

THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS VI
PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité :

Matière Condensée, Chimie et Organisation

présentée

par Jean-François DUFRECHE

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

Sujet de la thèse :

**Dynamique des Ions en Solution et aux Interfaces :
Modèles et Applications**

soutenue le 17 décembre 2001

devant le jury composé de :

M Jean-Claude Rayez	<i>Président</i>
M Hubert Doubre	<i>Rapporteur</i>
M Alain Fuchs	<i>Rapporteur</i>
M Jean-Pierre Badiali	<i>Examineur</i>
M Jean-Pierre Hansen	<i>Examineur</i>
M Pierre Turq	<i>Examineur</i>

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées de l'Université Pierre et Marie Curie (LI2C), sous la direction de Pierre Turq. Il a inspiré ce travail tout en me faisant bénéficier de sa grande expérience. Toujours soucieux d'appliquer les développements théoriques à des résultats expérimentaux très concrets, il m'a en outre donné tous les moyens nécessaires pour mener à bien cette thèse. Je le remercie chaleureusement pour son soutien constant, sa bonne humeur et la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Mes remerciements s'adressent aussi en tout premier lieu aux autres membres de mon jury. Je remercie ainsi Messieurs Hubert Doubre et Alain Fuchs qui ont accepté la charge de rapporteur, ainsi que Messieurs Jean-Pierre Badiali, Jean-Pierre Hansen et Jean-Claude Rayez qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail et le juger. Qu'ils veuillent bien daigner recevoir ici l'expression de mon profond respect.

Je souhaite aussi remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé à accomplir ce travail et à rédiger ce mémoire. J'exprime avant tout ma reconnaissance à Olivier Bernard qui m'a accompagné tout le long de cette thèse. C'est lui qui m'a enseigné la plus grande partie de ce que je sais sur les phénomènes de transport dans les solutions d'électrolytes. Il n'a pas hésité à reprendre dans le détail certaines idées. Je le remercie vivement pour ses conseils avisés, sa patience et son attention constante. Nos rapports ont toujours été enrichissants, tant sur le plan humain que scientifique.

La partie concernant le couplage de modes a été réalisée en collaboration avec Biman Bagchi de l'Indian Institute of Science (Inde). Lorsqu'il m'a accueilli à Bangalore dans son laboratoire, son attention particulière pour les problèmes scientifiques et pratiques a rendu mon séjour particulièrement agréable. Qu'il reçoive ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je ne saurais oublier dans ces remerciements tous ceux que j'ai eu la chance de côtoyer en Inde, en particulier Sarika, Vasanthi, Srini et Arnab qui m'a à la fois initié au couplage de modes et à la civilisation orientale.

Marie Bénichou-Jardat m'a permis de réaliser les simulations de dynamique brownienne; nos discussions fructueuses, son enthousiasme et sa gentillesse ont été d'un grand soutien. Je lui en suis très reconnaissant. Je remercie aussi Thierry Olynk qui a participé à ces calculs. Il a développé un programme qui nous a permis d'exploiter les résultats facilement.

Les simulations numériques sur l'argile ont été réalisées par Virginie Marry. Je la remercie pour les nombreuses conversations « en chanté » qui ont rendu nos rapports fort

agréables.

J'ai beaucoup apprécié de côtoyer pendant mon séjour au LI2C de nombreux chercheurs motivants. Je remercie ainsi spécialement Thierry Cartailier, qui m'a enseigné en DEA la physique statistique des liquides, Jean-Pierre Simonin, avec qui j'ai fait mes débuts dans le monde de la recherche lors d'un stage il y a déjà 6 ans, Didier Devilliers qui a été mon tuteur lors de mon initiation à l'enseignement supérieur, Claude Treiner, Serge Durand-Vidal, Emmanuelle Dubois et Jean Chevalet avec qui j'ai eu de nombreuses discussions intéressantes et constructives pendant les heures tardives où nous étions les seuls au laboratoire. Mes remerciements vont aussi à Marius Chemla, ancien directeur du laboratoire, François Rouelle, Frédéric Lantelme, Denise Krulic, Nicolas Fatouros, Henri Groult, Éric Mahé, à tous ceux de l'équipe sur les ferrofluides, et aux ingénieurs du laboratoire, Michel Vogler et Éric Balnois.

Un grand merci aussi aux collègues de mon âge avec qui j'ai partagé soucis et joies : Virginie Marry déjà citée, Anne-Laure Rollet, Yann Laudernet et Christian Simon, avec qui j'ai eu nombreuses discussions passionnées. Je ne saurais oublier Hendrawan, Benjamin Kaplan, Arnaud Mantoux, Nicolas Papaïconomou et Guillaume Mériguet. J'ai toujours eu avec eux de très bons rapports et leur amitié m'a été précieuse. Merci aussi à Françoise Brosset, Nathalie Prulière, Brigitte Carrez, Brigitte Pla, Patrick Genevois, Luc-Henry Jolly et Ludovic Four qui m'ont rendu la vie agréable au laboratoire en me facilitant les tâches administratives ou en gardant une infrastructure qui fonctionne. Je remercie aussi Olivier Bénichou ; nos discussions m'ont permis de mieux comprendre certains aspects mathématiques.

Enfin, je ne voudrais pas oublier dans ces remerciements ceux qui m'ont encouragé et soutenu bien avant le début de cette thèse : mes amis, ma famille, et en tout premier lieu mes parents.

Table des matières

1	Introduction	9
1.1	Description statique des solutions d'électrolytes	11
1.1.1	Distances liées à la géométrie du système	11
1.1.2	Distances liées aux charges	12
1.1.3	Conséquences sur les propriétés d'équilibre	13
1.2	Description dynamique des solutions d'électrolytes	13
1.2.1	Temps caractéristiques	14
1.2.2	Intérêt de notre étude	15
1.3	Description des ions par le modèle de la particule brownienne	17
1.4	Plan de notre étude	18
2	Description des solutions ioniques	21
2.1	Description des solutions ioniques à l'équilibre par le modèle du solvant continu	21
2.1.1	Le modèle du solvant continu	21
2.1.2	Modèle primitif des solutions d'électrolytes	25
2.1.3	Méthodes théoriques de résolution	28
2.2	Approche thermodynamique du transport	35
2.2.1	Lois de conservation et coefficients de transport	35
2.2.2	Limite diffusive	43
2.3	Dynamique des solutions d'électrolytes : du solvant discret au solvant continu	50
2.3.1	Coefficients de transport ioniques au niveau Liouville	50
2.3.2	Théorie de Fuoss-Onsager	54
2.3.3	Dynamique des ions par les théories du mouvement brownien	60
3	Diffusion mutuelle d'électrolytes dissociés	69
3.1	Introduction	69
3.1.1	Théories microscopiques et phénoménologiques de la diffusion . . .	70
3.1.2	Aspects expérimentaux	71
3.2	Théorie brownienne des électrolytes	73
3.2.1	Équations de départ	73
3.2.2	Lien avec l'équation de Smoluchowski	75
3.3	Référentiel théorique et référentiel expérimental	78
3.3.1	Référentiel utilisé au niveau Smoluchowski	78

3.3.2	Calcul de la correction de référentiel	81
3.4	Calcul du coefficient de diffusion mutuelle	82
3.4.1	Obtention de l'expression générale	82
3.4.2	Influence de la relaxation sur la théorie de la diffusion mutuelle . .	85
3.5	Expressions analytiques des grandeurs obtenues par MSA	86
3.5.1	Diffusion mutuelle	86
3.5.2	Coefficient osmotique	88
3.5.3	Conductivité	89
3.6	Résultats et discussion	90
3.6.1	Diffusion mutuelle	90
3.6.2	Autocohérence du modèle primitif	92
3.7	Conclusion	96
3.8	Appendice : correction électrophorétique du second ordre	96
4	Diffusion mutuelle d'électrolytes associés	99
4.1	Importance de la paire pour la dynamique. Cas idéal	100
4.1.1	Modélisation hydrodynamique de la paire	100
4.1.2	Modes normaux du système dans le cas idéal	100
4.2	Modes normaux du système non idéal	102
4.2.1	Flux des particules	102
4.2.2	Écriture du terme de réaction chimique	102
4.2.3	Calcul du coefficient de diffusion mutuelle	104
4.2.4	Simplification de l'expression de D_m	106
4.3	Modes normaux avec des composants de mobilité multiple	108
4.3.1	Principe	108
4.3.2	Expression générale du coefficient de diffusion mutuelle	109
4.4	Évaluation des différentes grandeurs par MSA	110
4.4.1	Calcul des termes d'activité	110
4.4.2	Mise en œuvre	112
4.5	Résultats et discussion	112
4.5.1	Influence des différents paramètres	112
4.5.2	Autocohérence du modèle	115
4.6	Conclusion	116
5	Calcul du coefficient de diffusion mutuelle par dynamique brownienne	119
5.1	Méthode de la dynamique brownienne	120
5.1.1	Équation stochastique du mouvement	120
5.1.2	Interactions entre les particules	121
5.1.3	Mise en œuvre	123
5.2	Calcul des coefficients de transport	123
5.2.1	Formules sans référentiel explicite	123
5.2.2	Référentiel dans les simulations de dynamique brownienne	125
5.2.3	Termes d'équilibre pour le calcul de D_m	128

5.3	Résultats et discussion	129
5.3.1	Coefficient de diffusion mutuelle	129
5.3.2	Autocohérence du modèle	131
6	Théorie de couplage de modes pour l'autodiffusion	135
6.1	Introduction	135
6.2	Principe général du couplage de modes	137
6.2.1	Comportement des fonctions de corrélation	137
6.2.2	Technique de l'opérateur projection de Mori-Zwanzig	139
6.2.3	Théorie de couplage de modes	141
6.3	Calcul de la friction	143
6.3.1	Décomposition des différents termes	143
6.3.2	Calcul du terme de relaxation	145
6.3.3	Mise en œuvre	148
6.4	Résultats et Discussion	149
6.4.1	Coefficients d'autodiffusion	149
6.4.2	Dépendance temporelle : fonction d'autocorrélation des vitesses et coefficient de diffusion dépendant du temps	150
6.4.3	Coefficient d'autodiffusion aux temps courts	153
6.5	Conclusion	154
7	Dynamique des ions en milieu confiné : exemple de l'argile	157
7.1	Introduction	157
7.1.1	Géométrie du système	157
7.2	Propriétés d'équilibre : approches mésoscopique et microscopique	160
7.2.1	Distributions ioniques	160
7.2.2	Effet Donnan	164
7.3	Transport des ions dans l'espace interfoliaire : électroosmose et conductivité	167
7.3.1	Électroosmose	167
7.3.2	Conductivité	168
7.4	Conclusion	175
8	Conclusion	177
	Bibliographie	181

Chapitre 1

Introduction

L'étude des propriétés de transport dans les solutions d'électrolytes est un problème ancien, du moins en ce qui concerne les solutions non confinées. Il suffit pour s'en convaincre de mentionner la fameuse loi de Kohlraush (1887) pour la conductivité (électrique) en racine carrée de la concentration. Debye et Hückel (1927) puis Onsager (1927-1932) donnèrent à cette loi empirique un fondement théorique. Grâce à ces travaux fondateurs, nous disposons pour la plupart des coefficients de transport (conductivité, diffusion mutuelle, autodiffusion et viscosité) des lois limites précises. Celles-ci ne restent malheureusement valables que pour des concentrations très faibles, inférieures à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ dans le meilleur des cas qui est celui des électrolytes 1-1 (comme NaCl) dans l'eau dont la constante diélectrique est très élevée ($\epsilon_r = 78,3$ à 25°C ¹). Plusieurs tentatives ont ainsi été essayées pour les améliorer. Notre travail s'inscrit dans cette optique.

Le cas des *solutions aqueuses* est le plus important au niveau des applications. En effet, l'eau, liquide le plus abondant sur notre planète, a un rôle fondamental dans les processus biologiques ou géologiques et contient presque toujours des « impuretés », souvent chargées. Par exemple l'eau de mer est une solution complexe d'électrolytes contenant de nombreux ions parmi lesquels Na^+ , Cl^- et dans une moindre mesure Mg^{2+} et SO_4^{2-} sont majoritaires. Par ailleurs, dans le règne animal, l'influx nerveux est transmis par le passage de petits ions comme Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Cl^- à travers des membranes. C'est en élucidant des questions fondamentales liées aux solutions d'électrolytes simples ou complexes, en général inorganiques, que nous pourrions interpréter la particularité de tels systèmes.

