

Dans cette annexe nous allons dans un premier temps expliquer la méthode de calcul de l'énergie sur le cas simple du potentiel déterminé dans le cadre de l'hypothèse de Debye Hückel.

Dans un second temps, nous développerons la méthode sur le potentiel que nous avons exprimé dans le cas général, dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

B.1 Energie de charge avec un potentiel de Debye-Hückel

Selon la définition qui est rencontrée dans la littérature pour le coefficient Soret, il peut être nécessaire d'évaluer l'énergie de la particule due à son environnement et qui découle d'une énergie potentielle.

Il est possible de calculer l'énergie de charge par une analogie électrostatique de construction du colloïde en apportant les charges depuis l'infini. On définit le potentiel de surface de notre particule. On travaille pour cela avec la charge q répartie en surface. La forme du potentiel de Debye-Hückel à la surface de l'ion est alors

$$\phi(a) = \frac{q}{4\pi a\epsilon(1 + \kappa a)}.$$

C'est à partir de ce potentiel de surface que l'on peut calculer l'énergie de charge du colloïde, d'une manière relativement similaire au calcul de l'énergie d'un dipôle électrostatique. Si l'on suppose que notre particule porte une charge q répartie en surface, en augmentant la charge de dq , c'est-à-dire en apportant cette charge depuis l'infini, on fournit au colloïde une énergie dW . Pour déplacer la charge d'une distance $d\vec{r}$, la force électrostatique fournit un travail $F \cdot d\vec{r}$ à la charge élémentaire. Le colloïde est fixe, par

conséquent pour apporter cette charge infinitésimale dq depuis l'infini jusqu'à la surface du colloïde, l'opérateur doit lutter contre les forces électrostatiques et fournir un travail opposé à celui des forces électrostatiques, c'est-à-dire une énergie

$$dW = -dq \int_{\infty}^a \vec{E} \cdot d\vec{r}, \quad \text{avec } \vec{E} = -\vec{\nabla}\Psi.$$

Nous sommes dans le cas d'une invariance sphérique, le gradient peut s'exprimer sous une forme simple, et le travail devient

$$\begin{aligned} dW &= dq \int_{\infty}^a \frac{d\Psi}{dr} dr \\ &= dq [\Psi(r)]_{\infty}^a. \end{aligned}$$

Par convention, le potentiel électrostatique est fixé comme nul à l'infini, ce qui s'interprète par le fait que loin du colloïde chargé, ce dernier n'a plus d'influence sur le comportement des autres particules chargées. Par conséquent, nous avons

$$dW = \Psi(a) dq.$$

On calcule donc l'énergie électrostatique par un processus de charge, nous évaluons toute l'énergie qu'à dû fournir l'opérateur à notre système pour le construire en amenant depuis l'infini toutes les charges élémentaires décrites précédemment, et l'on obtient

$$\begin{aligned} W &= \int_0^Q \Psi(a) dq \\ &= \frac{1}{2} \frac{Q^2}{4\pi a \varepsilon (1 + \kappa a)}. \end{aligned} \tag{B.1}$$

Il est possible de réécrire cette énergie en faisant apparaître le nombre de charges élémentaires Z qui composent la charge totale $Q = Ze$

$$W = \frac{1}{2} \frac{Z^2 \ell_B}{(1 + \kappa a)a} k_B T. \tag{B.2}$$

On note que cette énergie est dépendante de la température par l'intermédiaire du terme $(1 + \kappa a)$, ce qui signifie qu'elle participe au phénomène de thermodiffusion ou effet Soret. Cette énergie prend en compte l'interaction électrostatique entre la particule et les ions (mais pas l'interaction entre les particules).

B.2 Énergie de charge avec le potentiel du cas général

Nous reprenons pour cette partie l'expression du potentiel évalué dans le chapitre 3.