Malheureusement, leur étude ne saurait se contenter de lois limites obtenues pour des solutions très diluées. Ainsi la concentration du chlorure de sodium dans l'eau de mer est grosso modo de l'ordre de 1 mol L^{-1} . Les progrès réalisés pour améliorer cette description des phénomènes de transport dans les électrolytes ont toujours été liés à ceux accomplis dans l'explication des propriétés d'équilibre. Par exemple, à l'origine, en appliquant l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée, Debye et Hückel ont fourni une interprétation en termes d'atmosphère ionique (c'est à dire en termes de répartition spatiale des charges

¹et sous 1 bar. Comme les propriétés physiques considérées dans cette étude le seront toujours à cette pression, nous ne le précisons plus. D'ailleurs, pour les phases condensées, les propriétés physiques dépendent peu de cette grandeur.

autour d'un ion) pour les écarts à l'idéalité observés dans les solutions diluées. Ce concept a ensuite permis de comprendre que la relaxation de cette atmosphère expliquait en partie la diminution de la conductivité observée expérimentalement quand on augmente la concentration du sel. L'autre raison était liée aux interactions hydrodynamiques entre les sillages des particules (effet couramment appelé « effet électrophorétique »). Sans remettre en question la validité de ces lois limites, la physique statistique a permis non seulement de leur donner un fondement un peu plus rigoureux, mais aussi de les étendre à des concentrations plus importantes. En particulier, depuis les années 60, de grands progrès ont été effectués dans la description des propriétés d'équilibre des électrolytes. Les interactions coulombiennes dont la portée rebutait les théoriciens se sont révélées plus faciles à manipuler que les interactions plus « douces » comme la liaison hydrogène. On a pu prendre en compte explicitement la taille des particules ou leur association.

Nous nous proposons ici d'étendre les lois du transport dans les électrolytes jusqu'à des concentrations élevées (1 ou 2 mol L⁻¹), en utilisant les méthodes les plus récentes pour décrire l'équilibre. Parmi celles-ci, nous utiliserons principalement l'approximation sphérique moyenne (Mean Spherical Approximation, MSA), qui a le grand avantage de donner pour les grandeurs thermodynamiques d'équilibre des formules analytiques.

La plupart de ces études récentes pour décrire les solutions d'électrolytes, du moins en ce qui concerne celles conduisant à des résultats explicites (analytiques), reposent sur une description *continue* du solvant, où les molécules de celui-ci ne sont pas traitées explicitement mais sont modélisées par un continuum diélectrique et visqueux (figure 1.1).

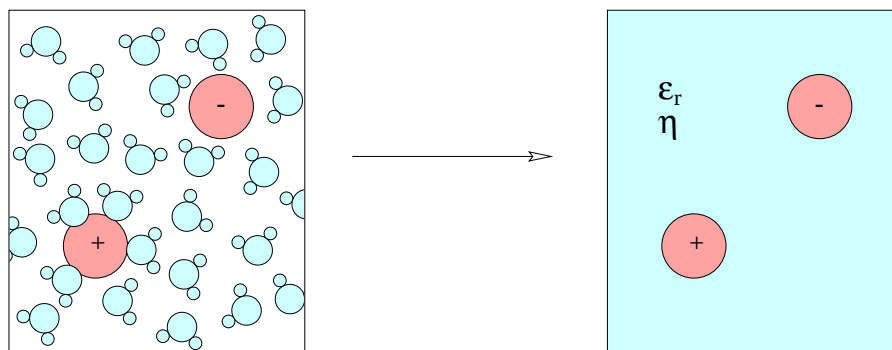


FIG. 1.1 – Modélisation en solvant continu d'une solution aqueuse d'électrolytes.

Un tel modèle est intéressant car les phénomènes statiques et dynamiques intervenant dans les solutions d'électrolytes présentent deux aspects qu'il est difficile d'intégrer simultanément.

- Sur de petites échelles de distance et de temps le caractère moléculaire du solvant joue un rôle fondamental. De nombreuses propriétés d'équilibre et de transport ne peuvent ainsi être obtenues qu'en considérant explicitement le solvant.
- En revanche, sur de plus larges échelles, les interactions entre les ions sont « moyennées sur le solvant ». Tant en distances qu'en déplacements, plusieurs dizaines de

molécules de solvant sont alors mises en jeu. Ainsi, certaines propriétés ne concernant que les ions peuvent ne pas dépendre *directement* du caractère moléculaire du solvant.

Dans ce dernier cas, il est raisonnable d'essayer de ne garder explicitement dans la description que les particules de soluté. Le solvant est alors traité comme un continuum. On peut ainsi modéliser ses propriétés électrostatiques par sa constante diélectrique ϵ_r ou ses propriétés dynamiques par sa viscosité η (figure 1.1). Dans le cadre de ce *modèle de solvant continu*, l'influence de celui-ci sur les propriétés d'équilibre est donc prise en compte par l'intermédiaire d'un potentiel effectif entre les particules de soluté. L'étude des propriétés dynamiques nécessite en outre de prendre en compte le mouvement du solvant, généralement par un modèle de fluide visqueux. Cela se traduit par des interactions hydrodynamiques entre les particules de soluté.

Même si l'image physique de ce modèle est intuitivement évidente, sa justification, tant pour la structure que pour la dynamique l'est beaucoup moins. Elle repose sur un découplage entre certaines propriétés que nous allons maintenant brièvement expliciter en analysant les grandeurs caractéristiques des solutions d'électrolytes.

1.1 Description statique des solutions d'électrolytes

La structure et les propriétés thermodynamiques du milieu sont la conséquence directe des interactions entre les particules. On peut les décrire par quelques *distances caractéristiques* que l'on peut préciser.

1.1.1 Distances liées à la géométrie du système

Ces distances permettent aussi de caractériser des milieux non chargés, constitués de particules neutres sans interactions à longue portée. Elles sont liées à la géométrie du système, indépendamment de la charge des ions.

Taille des particules

Comme nous nous contenterons de modèles classiques, nous ne traiterons pas explicitement les échelles de distances infra-atomiques. La taille d'une molécule d'eau (que l'on ne définit pas ici rigoureusement car celle-ci n'est pas à symétrie sphérique) est de l'ordre de 2,5 Å. La taille d'un ion i que nous considérerons sphérique peut être quantifiée par son diamètre σ_i . Dans le cas d'une description à solvant continu, il faut inclure dans cette taille la couche des molécules d'eau qui le solvant. Les tailles effectives sont ainsi plus grosses que les tailles de l'ion nu (diamètre de Pauling).

On pourrait croire qu'une description à solvant continu n'est valable que si l'ion est beaucoup plus grand que le solvant. En fait nous verrons que pour l'étude des propriétés d'équilibre, une telle description est toujours justifiée à condition de considérer le potentiel d'interaction effectif (moyenné sur les configurations du solvant) entre les particules de

soluté qui inclut ainsi la solvatation. Dans le cas des propriétés dynamiques, une telle description n'est en revanche pas toujours valide. Mais le critère porte plus sur les masses relatives que sur les tailles.

Distance moyenne entre particules

En notant C la concentration d'une espèce, l'espace moyen l entre les particules est de l'ordre de

$$l = \left(\frac{1}{C} \right)^{1/3}. \quad (1.1)$$

Nous utiliserons dans cette thèse pour C les concentrations réelles (en particules par m^3 dans le système international d'unité (SI)) afin d'alléger les notations dans notre description statistique des électrolytes. La conversion en moles par litre est évidente ; il suffit par exemple ici de diviser C par $10^3 N_A$ où N_A est le nombre d'Avogadro.

Distances liées aux conditions aux limites

Dans certains milieux, d'autres échelles de taille peuvent apparaître. Par exemple la distance b entre charges pour les ions multiplement chargés ou les polyélectrolytes. De même, dans le milieu confiné, la géométrie externe à la solution impose une autre distance caractéristique. Lorsque nous étudierons l'argile hydratée, qui peut être modélisée par une succession de feuillets parallèles, chargés et séparés par la solution, le paramètre physique sera ainsi la distance entre les feuillets.

1.1.2 Distances liées aux charges

Distance de Bjerrum

Elle représente physiquement la distance pour laquelle l'énergie électrostatique entre deux charges élémentaires est de l'ordre de grandeur de l'agitation thermique $k_B T$. Soit

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (1.2)$$

avec e la charge élémentaire, ϵ_0 la constante diélectrique du vide, ϵ_r la constante diélectrique relative du solvant, k_B la constante de Boltzmann et T la température. A 25 °C, dans l'eau, L_B est de l'ordre de 7,1 Å.

Distance de Debye

La plus utilisée des distances caractéristiques dans les électrolytes est la distance de Debye. Elle représente la taille caractéristique de l'écrantage électrostatique par les ions dans la solution dans le modèle de Debye-Hückel. Elle fait ainsi intervenir la charge, la concentration des ions et les propriétés diélectriques du solvant. C'est donc une grandeur

caractéristique de la solution et non pas du solvant pur comme la distance de Bjerrum. On utilise en fait l'inverse κ_D de cette distance dont l'expression est donnée par

$$\kappa_D^2 = 4\pi L_B \sum_i C_i Z_i^2 \quad (1.3)$$

où Z_i est le nombre de charge de l'espèce i . Il s'agit ainsi d'un « mélange » (plus qu'une moyenne) entre la distance de Bjerrum et une distance moyenne effective des espèces chargées obtenue à partir de la force ionique $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$. Pour des systèmes infiniment dilués, l'écrantage ne se fait pas et la distance de Debye diverge. Pour une solution de NaCl molaire dans l'eau à 25 °C, la distance de Debye est de l'ordre de 4,3 Å à 1 mol L⁻¹.

1.1.3 Conséquences sur les propriétés d'équilibre

La valeur relative de ces distances caractéristiques permet de prévoir plusieurs conséquences structurales.

Écrantage des forces coulombiennes

Si $l \gg L_B$, le caractère coulombien se manifeste peu par des écarts à l'idéalité, même s'il impose l'électroneutralité statique.

Association électrostatique

Si $-Z_i Z_j L_B \gg \sigma_i + \sigma_j$, l'interaction électrostatique est tellement forte qu'il se forme dans la solution des paires d'ions. Dans l'eau, la constante diélectrique est suffisamment élevée pour ne pas associer les électrolytes 1-1. En revanche, les sels 2-2, et certains 2-1 de petites tailles sont associés. Dans les solvants de constante diélectrique plus faible, on peut même associer les électrolytes 1-1.

Autres conséquences

Pour les polyélectrolytes, la condensation électrostatique de Manning a lieu si $l \gg L_B$. Pour les milieux confinés, nous verrons par exemple que, dans le cas de l'argile, un électrolyte ne peut pas s'intercaler dans l'espace inter-foliaire si la distance entre les feuillets est inférieure à la distance de Debye.

1.2 Description dynamique des solutions d'électrolytes

La dynamique des solutions d'électrolytes peut se résumer, aussi bien pour les phénomènes de transport stationnaires que pour les phénomènes dépendant du temps à proprement parler, comme les réactions chimiques, par l'existence de *temps caractéristiques*. Leur valeur relative permet de justifier physiquement la valeur des modèles.

1.2.1 Temps caractéristiques

Temps liés au solvant

Le temps caractéristique τ_{ion} des fluctuations de concentration d'un ion dans un volume V est relié à son coefficient de diffusion D_{ion} par

$$\tau_{\text{ion}} = \frac{V^{2/3}}{6D_{\text{ion}}}. \quad (1.4)$$

On peut prendre pour V le volume d'une molécule de solvant, soit environ $30 \text{ \AA}^3$ dans le cas de l'eau. Ainsi, τ_{ion} représente le temps que met l'ion à diffuser sur une distance de l'ordre de la taille des molécules de solvant. En prenant un coefficient de diffusion pour l'ion égal à $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, τ_{ion} est ainsi de l'ordre de 15 ps. Sur des échelles de temps supérieures à τ_{ion} , l'ion « visite » plusieurs molécules d'eau : l'influence du solvant est donc moyennée.

Un deuxième temps caractéristique est le temps associé à la propagation du mouvement hydrodynamique du solvant. C'est donc le temps caractéristique correspondant à la diffusion de la quantité de mouvement. Il peut s'exprimer par :

$$\tau_{\text{hydro}} = \frac{V^{2/3}}{\nu} \quad (1.5)$$

où ν est la viscosité cinématique du solvant. Pour l'eau, τ_{hydro} est ainsi de l'ordre de 0,2 ps. Si l'on regarde les fluctuations de température, le temps caractéristique associé est

$$\tau_T = \frac{V^{2/3}}{\lambda C_P} \quad (1.6)$$

avec λ la conductivité thermique et C_P la capacité calorifique (à pression constante) de la solution. Pour l'eau, τ_T est de l'ordre de 0,7 ps. Pour que l'on puisse considérer que l'ion diffuse dans un milieu visqueux de température homogène, il faut que τ_{ion} soit supérieur à ces deux temps caractéristiques, ce qui est le cas ici. Sinon, une modélisation à solvant continu nécessiterait de tenir compte explicitement de la propagation du mouvement hydrodynamique du solvant et de la chaleur. Il faudrait par exemple tenir compte explicitement du temps dans l'équation de Navier-Stokes ce qui compliquerait énormément les calculs et réduirait l'intérêt du modèle.

Pour que lors de son mouvement, un ion ressente le solvant comme un continuum diélectrique de constante ϵ_r , il faut que les molécules d'eau aient le temps de se retourner afin de permettre l'écrantage instantané de sa charge. Cela peut se quantifier par le temps de relaxation diélectrique de Debye $\tau_{\text{diélec}}$. Les phénomènes ayant lieu à des temps inférieurs au temps de Debye sont trop rapides pour permettre le retournement des molécules d'eau. La polarisation d'orientation des molécules est donc bloquée et la constante diélectrique effective est inférieure à la valeur statique. Ainsi pour l'eau à 25 °C, la constante diélectrique passe de 78,3 à 5 (et non pas 1 car il reste toujours les polarisations atomiques et électroniques). Si les phénomènes ont lieu pour des temps supérieurs à $\tau_{\text{diélec}}$, les molécules de

solvant peuvent suivre et la constante diélectrique a la valeur statique. Dans les situations intermédiaires, le solvant se couple à l'excitation, d'où une absorption importante.

Dans le cas de l'eau, le temps de relaxation de Debye $\tau_{\text{diélec}}$ est égal à 8,3 ps, ce qui est inférieur à τ_{ion} . On peut donc bien considérer que le déplacement des ions se fait dans un continuum diélectrique dont la constante est égale à la valeur statique.

Temps liés aux ions

La dynamique propre de l'électrolyte fait apparaître divers temps caractéristiques représentant différents modes, propagatifs ou non. La propriété fondamentale d'une solution d'électrolyte est l'électroneutralité locale, imposée par la forte attraction électrostatique entre les espèces. Celle-ci relaxe sur une échelle de temps appelée temps de Debye τ_D qui traduit le temps nécessaire pour le retour à l'électroneutralité locale. Il convient de ne pas confondre ce temps avec celui de la relaxation diélectrique qui porte le même nom. Comme nous étudierons le transport des ions, nous utiliserons dans cette étude cette appellation pour le retour à l'électroneutralité. Pour une solution diluée, il vaut

$$\tau_D^{-1} = 4\pi L_B \sum_i Z_i^2 C_i D_i \quad (1.7)$$

avec C_i et D_i la concentration et le coefficient d'autodiffusion de l'espèce i . Pour un électrolyte en solution aqueuse, le temps de Debye qui est infini quand la solution est infiniment diluée, est de l'ordre de la nanoseconde quand la concentration se rapproche de 1 mol L⁻¹.

Un autre temps intéressant dans la description de la dynamique des ions est le temps de relaxation de leur vitesse

$$\tau_{\text{vit}} = D_{\text{ion}} M_{\text{ion}} / k_B T \quad (1.8)$$

qui vaut typiquement 0,1 ps pour de petits ions comme Cl⁻. Si l'on se place sur des échelles de temps supérieures à τ_{vit} , les vitesses des ions relaxent instantanément. La description des ions dans le modèle du solvant continu est alors plus simple puisqu'il n'est plus nécessaire de se soucier de leur vitesse.

Il existe d'autres temps caractéristiques moins fondamentaux. Citons par exemple les temps caractéristiques de relaxation chimique, ou les temps associés aux modes propagatifs de migration ou de diffusion que notre étude sur les phénomènes de transport permettra de calculer.

1.2.2 Intérêt de notre étude

Cette analyse des différents temps caractéristiques permet de mettre en perspective notre travail par rapport aux différentes méthodes pour décrire les solutions d'électrolytes, représentées sur la figure 1.2.

Pour les temps très courts, largement inférieurs à la picoseconde, les électrons gardent leurs caractères propres et on peut observer les phénomènes qui en découlent. Par exemple,

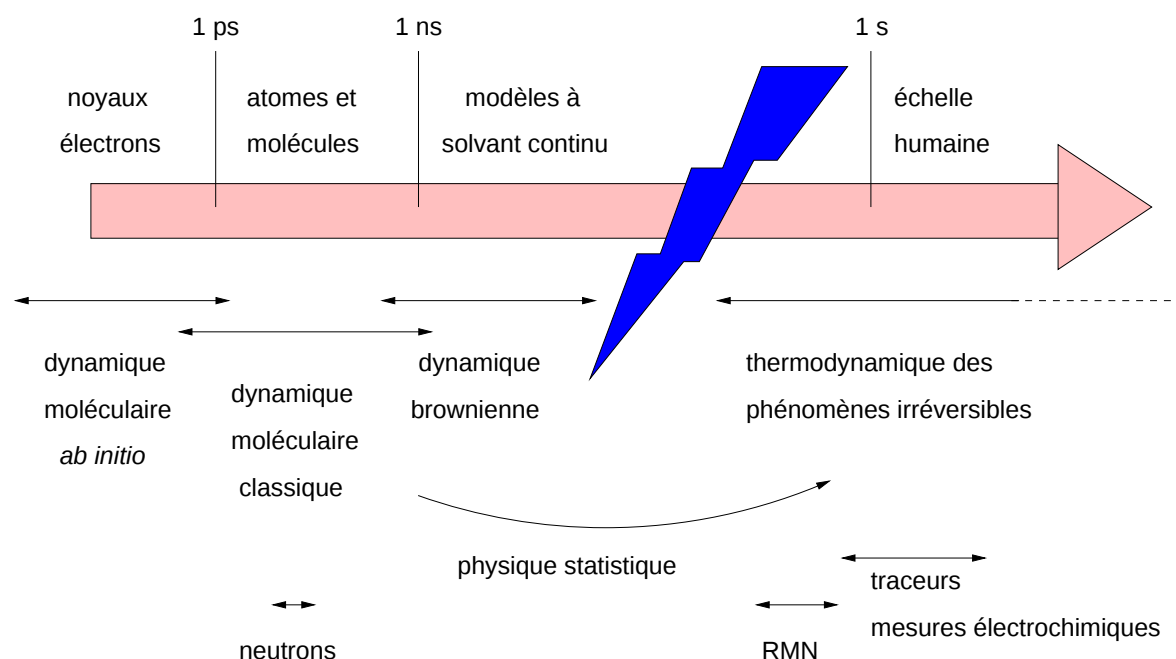


FIG. 1.2 – Méthodes d'étude du transport dans les solutions aqueuses d'électrolytes.

c'est à cette échelle que les polarisabilités atomiques et électroniques des molécules réagissent. L'étude de la dynamique ne peut se faire qu'en traitant explicitement les électrons. Les méthodes de simulations utilisées sont donc forcément quantiques. Il s'agit de la *dynamique moléculaire ab initio* ainsi dénommée car elle ne nécessite pas (en principe) de paramètres ajustables. Bien qu'elle permette en théorie de retrouver toutes les grandeurs de transport, les limitations matérielles lui imposent de ne simuler que quelques dizaines d'atomes sur quelques picosecondes. La dynamique de la solution obtenue est donc bien en deçà des temps caractéristiques des ions (en particulier le temps de Debye), ce qui interdit pour l'instant à cette méthode de calculer les coefficients de transport ioniques.

Sur des échelles de temps intermédiaires, on peut utiliser un modèle classique pour la solution. Le transport est généralement étudié par la *dynamique moléculaire* où l'on calcule les trajectoires des ions et des molécules de solvant. La complexité des interactions entre les molécules d'eau empêche tout calcul analytique quantitatif. En outre, les limitations des machines ne permettent pas pour l'instant de dépasser raisonnablement quelques nanosecondes. Le temps de Debye étant sensiblement plus grand dans le cas des solutions pas trop concentrées, la dynamique moléculaire ne peut prétendre calculer les coefficients de transports ioniques si la solution est trop diluée².

Si l'on se place sur des temps bien supérieurs à τ_{ion} , les particules de solutés ne ressentent plus les détails microscopiques du solvant. On peut donc ne prendre en compte que les degrés de liberté associés aux ions. La théorie qui permet de prédire la dynamique d'une

²En outre, on ne peut dans ce cas simuler que très peu d'ions (en raison du grand nombre de molécules de solvant), ce qui limite d'autant plus la précision de la méthode.

telle description est la *théorie du mouvement brownien*. Les simulations numériques sont ainsi appelées *dynamique brownienne*. Dans, ce cas, même si les phénomènes aux temps courts sont perdus, il est possible d'obtenir des trajectoires bien plus longues que le temps de Debye, ce qui permet le calcul des coefficients de transport des ions. Un tel modèle qui n'est ni microscopique, puisque le solvant n'est pas traité explicitement, ni macroscopique, puisque l'on décrit précisément les ions est parfois appelé *mésoscopique*.

La plupart des mesures expérimentales et des situations physiques modélisées ont lieu à une toute autre échelle. Sur des temps proches de la seconde, on ne s'intéresse pas aux détails précis de la solution, mais à son comportement macroscopique. La théorie utilisée est ainsi thermodynamique : c'est la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Elle nécessite pour être utilisée la connaissance des coefficients de transport que l'on peut, soit mesurer, soit obtenir par une analyse microscopique grâce à la physique statistique.

Ces descriptions macroscopiques requièrent des expressions compactes pour les traitements des données expérimentales. Elles ne peuvent se contenter de simulations numériques - aussi sophistiquées soient-elles - simulations qui ne peuvent donner des informations que pour des systèmes bien particuliers. Le but principal de notre étude est de fournir de telles expressions à partir de grandeurs microscopiques, comme la taille ou la charge des ions, ayant des significations physiques simples mais précises. Nous utiliserons une modélisation à solvant continu. Le traitement implicite du solvant permet en effet de réaliser un tel projet. L'autre intérêt de cette méthode est qu'elle propose des expressions en fonction de propriétés macroscopiques du solvant, comme la constante diélectrique ou la viscosité. Par conséquent, nos modélisations ne seront pas limitées aux solutions aqueuses, puisqu'une simple modification de ces grandeurs permettra de changer de solvant³ instantanément.

1.3 Description des ions par le modèle de la particule brownienne

Nos théories en solvant continu reposeront donc sur le modèle de la particule brownienne. Un tel traitement ne pourra donc être utilisé que si les hypothèses nécessaires, que nous avons précédemment explicitées, sont justifiées. Mais si celles-ci sont indispensables, elles ne sont pas les seules.

En fait, comme nous le détaillerons par la suite, le *critère fondamental* pour pouvoir traiter le solvant de façon continue, est de considérer que la *masse* des molécules de solvant est très inférieure à celle des ions. En effet, dans ce cas, les degrés de liberté du solvant se thermalisent beaucoup plus vite que ceux du soluté. Il est alors possible d'utiliser les théories du mouvement brownien. L'avantage d'une telle approche est de disposer de bases rigoureuses pour la description des phénomènes dynamiques. Les équations de départ sont en effet par leur forme assez similaires à celles de la mécanique classique utilisées pour

³si tant est que les hypothèses valables pour l'eau le soient encore pour les autres solvants. Pratiquement, le caractère le plus particulier de l'eau est sa constante diélectrique très élevée. On pourra donc appliquer nos expressions à d'autres solvants si les électrolytes restent dissociés (à moins que l'association ait été prise en compte explicitement dans notre modèle).

décrire explicitement le solvant, ce qui permet d'utiliser, en les modifiant, les méthodes habituelles de la physique statistique.

Néanmoins, on peut se demander jusqu'à quelle limite les ions en solutions peuvent être représentés par des particules browniennes⁴. En particulier, pour des ions comme Li^+ , dont la masse est bien plus faible que celle du solvant, la justification ne va pas de soi. En réalité, la situation est très complexe. Les ions et les molécules de solvant ne sont pas des objets classiques interagissant par des potentiels d'interaction de paires parfaitement définis : le caractère quantique ne peut être ignoré, l'eau est polarisable, elle se transforme donc en présence d'ions. Il y a aussi des réactions chimiques que l'on doit prendre en compte, par exemple pour expliquer le transport particulier du proton H^+ . Cependant, un phénomène peut justifier l'utilisation du mouvement brownien pour décrire les ions a posteriori : la solvation. Un ensemble de molécules d'eau reste fortement attaché à chaque ion. Ce n'est donc pas une trop mauvaise approximation que de considérer qu'un ion et les molécules d'eau qui le solvatent forment une entité propre qui se comporte comme une particule brownienne, celle-ci étant ainsi bien plus lourde que les particules de solvant seules. Il paraît difficile de justifier rigoureusement cette idée ; et même si dans cette étude nous utiliserons presque continuellement le modèle du mouvement brownien, nous n'essayerons pas de le faire a priori.

Il conviendra ainsi de faire toujours très attention en comparant nos résultats avec l'expérience. L'intérêt principal des théories du mouvement brownien est de fournir des *modèles solubles* qui imitent la vraie physique du système. Le but de notre étude est ainsi d'apporter des théories du transport dans les électrolytes directement applicables, afin de relier les grandeurs mesurées à des paramètres physiques qui permettent de donner une image microscopique au système, sans pour autant la dévoiler exactement.