B.2.1 Energie de charge avec le potentiel d'ordre zéro

Nous reprenons l'expression du potentiel réduit trouvé à l'ordre zéro. Pour calculer l'énergie du colloïde, nous utilisons la technique décrite précédemment. Elle consiste à effectuer un calcul de charge par la méthode de Debye [55]. L'énergie s'écrit alors

$$W_0 = \int_0^Z k_B T y_0(r=a) dZ'.$$

Nous remplaçons le potentiel réduit par son expression (3.32)

$$W_0 = 2k_B T \int_0^Z \ln \left(\frac{1+\tilde{t}}{1-\tilde{t}} \right) dZ', \quad (\text{B.3})$$

avec

$$\tilde{t} = -\frac{1}{p} + \sqrt{1 + \frac{1}{p^2}},$$

où le paramètre p représente le rapport entre le nombre de charges Z et la charge effective Z^* ,

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \kappa a} \frac{Z \ell_B}{a} \\ &= 2 \frac{Z}{Z^*}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Il est donc possible de remplacer l'intégrale sur Z par une intégrale sur le paramètre p . L'équation (B.3) devient alors avec le changement de variable $dZ = (Z^*/2) dp$,

$$W_0 = \frac{Z^*}{2} k_B T \int_0^p 2 \ln \left(\frac{1+\tilde{t}}{1-\tilde{t}} \right) dp'.$$

La solution de cette équation donnée par mathematica est

$$W_0 = \frac{Z^*}{2} k_B T \left(2p \ln \left(\frac{p+\tilde{p}}{p-\tilde{p}} \right) - 2\tilde{p} \right),$$

avec la notation réduite

$$\tilde{p} = \sqrt{p^2 + 1} - 1. \quad (\text{B.5})$$

On remplace la charge effective par son expression donnée par l'équation (B.4) et l'on obtient

$$W_0 = \frac{Z}{p} k_B T \left(2p \ln \left(\frac{p+\tilde{p}}{p-\tilde{p}} \right) - 2\tilde{p} \right). \quad (\text{B.6})$$

Développement limité de l'énergie pour les faibles charges $p = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\kappa a} \frac{Z\ell_B}{a} \ll 1$

On effectue un développement limité des termes sous la racine carrée dans l'expression de \tilde{p} (B.5), l'équation (B.6) devient

$$W_0 = \frac{Z}{p} k_B T \left(2p \ln \left(p - 1 + 1 + \frac{p^2}{2} \right) - 2p \ln \left(p + 1 - \left(1 + \frac{p^2}{2} \right) \right) - 2 \left(1 + \frac{p^2}{2} \right) + 2 \right).$$

On factorise par p à l'intérieur des logarithmes, soit

$$W_0 = \frac{Z}{p} k_B T \left(2p \ln \left(1 + \frac{p}{2} \right) - 2p \ln \left(1 - \frac{p}{2} \right) - p^2 \right).$$

Puis, on effectue un développement limité du logarithme à l'ordre 2 en p

$$W_0 = \frac{Z}{p} k_B T (p^2) + o(p^3),$$

En première approximation, l'énergie peut donc s'écrire

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{1}{2} \frac{Z^2 \ell_B}{(1+\kappa a)a} k_B T \\ &= 2 \frac{Z^2}{Z^*} k_B T. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

On retrouve l'énergie libre calculée avec le potentiel de Debye Hückel. En effet, même si les calculs sont menés dans le cas général, le fait de passer aux approximations dans le cas où les colloïdes sont faiblement chargés en surface nous ramène à l'énergie libre que nous avons calculée dans le cadre de l'approximation de Debye-Hückel (B.2).

Développement limité de l'énergie pour les fortes charges $p = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\kappa a} \frac{Z\ell_B}{a} \gg 1$

On part de l'expression générale de W_0 (B.6) et nous effectuons le développement des termes qui se trouvent sous la racine carrée de \tilde{p} (B.5). On obtient

$$W_0 = \frac{Z}{p} k_B T \left(2p \ln \left[\frac{2p}{1} \right] - 2p + 2 \right).$$

Puis on remplace p par son expression, ce qui donne

$$W_0 = 2k_B T Z \left[\ln \left(\frac{1}{1+\kappa a} \frac{Z\ell_B}{a} \right) - 1 + \frac{2a(1+\kappa a)}{Z\ell_B} \right]. \quad (\text{B.8})$$

Il est possible de résumer les résultats sous la forme suivante pour l'ordre 0

$$W_0 = \begin{cases} 2(Z^2/Z^*)k_B T & \text{for } Z \ll Z^* \\ 2Zk_B T \ln(4Z/Z^*) & \text{for } Z^* \ll Z \end{cases}. \quad (\text{B.9})$$