1.4 Plan de notre étude

Notre travail consiste ainsi à étudier la dynamique des ions, principalement en solution, mais aussi aux interfaces, par des méthodes menant à des expressions physiques directement applicables.

Le prochain chapitre commencera par quelques rappels sur la description des électrolytes en solution. Notre but n'est pas seulement de poser les bases pour comprendre les théories qui vont ensuite être développées. Il s'agit surtout de montrer qu'elles forment un ensemble cohérent, directement obtenu à partir d'une analyse microscopique. La première partie traitera des théories d'équilibre. Comme nous nous intéressons à l'obtention d'expressions analytiques, nous nous focaliserons principalement sur la résolution du modèle primitif par l'approximation sphérique moyenne (MSA). La deuxième partie aura pour but de montrer comment notre étude théorique est reliée aux expériences en utilisant la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Enfin, nous introduirons précisément les théories microscopiques du transport dans les électrolytes, principalement par des descriptions en solvant continu.

Notre première application sera la *diffusion mutuelle* (ou collective) d'un électrolyte.

⁴aussi appelées brownons

Lorsque la concentration de ce dernier n'est pas uniforme, les cations et les anions diffusent en effet simultanément, du fait de l'électroneutralité locale de la solution. En comparant cette étude à d'autres grandeurs de transport ou d'équilibre, nous serons en mesure de tester le modèle primitif, où les ions sont représentés par des particules sphériques chargées. Dans un second chapitre, nous nous focaliserons sur les cas des électrolytes *associés*.

Cette étude sera ensuite précisée par dynamique brownienne. Nous proposerons en effet une méthode de calcul du coefficient de diffusion mutuelle par cette technique de simulation.

L'avant dernier chapitre sera consacré à une étude microscopique de l'autodiffusion. La théorie utilisée sera le couplage de modes (Mode Coupling Theory, MCT). Elle permet en effet de s'affranchir de la description continue du solvant. Cette partie constitue donc une première justification microscopique de l'utilisation des théories browniennes dans la dynamique des électrolytes.

Enfin, nous élargirons les perspectives de nos modélisations en les appliquant dans le cas d'un milieu confiné : l'argile montmorillonite. Ce dernier chapitre se veut donc être en quelque sorte une première application de nos méthodes vers des domaines beaucoup plus complexes que celui des simples solutions libres.

Chapitre 2

Description des solutions ioniques

Sommaire

2.1	Description des solutions ioniques à l'équilibre par le modèle du solvant continu	21
2.2	Approche thermodynamique du transport	35
2.3	Dynamique des solutions d'électrolytes : du solvant discret au solvant continu	50

Ce chapitre, principalement de rappels, introduit les différentes notions que nous allons utiliser dans la description du transport des ions. La première partie traite des propriétés d'équilibre. Nous nous intéresserons surtout à la théorie MSA du modèle primitif qui permet d'obtenir des résultats analytiques très utiles pour l'étude de la dynamique. La seconde partie aura pour but d'introduire les différents coefficients de transport que nous allons étudier. Nous utiliserons ainsi la thermodynamique des phénomènes irréversibles qui fait le lien avec les expériences. Enfin, la dernière partie explicite les fondements de la description statistique de la dynamique dans les solutions d'électrolytes. Nous nous focaliserons ici surtout sur les descriptions en solvant continu.

2.1 Description des solutions ioniques à l'équilibre par le modèle du solvant continu

2.1.1 Le modèle du solvant continu

La fonction de partition de McMillan-Mayer

La description théorique complète classique d'un système comprenant à la fois des particules moléculaires de solvant et des solutés se fonde sur la donnée explicite d'un

hamiltonien qui traduit les interactions entre les différents constituants :

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V_{\text{ions}}(\{\mathbf{r}_i\})}_{\text{soluté}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V_{\text{solvant}}(\{\mathbf{r}_{\alpha}\})}_{\text{solvant}} + \underbrace{V_{\text{solvant/ions}}(\{\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{r}_i\})}_{\text{solvant/soluté}}. \quad (2.1)$$

Le solvant est ici indexé par la lettre α . Les particules de soluté, qui sont des ions pour nos solutions d'électrolytes, sont représentées par i . Les positions de ces différents constituants sont données par $\mathbf{r}_{\alpha}$ et $\mathbf{r}_i$. Les variables canoniques conjuguées qui sont ici les quantités de mouvement sont respectivement $\mathbf{p}_{\alpha}$ et $\mathbf{p}_i$. Même si pour simplifier les expressions, nous ne considérerons que des particules ponctuelles, la démonstration se généralise aisément si l'on considère d'autres degrés de liberté. Il suffit alors simplement de prendre en compte d'autres couples de variables canoniques. De même, on ne considérera ici qu'un seul type de soluté. S'il y en a plusieurs, comme c'est toujours le cas dans les solutions d'électrolytes, la généralisation est en effet immédiate.

Au lieu de travailler sur cet hamiltonien complexe, Mac Millan et Mayer [1, 2] ont proposé de ne s'intéresser qu'aux variables associées aux solutés. Le but est donc de réduire l'espace des phases de $\{\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{p}_{\alpha}, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ à $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$. Afin de pouvoir faire librement varier les nombres de particules, il est plus simple de se placer dans l'ensemble grand-canonique. La fonction de partition du système est ainsi [3, 4, 5] :

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu_{\alpha}, \mu_i) &= \sum_{\text{états}} e^{\beta \mu_{\alpha} N_{\alpha} + \beta \mu_i N_i - \beta \mathcal{H}} \\ &= \sum_{N_{\alpha}=0}^{+\infty} \sum_{N_i=0}^{+\infty} \frac{e^{\beta \mu_{\alpha} N_{\alpha} + \beta \mu_i N_i}}{N_{\alpha}! N_i! h^{3(N_{\alpha} + N_i)}} \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{H}(\{\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{p}_{\alpha}, \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\})} d\mathbf{r}_{\alpha}^{N_{\alpha}} d\mathbf{r}_i^{N_i} d\mathbf{p}_{\alpha}^{N_{\alpha}} d\mathbf{p}_i^{N_i} \\ &= \sum_{N_{\alpha}, N_i} \frac{e^{\beta \mu_{\alpha} N_{\alpha} + \beta \mu_i N_i}}{N_{\alpha}! N_i! \lambda_{\alpha}^{3N_{\alpha}} \lambda_i^{3N_i}} \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{r}_i\})} d\mathbf{r}_{\alpha}^{N_{\alpha}} d\mathbf{r}_i^{N_i} \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec $\beta = 1/k_B T$, T la température, V le volume, et h la constante de Planck. μ_{α} ou μ_i et N_{α} ou N_i sont respectivement les potentiels chimiques et les nombres de particules du solvant ou du soluté. $\mathcal{V}(\{\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{r}_i\})$ est le potentiel d'interaction total $V_{\text{ions}}(\{\mathbf{r}_i\}) + V_{\text{solvant}}(\{\mathbf{r}_{\alpha}\}) + V_{\text{solvant/ions}}(\{\mathbf{r}_{\alpha}, \mathbf{r}_i\})$. Enfin, λ_{α} et λ_i sont les longueurs d'onde de de Broglie¹ associées au solvant et au soluté. Elles sont obtenues par intégration sur les positions. Pour une particule

¹Pour la discrétisation de l'espace des phases, on a ici utilisé le découpage

$$\sum e^{-\beta \mathcal{H}} = \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{H}} \frac{d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{N! h^{3N}} \quad (2.3)$$

qui correspond à une « égalité » de Heisenberg $\Delta x \Delta p_x \sim h$. La vraie égalité serait plutôt en fait $\Delta x \Delta p_x \sim h/4\pi$, mais dans le cas du gaz parfait quantique, on retrouve la limite classique avec $\Delta x \Delta p_x \sim h$. De toute façon, la différence ne fait que modifier les longueurs de de Broglie. Cela ne se traduit sur les propriétés thermodynamiques que par un terme entropique constant. La thermodynamique du système n'est donc pas modifiée.

de masse m , la longueur d'onde de de Broglie correspondante est $\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$. On obtient ainsi finalement

$$\Xi(T, V, \mu_\alpha, \mu_i) = \sum_{N_\alpha, N_i} \frac{z_i^{N_i}}{N_i!} \frac{z_\alpha^{N_\alpha}}{N_\alpha!} \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_i\})} d\mathbf{r}_\alpha^{N_\alpha} d\mathbf{r}_i^{N_i} \quad (2.4)$$

où z_i et z_α sont les fugacités du soluté et du solvant.

L'idée de Mac Millan et Mayer est de séparer dans cette fonction de partition les termes de solvant et de soluté :

$$\Xi(T, V, \mu_\alpha, \mu_i) = \sum_{N_i} \frac{z_i^{N_i}}{N_i!} \int \dots \int d\mathbf{r}_i^{N_i} \sum_{N_\alpha} \frac{z_\alpha^{N_\alpha}}{N_\alpha!} \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_i\})} d\mathbf{r}_\alpha^{N_\alpha}. \quad (2.5)$$

Cette expression ressemble à celle de la fonction de partition d'un corps pur, en considérant le terme d'intégration sur l'espace des phases du solvant comme un *potentiel effectif* agissant entre les particules de soluté. On obtient en pratique :

$$\Xi(T, V, \mu_\alpha, \mu_i) = \Xi_{\text{MM}}(T, V, a) \times \Xi_{\text{pur}}(T, V, \mu_\alpha) \quad (2.6)$$

avec $\Xi_{\text{pur}}(T, V, \mu_\alpha)$ la fonction de partition du solvant pur quand celui-ci a le même potentiel chimique μ_α que dans la solution. Elle est obtenue en prenant $\Xi(T, V, \mu_\alpha, \mu_i = -\infty)$. $\Xi_{\text{MM}}(T, V, a)$ est la fonction de partition de Mc Millan-Mayer qui s'écrit formellement comme celle d'un fluide simple (sans le solvant) :

$$\Xi_{\text{MM}}(T, V, a_i) = \sum_{N_i} \frac{a_i^{N_i}}{N_i!} \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{V}_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_i\})} d\mathbf{r}_i^{N_i}. \quad (2.7)$$

Le potentiel effectif entre les particules de soluté est défini par

$$\mathcal{V}_{\text{eff}}(\{\mathbf{r}_i\}) = -k_B T \ln g_{N_i}(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.8)$$

où $g_{N_i}(\{\mathbf{r}_i\})$ est la fonction de corrélation à N_i corps du soluté dans la limite $z \rightarrow 0$, c'est à dire quand celui-ci est infiniment dilué. L'activité a_i est une fugacité effective définie par

$$a_i = z_i \lim_{z_i \rightarrow 0} \frac{C_i}{z_i}. \quad (2.9)$$

avec C_i est la concentration du soluté à l'équilibre. Son potentiel chimique s'écrit ainsi

$$\begin{aligned} \mu_i &= 3k_B T \ln \lambda_i + k_B T \ln z_i \\ &= 3k_B T \ln \lambda_i + k_B T \ln \gamma_i + k_B T \ln a_i \end{aligned} \quad (2.10)$$

en notant $\gamma_i = \lim_{z_i \rightarrow 0} \frac{z_i}{C_i}$. Par conséquent, remplacer z_i par a_i ne change le potentiel chimique que par un terme constant (qui est d'ailleurs directement relié à celui de la droite de Henry).

Thermodynamique du gaz de soluté

Le calcul précédent permet d'obtenir toutes les grandeurs thermodynamiques de la solution. En effet, le grand potentiel Ω est

$$\begin{aligned}\Omega &= -PV = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu_\alpha, \mu_i) \\ &= -k_B T \ln \Xi_{\text{pur}}(T, V, \mu_\alpha) - k_B T \ln \Xi_{\text{MM}}(T, V, a) \\ &= \Omega_{\text{pur}} + \Omega_{\text{MM}}.\end{aligned}\tag{2.11}$$

Ω est donc la somme du grand potentiel du solvant pur et de celui calculé par la fonction de partition de Mac Millan-Mayer. Ce dernier terme est formellement équivalent à celui obtenu pour un gaz réel où l'on ne prend en compte que l'espace des phases du soluté avec un potentiel d'interaction effectif donné par (2.8). On parle ainsi de *gaz de soluté*.

Les différentes grandeurs d'équilibre s'obtiennent par les identités thermodynamiques habituelles. Par exemple, s'il y a plusieurs espèces de solutés i :

$$d\Omega = -PdV - SdT - N_0 d\mu_0 - \sum_i N_i d\mu_i \tag{2.12}$$

en utilisant l'indice 0 pour le solvant. Pour la pression, on obtient ainsi

$$P = P_{\text{pur}} + P_{\text{osm}}. \tag{2.13}$$

Dans cette expression, P_{pur} est la pression du solvant pur en équilibre avec la solution, c'est à dire avec le même potentiel chimique et à la même température. P_{osm} qui est obtenue par la fonction de partition du gaz de soluté, est ainsi la *pression osmotique* [6, 7], puisque c'est la différence entre la pression de la solution et P_{pur} .

Même si toutes les égalités précédentes sont exactes, les grandeurs obtenues par la fonction de partition du gaz de soluté (2.7) ne sont pas directement celles que l'on mesure expérimentalement. Une conversion est donc nécessaire. Comme la thermodynamique du gaz de soluté est calculée au niveau Mc Millan-Mayer et que les grandeurs thermodynamiques expérimentales de la solution ont été formalisées rigoureusement par Lewis et Randall [8, 9], on parle de conversion Mc Millan-Mayer Lewis-Randall (MM-LR). Une telle conversion n'est pas immédiate car les dérivations ne se font pas avec les mêmes grandeurs thermodynamiques constantes. Ainsi, la pression au niveau Lewis-Randall est la vraie pression, tandis que la pression au niveau Mc Millan-Mayer n'est rien d'autre que l'activité du solvant. Plusieurs méthodes de conversion ont été proposées, principalement par Friedman [10, 11] et Krienke [12, 13, 14]. Des facteurs de correction reliés principalement à la densité de la solution sont à prendre en compte si l'on veut par exemple calculer le coefficient d'activité expérimental à partir de celui obtenu par la physique statistique en solvant continu au niveau Mc Millan-Mayer. Le principal résultat de ces études est que les corrections sont nulles quand la solution est infiniment diluée. Elles restent ensuite généralement faibles (de l'ordre de 2 % en moyenne pour la plupart des électrolytes à 1 mol L⁻¹). Comme nous

souhaitons décrire les électrolytes en solutions concentrées, nous en tiendrons généralement compte dans notre étude².

Pour la description des électrolytes, le calcul précédent montre donc que l'on peut traiter *exactement* la physique statistique de la solution en ne considérant que les variables associées aux ions, à condition de supposer que ces derniers interagissent par un potentiel effectif, moyenné sur le solvant, donné par (2.8). Il convient toutefois de se méfier d'une telle équivalence. Si on obtient par la démonstration de Mac-Millan et Mayer des relations exactes entre la thermodynamique du gaz de soluté et celle de la solution, elle ne donne pas de méthode précise de calcul. Toute l'action du solvant est en fait cachée dans le potentiel effectif qui peut être très compliqué. En particulier, ce n'est pas parce que les interactions dans l'hamiltonien en solvant discret sont additives deux à deux (potentiels de paires) que le potentiel effectif entre les particules de soluté est lui aussi un potentiel de paire. Il y a des effets à N corps qu'il convient en principe de prendre en compte. L'équation (2.8) ne permettant pas de calculer explicitement ce potentiel effectif entre les particules de soluté, on doit faire de nouvelles hypothèses pour modéliser la solution et le résultat n'est donc pas exact.

Concluons cette partie en rappelant que la notion d'interaction effective moyennée est une idée très riche pour modéliser les systèmes physico-chimiques. On la retrouve par exemple dans l'étude des polyélectrolytes [15, 16, 17, 18]. Dans ce cas, la force d'interaction entre les colloïdes est moyennée non seulement sur les configurations du solvant, mais aussi sur celles du contre-ion et du coion (si on ajoute du sel). Ceci conduit à la notion de potentiel DLVO qui permet entre autre de prédire la stabilité des suspensions colloïdales [19, 20].

2.1.2 Modèle primitif des solutions d'électrolytes

Potentiel d'interaction

La description de la solution au niveau Mc Millan-Mayer se fait donc exclusivement par l'intermédiaire d'un potentiel d'interaction entre les particules de soluté. Le modèle le plus simple, appelé *modèle primitif*, consiste à assimiler l'électrolyte à un système de sphères dures³ chargées. Le potentiel effectif d'interaction entre deux ions i et j séparés par une distance r est ainsi :

$$V_{ij}(r) = V_{SD}(r) + \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (2.14)$$

²Nous utiliserons pour cela plutôt les expressions dérivées des travaux de Friedman que celles obtenues à partir des études de Krienke. La raison en est que les publications de ce dernier sont, dans leur immense majorité, *en allemand*, langue que je ne connais malheureusement pas suffisamment...

³Il faut faire ici attention en utilisant ce terme. En effet, l'interaction est bien dure comme celle des sphères, mais on ne considère pas de degrés de libertés internes de rotation pour les ions. Ceux-ci sont ainsi modélisés par des points matériels.

où $V_{SD}(r)$ est le potentiel d'interaction entre des sphères dures qui s'écrit

$$\begin{cases} V_{SD}(r) = +\infty & \text{si } r < \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ V_{SD}(r) = 0 & \text{si } r > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{cases} \quad (2.15)$$

quand σ_i et σ_j représentent les diamètres des ions i et j . Quand la taille et la charge absolue du cation sont les mêmes que celles de l'anion, on parle de modèle primitif restreint.

Le terme électrostatique de ce potentiel effectif est donc celui de charges ponctuelles dans un milieu diélectrique dont la constante est celle du solvant pur. On pourrait en fait distinguer deux constantes diélectriques, celle du solvant pur, et celle représentant la force moyenne entre les ions. Pratiquement, elles coïncident dans le cas des solutions diluées [21]. Pour les solutions concentrées, le potentiel d'interaction n'est plus un potentiel de paire. On peut alors traduire cela en faisant varier la constante diélectrique avec la concentration [22]. L'électrolyte concentré empêche l'orientation des molécules de solvant et la constante diminue.

La répulsion entre les ions se traduit par un potentiel dur. En fait, on peut autoriser une légère pénétration en considérant une interaction molle en loi de puissance ou exponentielle. Nous en tiendrons compte dans nos simulations de dynamique brownienne. Comme les électrolytes considérés sont des gaz de soluté dilués, les résultats obtenus restent en pratique très proches. Les diamètres effectifs des ions sont un peu plus gros que ceux de l'ion nu, calculés sur les phases solides (diamètres de Pauling), puisqu'ils prennent en compte la couche de solvation.

Plusieurs raffinements du modèle primitif ont été proposés [6]. Le terme de Gurney [23] est ainsi dû à l'idée que la couche de solvant qui entoure un ion n'a pas la même propriété que le solvant au sein de la solution (loin de ions). Le potentiel à courte distance est alors la somme d'une répulsion molle, généralement en $1/r^9$, et d'une contribution attractive. Celle-ci est supposée proportionnelle au volume de recouvrement des sphères ioniques. Elle traduit la variation d'énergie accompagnant l'expulsion des molécules de solvant en dehors des couches de solvation. On ajoute aussi parfois un terme de cavité diélectrique qui exprime les effets de polarisation réciproques entre celles-ci. Nous n'avons pas considéré ces différentes améliorations dans notre étude car leur prise en compte explicite ne conduit pas à des résultats analytiques. En outre, les résultats obtenus sont très proches de ceux donnés par le modèle primitif [24]. Notons enfin que ces différents termes nécessitent la connaissance de paramètres d'interaction supplémentaires que l'on ne connaît pas a priori. Il faut donc les ajuster, ce qui diminue l'intérêt du modèle.

Thermodynamique associée

En raison de sa simplicité, le modèle primitif a été largement étudié par diverses méthodes. Pour des concentrations très faibles, on retrouve toujours les expressions limites de Debye-Hückel qui sont des résultats exacts [25]. Pour des concentrations plus élevées, la répulsion (qui assure d'ailleurs la stabilité thermodynamique du système) est à prendre en compte. En outre, si la charge des ions est importante, ils s'associent en formant des paires anion-cation.

L'étude du diagramme de phase d'un tel système n'a été entreprise en revanche que récemment. Il n'existe pas pour l'instant d'études transversales de toutes les grandeurs thermodynamiques du modèle primitif (même restreint), alors qu'il en existe depuis les années 70 pour d'autres modèles de référence, comme le plasma à une composante (One Component Plasma OCP [26], milieu constitué d'un seul type de particules chargées dans un continuum uniforme qui le neutralise exactement). L'étude du point critique du modèle primitif restreint pourrait laisser apparaître des exposants de type Van der Waals, ce qui semble surprenant puisque l'on s'attend plutôt à un comportement proche de celui du modèle d'Ising [27].

Nous allons préciser dans quelle partie du diagramme d'état sont les électrolytes en solution. Bien sûr, il n'est pas nécessaire pour notre étude de s'intéresser à une éventuelle séparation de phase en tant que telle dans les électrolytes qui n'est pas pour l'instant un fait expérimental avéré. D'ailleurs, on ne peut probablement pas la traiter par un modèle de solvant continu. Notre but ici est simplement de comprendre dans quel domaine thermodynamique nous nous trouvons afin de préciser la nature du *gaz de soluté*.

L'analyse des différentes études du modèle primitif restreint, par diverses méthodes (simulation de dynamique moléculaire ou de type Monte Carlo [28, 29], équations intégrales modifiées [30, 31], Debye-Hückel avec association [32, 27, 33, 34]...), permet de situer le point critique approximativement. Nous retiendrons les valeurs suivantes (dont l'incertitude peut atteindre 30 %)

$$\begin{cases} T_c = 0,06 \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\sigma k_B} \\ C_c = 0,0125 \frac{1}{\sigma^3} \\ P_c = 0,00025 \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\sigma^4} \end{cases} \quad (2.16)$$

avec T_c , C_c et P_c la température, concentration et pression critique de l'électrolyte décrit par le modèle primitif restreint de diamètre σ et de charge $\pm Ze$.

Dans le cas de l'eau ($\epsilon_r \simeq 78$), on a par exemple pour $\sigma = 5 \text{ \AA}$ et $Z = 1$, $T_c = 26 \text{ K}$ et $C_c = 0,17 \text{ M}$. On est ainsi toujours dans un domaine où le fluide est supercritique, T_c étant toujours en deçà de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour des électrolytes très chargés et très petits, ce ne serait plus vrai, mais les deux dernières possibilités sont incompatibles, et la concentration critique serait alors bien plus grande que la concentration à saturation du sel.

En revanche, dans des solvants beaucoup moins dispersifs que l'eau ($\epsilon_r = 10$), on pourrait commencer à voir apparaître la criticalité. Ceci explique pourquoi on a recherché à mettre en évidence une éventuelle transition de phases dans de tels solvants [35, 36]. Ceci est encore plus vrai dans les sels fondus (électrolytes liquides purs où $\epsilon_r = 1$).

En conclusion, dans les solutions aqueuses, le modèle primitif modélise bien les électrolytes comme un gaz de soluté qui est en fait *supercritique*. Pour les solutions aqueuses, où la criticalité n'est pas un fait expérimental avéré, cela signifie simplement que le système est *chaud*. Cela explique pourquoi des expressions valables pour des longueurs de Bjerrum $L_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T$ faibles, comme celles de Debye-Hückel, sont susceptibles d'être appliquées.

Nous allons poursuivre en précisant les théories que nous utiliserons pour décrire les électrolytes. Elles permettent d'obtenir les grandeurs d'équilibre, par exemple pour le mo-

dèle primitif.

2.1.3 Méthodes théoriques de résolution

Équations intégrales de la mécanique statistique

Une façon, exacte en principe, de calculer les grandeurs d'équilibre est de faire appel aux différentes méthodes de simulation [37] (dynamique moléculaire ou Monte Carlo). Mais le temps de calcul reste alors assez long (plusieurs heures pour un point). Ce moyen est donc mal adapté à notre étude du transport. Nous présentons donc ici d'autres méthodes issues de la mécanique statistique qui permettent de calculer les propriétés thermodynamiques pour un potentiel d'interaction donné. Ces théories approchées utilisent les *équations intégrales* qui sont brièvement présentées dans ce paragraphe.

Dans le cas du modèle à solvant continu, une des grandeurs caractéristiques de la solution est la fonction de corrélation de paire totale $h_{ij}(r_{ij})$. Si le milieu est isotrope, elle ne dépend que de la distance r_{ij} entre deux particules de type i et j . Elle est liée à la fonction de corrélation de paire $g_{ij}(r_{ij})$ par

$$g_{ij}(r_{ij}) = 1 + h_{ij}(r_{ij}). \quad (2.17)$$

Si l'on connaît explicitement $g_{ij}(r_{ij})$, on est capable d'en déduire, dans le cas des potentiels de paires, la pression et l'énergie interne du système. Puis par intégration, on peut alors obtenir les autres grandeurs thermodynamiques [3, 4]. $g_{ij}(r_{ij})$ représente la densité de probabilité de trouver deux particules de type i et j séparées par une distance r_{ij} , (normalisée à 1 quand $r_{ij} \rightarrow +\infty$).