B.2.2 Modification de l'énergie de charge à l'ordre 1

La fonction énergie libre peut se mettre sous la forme $W = W_0 + \frac{1}{\kappa a} W_1$, avec

$$W_1 = k_B T \int_0^Z y_1(r=a) dZ'.$$

Nous remplaçons le potentiel réduit à l'ordre 1 par son expression (3.33) que l'on utilise dans la limite $\kappa a \gg 1$, on obtient

$$W_1 = \frac{8\pi a}{4\pi Z^2 \ell_B} (1 + \kappa a) k_B T \int_0^{P_0} \frac{4\tilde{t}^3}{1 + \tilde{t}^2},$$

avec $\tilde{t} = -\frac{1}{p} + \sqrt{1 + \frac{1}{p^2}}$ et $P_0 = \frac{4\pi}{2(1 + \kappa a)} \frac{Z a \ell_B \sigma}{e}$,

soit

$$W_1 = \frac{8\pi a}{4\pi Z^2 \ell_B} (1 + \kappa a) k_B T 2 \left[2 \ln \left(\frac{P_0}{2} \right) + 2 \operatorname{arg sh} \left(\frac{1}{P_0} \right) + 1 - \sqrt{P_0^2 + 1} \right]$$

L'expression se simplifie dans le cas des faibles charges ($P_0 \ll 1$), et l'on a

$$\begin{aligned} W_1 &= \frac{8\pi a}{4\pi Z^2 \ell_B} (1 + \kappa a) k_B T 2 \left[2 \ln \left(\frac{P_0}{2} \right) - 2 \ln \left(\frac{P_0}{2} \right) + 2 \left(\frac{P_0}{2} \right)^2 + 1 - \frac{P_0^2}{2} - 1 \right] \\ &= 0 + o(P_0^3). \end{aligned}$$

Il n'y a donc pas de modification notable de la formule de l'énergie dans le cas de colloïdes faiblement chargés.

Pour les fortes charges, il est possible d'effectuer les calculs, et l'on obtient une correction qui est plus petite que les termes de W_0 (B.8), que nous avons négligés. Elle s'écrit

$$W_1 = 2Z k_B T \left(\frac{1}{1 + \kappa a} - \frac{1}{p} - \frac{2}{p} \ln \left(\frac{p}{2(1 + \kappa a)} \right) \right),$$

$$\text{avec } p = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \kappa a} \frac{Z \ell_B}{a}.$$

Bibliographie

- [1] N.O. Young et al., *J. Fluid Mech.* **6**, 350 (1959)
- [2] J.C. Giddings et al., *Macromolecules* **9**, 106 (1976)
- [3] M. Schimpf, J.C. Giddings, *Macromolecules* **20**, 1561 (1987)
- [4] D.R. Caldwell and S. A. Eide, *Deep-Sea Res.*, 28A, 1605 (1981) and 32, 965 (1985)
- [5] L.L. Zheng, D.J. Larson Jr., H. Zhang, *J. Cryst. Growth* 191, 243 (1998)
- [6] J. V. Tyrrell, *Diffusion and Heat Flow in Liquid*, Butterworth, London (1961)
- [7] R. Piazza, A. Guarino, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 208302 (2002)
- [8] R. Rusconi, L. Isa, R. Piazza, *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 605 (2004)
- [9] K.J. Zhang et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 2270 (1999)
- [10] J. Rauch, W. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 185901 (2002)
- [11] J. Rauch, W. Köhler, *Macromolecules* **38**, 3571 (2005)
- [12] S. Wiegand, *J. Phys. Cond. Matt.* **16**, R357 (2004)
- [13] B.-J. de Gans, R. Kita, S. Wiegand, J. Luettmer-Strathmann, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 245501 (2003)
- [14] R. Kita et al., *J. Chem. Phys.* **121**, 3874 (2004)
- [15] R. Kita, P. Polyakov, S. Wiegand, *Macromolecules* **40**, 1638 (2007)
- [16] D. Braun, A. Libchaber, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 188103 (2002)
- [17] S. Iacopini, R. Piazza, *Europhys. Lett.* **63**; 247 (2003)
- [18] S. Duhr, D. Braun, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131921 (2005)
- [19] F. Zheng, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **97**, 255 (2002)
- [20] A. Mohan, H. Brenner, *Phys. Fluids* **17**, 038107 (2005)
- [21] K. I. Morozov, *JETP* **88**, 944 (1999)
- [22] E. Bringuier, A. Bourdon, *Phys. Rev. E* **67**, 011404 (2003)

- [23] J.K.G. Dhont, *J. Chem. Phys.* **120**, 1632 and 1642 (2004)
- [24] H. Ning et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 204911 (2006)
- [25] A. Parola, R. Piazza, *Eur. Phys. J. E* **15**, 255 (2004)
- [26] S. Duhr, D. Braun, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 168301 (2006)
- [27] S. Duhr, D. Braun, *PNAS* **103**, 19678 (2006)
- [28] E. Blums, S. Odenbach, A. Mezulis, M. Maiorov, *Phys. Fluids* **10**, 2155 (1998)
- [29] A. Mezulis, M. Maiorov, E. Blums, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 221 (2002)
- [30] J. Lenglet, A. Bourdon, J. C. Bacri, G. Demouchy, *Phys Rev E.* **65**, 031408 (2002)
- [31] G. Demouchy et al., *J. Phys. D Appl. Phys.* **37**, 1417 (2004)
- [32] E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.* **83**, 77 (1981)
- [33] J.L. Anderson, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **21**, 61 (1989)
- [34] B. Diu, D. Lederer, C. Guthmann, B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann (1996)
- [35] I.A. Shkel, O.V. Tsodikov, M.T. Record, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5161 (2000)
- [36] C. Soret, *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève* **t.II**, 48 (1879)
- [37] J. K. Platten, P. Costèque, *Eur. Phys. J. E* **15**, 235 (2004)
- [38] R. Ferrari, F. Paparella, *J. Phys. Oceanogr.* **33**, 2214 (2003)
- [39] D. Reith, F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **112**, 2436 (2000)
- [40] P.-A. Artola, B. Rousseau, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 125901 (2007)
- [41] C. Debuschewitz, W. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055901 (2001)
- [42] S.R. de Groot, P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, North Holland Publishing, Amsterdam (1962)
- [43] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, D. Talbot, *J. Colloid Interface Sci.* **255**, 293 (2002)
- [44] M. Giglio, A. Vendramini, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 561 (1975)
- [45] M. Giglio, A. Vendramini, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 26 (1977)
- [46] S. A. Putnam, D. G. Cahill, *Langmuir* **21**, 5317 (2005)
- [47] J.C. Bacri et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5032 (1995)
- [48] S. Duhr, D. Braun, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 038103 (2006)
- [49] A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 138301 (2007)
- [50] V.G. Levich, V.S. Krylov, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1**, 293 (1969)
- [51] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Elsevier (1987)

- [52] E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique Physique*, Edition du CNRS (1991)
- [53] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill (1965)
- [54] A. Nayfeh, *Perturbation Methods*, J. Wiley and Sons, New York (1973)
- [55] Y. Levin, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1577 (2002)
- [56] M. Aubouy, E. Trizac, L. Bocquet, *J. Phys. A Math. Gen.* **36**, 5835 (2003)
- [57] E. Trizac, M. Aubouy, L. Bocquet, *J. Phys. Condens. Matt.* **15**, S291 (2003)
- [58] L. Bocquet, E. Trizac, M. Aubouy, *J. Chem. Phys.* **117**, 8138 (2002)
- [59] D. Andelman, *Handbook of Biological Physics*, R. Lipowsky and E. Sackmann, (1995)
- [60] J.-L. Barrat, J.-P. Hansen, *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*, Cambridge University Press, Cambridge (2003)
- [61] H. Brenner, *J. Coll. Interf. Sci.* **68**, 422 (1979)
- [62] H.T. Davis, L.E. Scriven, *Adv. Chem. Phys.* **49**, 357 (1982)
- [63] S. Semenov, M Schimpf, *Phys. Rev. E.* **69**, 011201 (2004)
- [64] D. W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, Elsevier (1990)
- [65] F. Cousin, V. Cabuil, *J. Mol. Liq.* **83**, 203 (1999)
- [66] A. R. Denton, *Phys. Rev. E* **62**, 3855 (2000)
- [67] S. Fayolle, T. Bickel, S. Le Boiteux, A. Würger, *Phys. Rev. Lett* **95**, 208301 (2005)
- [68] J.K.G. Dhont et al., *Langmuir* **23**, 1674 (2007)
- [69] J.C. Giddings, P.M. Shinudu, S.N. Semenov, *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 454 (1995)
- [70] M. Deserno, H.-H. von Grünberg, *Phys. Rev. E* **66**, 011401 (2002)