En 1914, Ornstein et Zernike proposèrent d'exprimer la fonction de corrélation de paire totale en fonction d'une fonction de corrélation de paire directe $c_{ij}(r_{ij})$, n'exprimant que les contributions à deux corps. La relation s'écrit :

$$h_{ij}(r_{ij}) = c_{ij}(r_{ij}) + \sum_k C_k \int c_{ik}(r_{ik}) h_{kj}(r_{kj}) d\mathbf{r}_k \quad (2.18)$$

avec C_k la concentration de l'espèce k . Pour calculer la fonction de corrélation de paire et les grandeurs thermodynamiques du système à l'équilibre, il nous faut une équation supplémentaire entre $h_{ij}(r_{ij})$ (ou $g_{ij}(r_{ij})$) et $c_{ij}(r_{ij})$. Plusieurs *relations de fermeture* approchées ont été proposées. On les obtient par des techniques mathématiques comme les développements diagrammatiques ou les dérivations fonctionnelles [3, 4].

L'équation d'hyperchaîne (HNC - Hypernetted Chain)

Elle donne une relation entre $h_{ij}(r_{ij})$, $g_{ij}(r_{ij})$, $c_{ij}(r_{ij})$ et le potentiel d'interaction de paire $V_{ij}(r)$:

$$g_{ij}(r_{ij}) = e^{-\beta V_{ij}(r) + h_{ij}(r_{ij}) - c_{ij}(r_{ij})}. \quad (2.19)$$

Dans le cas du modèle primitif, la résolution ne peut se faire que numériquement. En écrivant l'équation d'Ornstein-Zernicke dans l'espace de Fourier et par itérations succes-

sives, on obtient $g_{ij}(r_{ij})$. Ces calculs sont réalisés en quelques minutes sur un ordinateur de bureau.

L'équation HNC est particulièrement bien adaptée aux potentiels coulombiens [38]. Dans le cas des électrolytes, les fonctions de corrélation de paires sont pratiquement identiques à celles obtenues par les simulations [39]. Elle permet notamment de décrire les corrélations dans les solutions de polyélectrolytes [40]. Son principal inconvénient vient du fait que si le système est fortement chargé et si les tailles des particules sont petites, l'algorithme de résolution de HNC peut ne pas converger. Dans de tels cas, on se rapproche de la ligne spinodale, et HNC est incapable de décrire le domaine où il y a une séparation de phase [41].

Autres équations intégrales

Plusieurs autres relations de fermeture existent. Par exemple la relation de Percus-Yevick (PY)

$$g_{ij}(r_{ij}) = e^{-\beta V_{ij}(r)}(1 + h_{ij}(r_{ij}) - c_{ij}(r_{ij})). \quad (2.20)$$

est particulièrement adaptée au modèle de sphères dures où elle conduit à un résultat analytique [42]. Elle est en revanche à proscrire pour les milieux chargés.

D'autres relations de fermeture ont été proposées, parfois en combinant les précédentes ou en forçant l'autocohérence des résultats en imposant par exemple que la pression obtenue par le théorème du viriel soit la même que celle donnée par l'équation de compressibilité. Pratiquement, pour nos électrolytes, nous utiliserons surtout l'approximation sphérique moyenne (Mean Spherical Approximation - MSA) décrite dans le paragraphe suivant.

La relation de fermeture MSA

Quelque soit la densité, la fonction de corrélation directe $c_{ij}(r_{ij})$ admet une limite exacte quand $r_{ij} \rightarrow +\infty$:

$$c_{ij}(r_{ij}) = -\beta V_{ij}(r) \quad (2.21)$$

L'idée de MSA est de garder cette expression pour tout r_{ij} . Mais comme cela est grossièrement faux à courte distance en raison de la répulsion, on écrit explicitement que les particules ne peuvent pas s'interpénétrer si leur distance est trop proche. La relation de fermeture MSA s'écrit donc

$$\begin{cases} g_{ij}(r_{ij}) = 0 & \text{si } r_{ij} < \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ c_{ij}(r_{ij}) = -\beta V_{ij}(r) & \text{si } r_{ij} > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{cases} \quad (2.22)$$

La première relation est exacte. MSA revient ensuite à linéariser HNC au delà du contact.

L'immense avantage de MSA est qu'elle admet une solution analytique pour de nombreux potentiels : sphères dures (dans ce cas MSA=PY), sphères dures + puit carré, sphères dures + Yukawa, sphères dures + dipôles et surtout, ce qui nous intéresse pour les solutions d'électrolytes décrits en solvant continu, sphères dures chargées (modèle primitif). Il faut garder à l'esprit que MSA n'est correcte que pour les potentiels au delà du contact petits devant $k_B T$. Notons qu'à l'origine MSA était plus couramment appelé MSM (Mean Spherical Model).

Le modèle primitif résolu par MSA

La solution de l'équation MSA dans le cadre des sphères dures chargées a été obtenue pour la première fois par Waisman et Lebowitz [43]. Elle a été améliorée par plusieurs auteurs [44], en particulier par Blum [45, 46, 47] qui a été le premier à obtenir des formules explicites facilement exploitables. L'un des aspects les plus intéressants de MSA est qu'elle généralise la théorie de Debye-Hückel avec un paramètre d'écran qui n'est plus κ_D mais Γ , que l'on obtient par les équations implicites [48] :

$$\Gamma = \left[\pi L_B \sum_i C_i \left(\frac{Z_i - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i^2 P_n}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

avec

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_k \frac{C_k \sigma_k Z_k}{1 + \Gamma \sigma_k}, \quad (2.24)$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_i C_i \frac{\sigma_i^3}{1 + \Gamma \sigma_i}, \quad (2.25)$$

et

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \sum_i C_i \sigma_i^3. \quad (2.26)$$

On remarque ainsi que 2Γ généralise κ_D . Le remplacement du paramètre d'écrantage électrostatique vient du fait que l'on tient compte explicitement de la taille des ions dans l'atmosphère ionique. Les formules des différentes grandeurs thermodynamiques sont alors assez simples et formellement très proches de celles de la théorie de Debye-Hückel. Par exemple l'équation d'état est

$$\frac{P_{\text{osm}}}{C_{\text{tot}} k_B T} = 1 - \frac{\Gamma^3}{3\pi C_{\text{tot}}} - \frac{\pi L_B}{2C_{\text{tot}}} \left(\frac{P_n}{\Delta} \right)^2 \quad (2.27)$$

avec

$$C_{\text{tot}} = \sum_i C_i \quad (2.28)$$

Il convient aussi d'ajouter à cette expression de la pression (osmotique) celle d'un mélange de sphères dures avec les mêmes diamètres et aux mêmes concentrations. Ce terme est présent dans toutes les formules MSA des différentes grandeurs thermodynamiques (sauf dans celle de l'énergie interne où il est strictement nul). Il vient du fait qu'on obtient ces dernières par intégration sur la température; le terme de sphères dures correspond ainsi au terme constant. On l'a souvent oublié au tout début des calculs MSA, ce qui peut donner des résultats incohérents [49, 50]. Dans le modèle MSA, toutes les grandeurs thermodynamiques sont donc la somme d'un terme coulombien et d'un terme de sphères dures.

Dans le cas où la taille des ions est assez proche, les calculs sont grandement facilités si l'on considère que dans ce cas $P_n = 0$. Cette approximation a été testée de nombreuses fois

[51] et n'est plus valable que dans le cas des électrolytes très dissymétriques (rapport 5 sur les tailles par exemple). Un autre avantage est que dans ce cas, la fonction de corrélation s'exprime elle-aussi sous la forme d'une somme de deux termes, l'un coulombien et l'autre de sphères dures.

Visualisons les qualités et les défauts de MSA par rapport à d'autres théories plus précises comme HNC sur des exemples. Considérons donc deux électrolytes modèles, l'un de charges 1-1, l'autre de charges 2-2, à 25 °C, dans l'eau ($\epsilon_r = 78,3$), avec les mêmes tailles $\sigma_+ = 3 \text{ \AA}$ et $\sigma_- = 5 \text{ \AA}$. La valeur du coefficient osmotique $\phi = \frac{P_{\text{osm}}}{C_{\text{tot}} k_B T}$ pour une concentration de 1 mol L⁻¹ est donnée dans le tableau 2.1. HNC est ici notre modèle de référence. Il donne en effet [4] des résultats identiques aux simulations pour les électrolytes 1-1 et extrêmement proches pour les 2-2.

électrolyte	HNC (viriel)	MSA (viriel)	MSA (par l'énergie)
1-1	1,064	1,011	1,068
2-2	0,620	0,159	0,593

FIG. 2.1 – Coefficients osmotiques à 1 mol L⁻¹ de deux modèles primitifs d'électrolytes symétriques où $\sigma_+ = 3 \text{ \AA}$ et $\sigma_- = 5 \text{ \AA}$ par diverses méthodes.

La valeur HNC est calculée suivant l'équation du viriel [3] (qui donne la pression comme une simple intégrale de la fonction de corrélation de paire). Les calculs MSA ont été réalisés de deux façons, soit par la formule du viriel, soit par la relation (2.27) obtenue à partir de l'énergie, par intégration sur la température. Il ne faut pas s'étonner de pouvoir calculer une grandeur de deux façons sans obtenir le même résultat pour une même théorie. En effet, MSA (comme d'ailleurs les autres équations intégrales) n'est pas *autocohérente* ; ce n'est pas une solution exacte de la physique statistique.

On remarque ainsi que pour l'électrolyte 1-1, peu chargé, MSA est en très bon accord avec HNC si on calcule le coefficient osmotique par l'énergie. Par l'équation du viriel, l'accord reste acceptable mais il est moins précis. Dans le cas de l'électrolyte 2-2, MSA calculé par l'énergie donne une valeur encore assez précise. En revanche le viriel sous-estime fortement ϕ . On retiendra donc, comme on vient de le voir sur notre exemple, que MSA donne des grandeurs thermodynamiques précises si elles sont calculées par l'intégration de l'énergie. Ce sont ces expressions que nous utiliserons pratiquement tout le long de notre étude.

On peut préciser cette idée en regardant les fonctions de corrélations de paires MSA qui correspondent à nos deux exemples (figure 2.2). Dans le cas de l'électrolyte 1-1, on est en assez bon accord avec HNC, (qui est d'ailleurs quasiment identique à la valeur exacte obtenue par les simulations [39]). Néanmoins pour des distances proches du contact, l'accord n'est pas très bon. En particulier, MSA sous-estime l'attraction au contact, et, ce qui est peut être plus grave, elle donne des valeurs négatives pour $g_{++}(r)$! Ce comportement est plus marqué encore dans le cas de l'électrolyte 2-2 encore plus chargé. En outre, le pic du $g_{+-}(r)$ au contact n'est plus du tout en accord avec HNC. MSA n'est ainsi pas capable

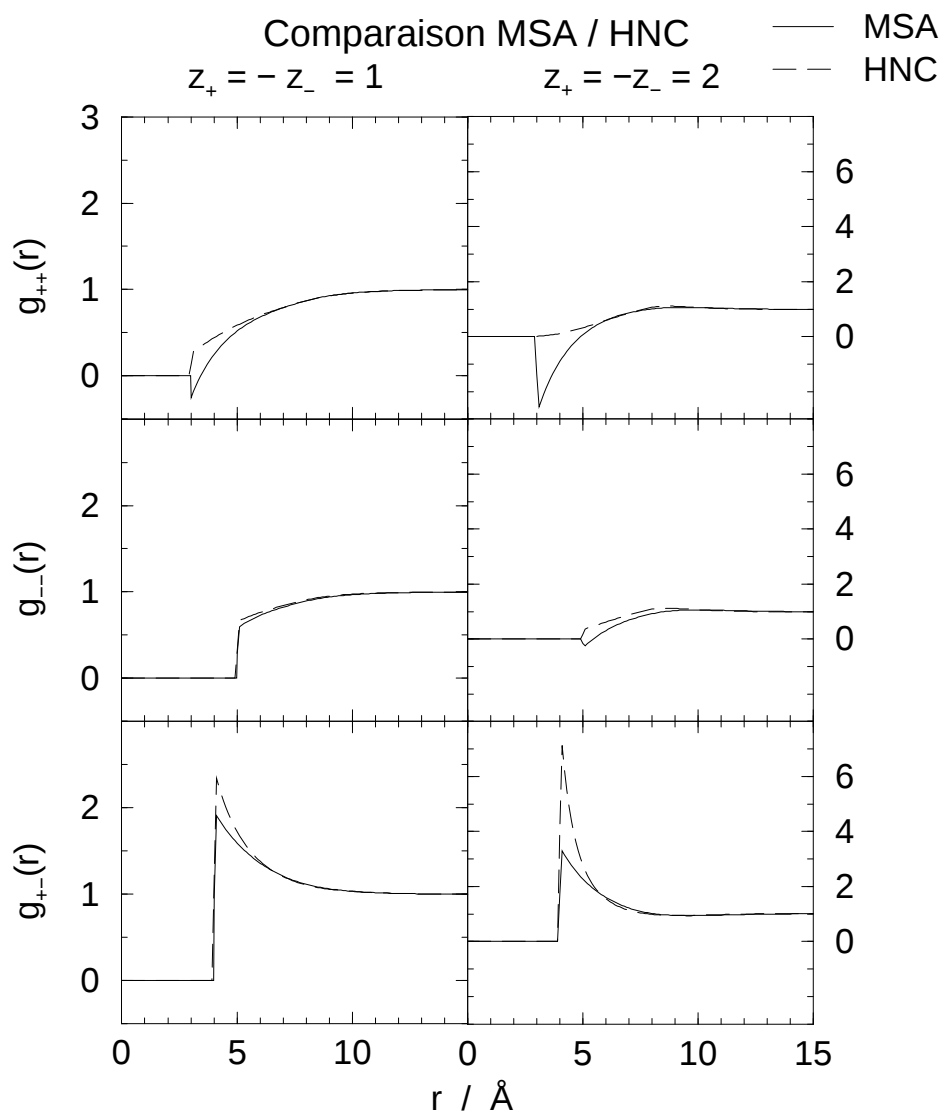


FIG. 2.2 – Comparaison des fonctions de corrélation de paire MSA /HNC pour les deux électrolytes modèles à 1 mol L⁻¹.

de traiter directement l'*association électrostatique*. En conclusion, la structure donnée par MSA n'est pas très bonne; en revanche, en intégrant ces fonctions de corrélations, on obtient des grandeurs thermodynamiques qui sont souvent en excellent accord avec des théories plus précises

D'un point de vue expérimental, la solution MSA a été vérifiée sur de nombreux électrolytes en solution [52, 53]. Elle est en très bon accord avec les expériences pour les électrolytes dissociés jusqu'à des concentrations élevées (1-2 mol L⁻¹). Il faut parfois prendre des diamètres un peu plus grands que ceux de Pauling en raison de la solvation, et tenir

compte des corrections de référentiel MM-LR si elles sont importantes [54]. En outre il est possible de modifier MSA de façon autocohérente pour obtenir la thermodynamique des solutions ioniques jusqu'à des concentrations très importantes [55, 56, 57]. Ainsi, en considérant que la solvation réduit linéairement la taille du cation avec la concentration et que la constante diélectrique de l'eau est aussi modifiée, la théorie obtenue permet de décrire les électrolytes à l'équilibre pratiquement jusqu'à saturation, avec un nombre limité de paramètres ajustables (trois).

Pour des électrolytes chargés qui ne sont pas trop grands, MSA ne peut donner de bons résultats car l'association électrostatique apparaît. Il faut alors la corriger.

Association électrostatique. Application à la théorie MSA

Si l'électrolyte est fortement chargé ou si la constante diélectrique du solvant est faible les ions s'associent par paires. Ce phénomène électrostatique, qui est mal décrit par MSA, peut être pris en compte a posteriori par un modèle chimique. Le système comprend alors trois composants : les deux ions libres et une nouvelle entité qui est la paire, dont la concentration est obtenue par une loi d'action de masse. La constante d'équilibre est alors donnée par différentes méthodes. On peut la mesurer expérimentalement, le plus souvent par des mesures de conductivité (puisque la paire ne conduit pas) [7]. On peut aussi la calculer théoriquement par différents modèles d'association, le premier étant dû à Bjerrum en 1926 [6]. En considérant la paire comme une sphère dure et en utilisant la MSA pour le mélange, on obtient une théorie satisfaisante puisqu'elle est à la fois en accord avec HNC qui prend en compte l'association, et avec les expériences [58].

Notons que l'on ne peut définir la paire sans ambiguïté. Onsager l'avait d'ailleurs bien précisé lors d'un congrès d'électrochimie à Montpellier en 1968 : « La distinction entre les ions libres et les paires associées dépend d'une convention arbitraire. Le choix de Bjerrum est bon, mais on peut toujours le modifier. Dans une théorie complète, il n'y aurait pas de problèmes ; ce que l'on prendrait d'un côté se retrouverait de l'autre avec les mêmes effets. ». Les constantes d'association sont donc des valeurs qui dépendent toujours d'un modèle.

Pour calculer cette constante, on se place dans une limite infiniment diluée, puisque les effets de la concentration sont pris en compte par les coefficients d'activité. La loi d'action de masse définit la constante d'association K :

$$K = \frac{C_3}{C_1 C_2} y. \quad (2.29)$$

Ici les indices 1, 2, 3 correspondent respectivement au cation, à l'anion et à la paire. y est le rapport des coefficients d'activité. Si on modélise l'association par un critère sur les distances, le rapport des concentrations est relié à la fonction de corrélation de paire entre l'anion et le cation $g_{12}(r)$ par

$$\frac{C_3}{C_1 C_2} = \frac{K}{y} = \int_0^{+\infty} g_{12}(r) w(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.30)$$

où $w(r)$ est une fonction qui définit le critère arbitraire de formation de la paire. Généralement, on prend $w(r) = 1$ pour $r < R$ et $w(r) = 0$ pour $r > R$, ce qui revient à dire que la paire est associée si les ions sont à une distance inférieure à R . Plusieurs choix peuvent être faits pour R qui définit la séparation entre les paires et les ions. En utilisant pour $g_{12}(r)$ la valeur obtenue par une théorie à la Debye-Hückel avec des corrections de taille, on peut ainsi obtenir la valeur de K [6, 59] :

$$K = \int_{\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}}^R \exp\left(\frac{-Z_1 Z_2 L_B}{r}\right) 4\pi r^2 dr \quad (2.31)$$

Dans le calcul, la partie dure de $g_{12}(r)$ a fait apparaître la borne inférieure de l'intégrale, et la partie coulombienne s'est simplifiée avec les coefficients d'activité des ions dans y . On remarque que ces simplifications donnent un $g_{12}(r)$ effectif dans l'intégrale qui est simplement $\exp(-\beta V_{12}(r)) = \exp(\frac{-Z_1 Z_2 L_B}{r})$ comme dans une solution diluée non coulombienne. On retrouve ainsi l'idée originelle de Bjerrum, ou de Manning pour les polyélectrolytes.

Le modèle d'association est ainsi entièrement déterminé par le choix de R [6], Bjerrum ayant pris la distance où l'intégrale du $g(r)$ admet un point d'inflexion, ce qui donne $R = Z_1 Z_2 L_B / 2$. Fuoss a proposé de prendre plutôt $R = 2/3(\sigma_1 + \sigma_2)$.

Ebeling [60] a donné une théorie plus cohérente de l'association. A basse densité, le développement limité du coefficient osmotique est donné par

$$\phi = 1 + A \times \sqrt{C} + B \times C \quad (2.32)$$

Le terme A en $\sqrt{C}$ est donné par la théorie de Debye-Hückel. L'idée d'Ebeling consiste alors à prendre pour la constante d'association la valeur qui donne la valeur exacte pour B par le modèle chimique. On obtient alors pour un électrolyte symétrique ($\sigma_2 = \sigma_1$ et $Z_1 = Z_2$)

$$K = 8\pi\sigma_1^3 \sum_{i=2}^{+\infty} \frac{(l/\sigma)^{2i}}{2i!(2i-3)!} \quad (2.33)$$

avec $l = -Z_1 Z_2 L_B$. La valeur de la constante d'association d'Ebeling est en pratique très proche de celle de Bjerrum.

Cette dernière expression est particulièrement intéressante. En effet, MSA qui ne traite pas l'association, est incapable de donner correctement les termes en C . A dilution infinie, seul le terme de Debye-Hückel est exact. MSA est en quelque sorte le premier terme d'un développement limité en longueur de Bjerrum sur les $g(r)$. Son avantage est de bien traiter la répulsion de sphères dures dans l'atmosphère ionique mais les interactions électrostatiques sont linéarisées, comme dans la théorie de Debye-Hückel. Pour un domaine intermédiaire de concentrations où ces termes en C rentrent en jeu, les résultats MSA ne sont pas extrêmement précis. Pour de plus grandes concentrations le terme de sphères dures est prédominant et MSA redevient très bon. En utilisant la constante d'Ebeling, on obtient des termes en C exacts ce qui améliore MSA là où il fonctionne mal.

Concluons cette partie sur l'association en ajoutant que des théories MSA plus satisfaisantes ont été proposées [61, 62, 63]. Elles traitent l'attraction électrostatique forte entre

les paires en ajoutant au potentiel une interaction de collage, dépendant de la constante d'association. Le résultat, qui reste analytique, traite convenablement la paire qui a ici la forme d'une « haltère ». Pour cela, il utilise l'équation d'Ornstein-Zernicke modifiée par Wertheim.

2.2 Approche thermodynamique du transport

La thermodynamique constitue l'approche macroscopique de la dynamique. Elle a permis d'édifier une description à la fois synthétique et élégante de nombreux résultats et observations fort disparates à leur origine. A ce titre, c'est elle qui est utilisée pour modéliser la plupart des expériences. La première partie de cette section, qui rappelle son application dans le cadre des solutions d'électrolytes [64], peut facilement être passée en première lecture. Dans la seconde, nous précisons quels sont exactement les coefficients de transport mesurés expérimentalement et que nous allons calculer. Nous verrons qu'ils sont tous reliés à *l'approximation diffusive* et que leur définition repose sur la notion de *référentiel* que nos théories devront donc expliciter.

2.2.1 Lois de conservation et coefficients de transport

Équations de conservation

Telle qu'elle a été formalisée, en particulier par Onsager [65], la *thermodynamique* des phénomènes irréversibles permet de définir rigoureusement les différents coefficients de transport. Théorie macroscopique, elle ne donne pas de méthode pour les calculer explicitement. En outre, elle ne peut traiter que les réponses locales et instantanées : les résultats ne sont valables que si les fréquences ω et les vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ sont suffisamment grands.

Le point de départ de la théorie est de postuler que le système peut toujours être considéré à l'état d'équilibre thermodynamique local [66]. Elle suppose donc que l'on peut définir toutes les variables thermodynamiques du système (température $T(\mathbf{r})$, pression $P(\mathbf{r})$, potentiels chimiques $\mu_i(\mathbf{r})\dots$) *localement* (d'où la dépendance en $\mathbf{r}$). Cela permet d'exprimer les diverses lois de conservation (appelées aussi équations de continuité) des différentes grandeurs extensives (énergie, quantité de mouvement...). Ensuite à partir de la conservation de l'entropie, on peut en déduire, en imposant l'hypothèse d'une réponse linéaire, les flux des différentes grandeurs. Enfin, en reportant leur valeur dans les équations de continuité, on est à même de prédire la dynamique du système. Appliquons cette méthode aux électrolytes en solution [67].

Équations de continuité des particules

L'équation de conservation la plus importante est celle de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.34)$$

avec ρ la masse volumique locale ($\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$), t le temps, et $\mathbf{u}$ la vitesse d'ensemble des particules qui est la moyenne de la vitesse de chaque type de particules, pondérée par leur masse volumique respective. Cette vitesse définit le repère barycentrique, qui joue un rôle important dans l'écriture des lois de la dynamique.

Toutes les équations de conservation seront, pour alléger les expressions, écrites par rapport à la masse et à la vitesse d'entraînement. Une particule de type i admet ainsi l'équation de conservation

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \mathbf{u} + \mathbf{J}_i) = \sum_{\alpha} M_i \nu_{i,\alpha} J_{\alpha} \quad (2.35)$$

avec ρ_i la *masse volumique* de particules i ($\rho = \sum_i \rho_i$). $\mathbf{J}_i$ est le flux diffusif de masse des particules i , et $\rho_i \mathbf{u}$ est le flux convectif. Le dernier terme représente la création des particules par réactions chimiques. $\nu_{i,\alpha}$ est ainsi le coefficient stœchimétrique de la particule i dans la réaction chimique α (positif si i est un produit et négatif sinon). M_i est la masse de i . On a ainsi

$$\rho_i = M_i C_i \quad (2.36)$$

ce qui permet d'en déduire les équations de conservation des particules sur leur concentration C_i . Dans cette description thermodynamique, le solvant est un constituant comme un autre. Nous le représenterons conventionnellement par l'indice $i = 0$.

On en déduit aisément l'équation de conservation de la charge

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \operatorname{div} \left(Q \mathbf{u} + \sum_i Z_i^* \mathbf{J}_i \right) = 0 \quad (2.37)$$

avec Q la charge par unité de volume et $Z_i^* = Z_i e / M_i$ la charge massique des particules de type i . Il n'y a pas de terme de création car chaque réaction chimique α vérifie forcément la conservation de la charge.

Équations de conservation mécaniques

Nous considérerons pour simplifier que la solution est un milieu HLI (Homogène, Linéaire et Isotrope), ce qui est le cas des solutions aqueuses. Les champs électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{B}$ sont donnés par les équations de Maxwell

$$\begin{cases} \operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{Q}{\epsilon} \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \left(\mathbf{J}_{\text{elec}} + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \end{cases} \quad (2.38)$$

où Q et $\mathbf{J}_{\text{elec}}$ sont la charge et le flux de charge associés aux charges *libres* (c'est à dire aux ions). Ainsi, $\mathbf{J}_{\text{elec}}$ est donné par

$$\mathbf{J}_{\text{elec}} = Q \mathbf{u} + \sum_i Z_i^* \mathbf{J}_i. \quad (2.39)$$

Les constantes diélectrique ϵ_r et magnétique μ_r sont des grandeurs d'équilibre qu'il est possible de calculer explicitement par la physique statistique, dans le cadre de la réponse linéaire [21].

L'utilisation de la relation fondamentale de la dynamique permet d'obtenir la conservation de la quantité de mouvement

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \text{div} (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} + \overline{\Pi}) = \sum_i \rho_i Z_i^* \mathbf{E} + \mathbf{J}_{\text{elec}} \wedge \mathbf{B} + \sum_i \rho_i \mathbf{F}_i \quad (2.40)$$

où $\otimes$ désigne le produit dyadique⁴ et $\wedge$ le produit scalaire. $\overline{\Pi}$ est le tenseur des contraintes défini par

$$d\mathbf{f}_{2 \rightarrow 1} = -\overline{\Pi} d\mathbf{S}_{1 \rightarrow 2} \quad (2.42)$$

où $d\mathbf{f}_{2 \rightarrow 1}$ est la force de surface locale, d'origine moléculaire, d'une partie 2 du fluide sur une partie 1 quand 1 et 2 sont séparés par la surface élémentaire $d\mathbf{S}$ orientée de 1 vers 2⁵. Les relations de la dynamique permettent de montrer que $\overline{\Pi}$ est effectivement un tenseur et qu'en outre il est symétrique. Il représente dans (2.40) le flux diffusif de quantité de mouvement. $\mathbf{F}_i$ est la force massique sur les particules de type i (en dehors du champ électromagnétique).

On peut en déduire l'expression de la conservation de l'énergie cinétique e_{cin} et de l'énergie potentielle e_{pot} . L'énergie locale totale étant la somme de ces deux termes et de l'énergie interne⁶

$$e_{\text{tot}} = e_{\text{cin}} + e_{\text{pot}} + e_{\text{int}}, \quad (2.43)$$

on en déduit la conservation de l'énergie totale

$$\frac{\partial \rho e_{\text{tot}}}{\partial t} + \text{div} \left(\rho e_{\text{tot}} \mathbf{u} + \mathbf{J}_Q + \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}}{\mu_0 \mu_r} + \sum_i \Phi_i \mathbf{J}_i + \overline{\Pi} \mathbf{u} \right) = 0 \quad (2.44)$$

et de l'énergie interne

$$\frac{\partial \rho e_{\text{int}}}{\partial t} + \text{div} (\rho e_{\text{tot}} \mathbf{u} + \mathbf{J}_Q) = -\overline{\Pi} : \overline{\text{grad}} \mathbf{u} + \sum_i Z_i^* \mathbf{J}_i (\mathbf{E} + \mathbf{u} \wedge \mathbf{B}) + \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (2.45)$$

en écrivant que le terme de création d'énergie totale (terme de droite dans (2.44)) est nul en raison du 1^{er} principe de la thermodynamique. Dans ces équations, $\mathbf{J}_Q$ est le flux de diffusion de la chaleur, Φ_i est l'énergie potentielle par unité de masse de la force $\mathbf{F}_i$, et

⁴Le produit dyadique de deux vecteurs

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} xu & yu & zu \\ xv & yv & zv \\ xw & yw & zw \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

définit un tenseur de rang 2 (= matrice).

⁵La convention de signe est ici l'opposée de celle utilisée le plus souvent en mécanique des fluides.

⁶Il s'agit ici d'énergies massiques.

« : » dénote le produit scalaire (composante par composante) de deux tenseurs de rang 2. Ainsi, le terme de création d'énergie interne est la somme de trois termes : le premier représente la dissipation visqueuse, le deuxième la dissipation des forces électromagnétiques et le troisième celle des forces volumiques sur chaque particule, supposées ici conservatives.

Équation de conservation de l'entropie

En utilisant l'égalité thermodynamique reliant la variation de l'énergie interne à celle de l'entropie sur une particule de fluide en mouvement⁷, on en déduit l'équation de conservation de l'entropie massique s :

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \text{div}(\rho s \mathbf{u} + \mathbf{J}_S) = \sigma_S. \quad (2.46)$$

Le flux diffusif d'entropie $\mathbf{J}_S$ est donné par

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T} \left(\mathbf{J}_Q - \sum_i \mu_i^* \mathbf{J}_i \right) \quad (2.47)$$

où μ_i^* est le potentiel chimique « massique » donné⁸ par

$$\mu_i^* = \frac{\mu_i}{M_i}. \quad (2.48)$$

Le terme de création d'entropie σ_S permet de définir les coefficients de transport du système.

Le terme de création d'entropie

Il vaut

$$\begin{aligned} \sigma_S = & -\frac{1}{T} \mathbf{J}_S \cdot \mathbf{grad} T - \frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot (\mathbf{grad} \mu_i^* - Z_i^* (\mathbf{E} + \mathbf{u}_i \wedge \mathbf{B}) - \mathbf{F}_i) \\ & - \frac{1}{T} \overline{\Pi}' : \overline{\mathbf{grad}} \mathbf{u} - \frac{1}{T} \sum_\alpha J_\alpha G_\alpha \end{aligned} \quad (2.49)$$

avec $\overline{\Pi}' = \overline{\Pi} - P\overline{\mathbb{I}}$ le tenseur des contraintes sans la pression, $\mathbf{u}_i$ la vitesse de i dans les référentiel *terrestre* et $G_\alpha = \sum_i \nu_{i,\alpha} \mu_i^* M_i = N_A \Delta_r G_\alpha$ l'enthalpie libre de la réaction α . Le premier terme représente la diffusion de la chaleur, le second la diffusion des particules en raison de l'inhomogénéité du système ou à cause de l'action des forces extérieures, le troisième la diffusion hydrodynamique de la quantité de mouvement et le dernier les différentes réactions chimiques qui peuvent avoir lieu. Notons que cette expression fait

⁷Il suffit d'appliquer l'égalité thermodynamique bien connue $dU = -PdV + TdS + \sum_i \mu_i dN_i$ en prenant pour l'opérateur de différentiation la dérivée particulaire $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \mathbf{grad}$.

⁸Dans l'équation (2.48), μ_i est le potentiel chimique de la physique statistique en Joule par particule et non en Joule par mole.

naturellement apparaître la notion de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i^* = \mu_i^* + Z_i^* V$ avec V le potentiel électrostatique. Pratiquement, dans le terme de création d'entropie, le champ électromagnétique a le même effet qu'une force par unité de volume conservatrice $\mathbf{F}_i^{EM} = Z_i^*(\mathbf{E} + \mathbf{u}_i \wedge \mathbf{B})$, mais cette équivalence n'est que formelle. Le champ électromagnétique n'étant pas conservatif, on est bien obligé de faire intervenir explicitement les équations de Maxwell dans la démonstration que nous venons de résumer.

Le terme hydrodynamique peut être décomposé en deux parties d'ordre tensoriel différent :

$$\overline{\Pi}' : \overline{\text{grad}} \mathbf{u} = \Pi \text{div} \mathbf{u} + \overline{\Pi}'_0 : \overline{\text{grad}} \mathbf{u}_0 \quad (2.50)$$

où $\Pi = \frac{1}{3} \text{Tr} \overline{\Pi}$ et l'indice 0 dénote la partie symétrique du tenseur moins le terme de trace. On a donc par exemple $\overline{\text{grad}} \mathbf{u}_0 = \overline{\text{grad}} \mathbf{u}_S - \text{div} \mathbf{u} \overline{\mathbb{I}}$, avec $\overline{\text{grad}} \mathbf{u}_S$ la partie symétrique de $\overline{\text{grad}} \mathbf{u}$.

Nous avons donc décomposé le terme de création d'entropie sous la forme d'une somme de trois termes, correspondants à des produits scalaires de trois rangs tensoriels différents (scalaire, vecteur et matrice) :

$$\sigma_S = \sigma'_S + \sigma''_S + \sigma'''_S \quad (2.51)$$

avec

$$\begin{cases} \sigma'_S = -\frac{1}{T} \Pi \text{div} \mathbf{u} - \frac{1}{T} \sum J_\alpha G_\alpha \\ \sigma''_S = -\frac{1}{T} \mathbf{J}_S \cdot \overline{\text{grad}} T - \frac{1}{T} \sum_i^\alpha \mathbf{J}_i \cdot (\overline{\text{grad}} \mu_i^* - Z_i^* \mathbf{E} - \mathbf{F}_i) \\ \sigma'''_S = -\frac{1}{T} \overline{\Pi}'_0 : \overline{\text{grad}} \mathbf{u}_0 \end{cases} \quad (2.52)$$

ce qui va nous permettre de définir les différents coefficients de transport. On a omis ici l'action du champ magnétique en prenant $\mathbf{B} = \mathbf{0}$. Nous ne nous intéresserons donc qu'aux milieux où celui-ci est négligeable.

Coefficients phénoménologiques

Les équations (2.51) et (2.52) donnent donc le terme de création d'entropie sous la forme d'un produit scalaire

$$\sigma_S = \sum_{i,j} J_i X_j \quad (2.53)$$

Les J_i , appelés *flux*, représentent les différents flux diffusifs de la matière lorsque les *forces* (ou *affinités*) X_i sont différents de 0. On peut postuler que comme physiquement les flux sont dus aux forces, ils sont reliés par une relation de la forme

$$J_i = f_i(\{X_j\}) \quad (2.54)$$

Si les forces ne sont pas trop importantes, il est raisonnable de se placer dans une approximation linéaire en développant la relation précédente à l'ordre 1 en X_j . Les coefficients

d'ordre 0 sont nuls puisqu'il n'y a pas de flux à l'équilibre thermodynamique où tous les X_j sont nuls. On obtient ainsi

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (2.55)$$

dans l'approximation de *réponse linéaire*. Les L_{ij} , appelés coefficients phénoménologique définissent les différents coefficients de transport du système

Remarquons que cette définition des L_{ij} suppose deux hypothèses bien distinctes :

- équilibre thermodynamique local
- réponse linéaire par rapport aux perturbations

La première hypothèse est largement valable dans les solutions libres et confinées si on ne s'intéresse pas à des échelles de temps et de distances trop petites [68]. Elle revient à l'approximation LDA (Local Density Approximation) utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité [69]. Elle est obligatoire pour pouvoir définir sans ambiguïté une entropie thermodynamique locale.

La seconde hypothèse permet de définir les coefficients de transport dans le cadre de la réponse linéaire. Elle permet donc de justifier les écritures souvent phénoménologiques des différentes lois macroscopiques. On peut ainsi retrouver celles-ci, à conditions qu'elles soient des lois linéaires. Par exemple, dans le cas de l'hydrodynamique, on ne pourra décrire que le comportement des fluides newtoniens. Cette seconde approximation est donc bien moins générale que la première. Elle n'est valable qu'au *voisinage* de l'équilibre. Pratiquement pourtant, on peut l'appliquer pour une large gamme de conditions expérimentales. Pour la conduction de la chaleur, les simulations [3] ont montré que la réponse était linéaire jusqu'à des gradients de températures très élevés (10^9 K/cm). Dans le cadre des électrolytes, elle peut être appliquée sans restriction pour presque tous les phénomènes de transport. Seul le cas de la cinétique chimique est mal traité par cette hypothèse. Il nécessite le plus souvent de s'intéresser précisément au mécanisme de la réaction.

Propriétés des coefficients d'Onsager

Les L_{ij} vérifient un certain nombre de propriétés que l'on peut expliciter. Il y a tout d'abord le second principe. Le terme de création d'entropie étant toujours positif ($\sigma_S \geq 0$), les égalités

$$\begin{cases} L_{ii} \geq 0 \\ (L_{ij} + L_{ji})^2 \leq 4L_{ii}L_{jj} \end{cases} \quad (2.56)$$

sont vraies quels que soient i et j . On peut aussi remarquer que seul le terme symétrique de la matrice des L_{ij} contribue à la production d'entropie σ_S .

Les conditions de symétrie du système permettent aussi d'obtenir certaines propriétés intéressantes sur les L_{ij} . Ainsi, dans le cas des milieux isotropes une matrice de L_{ij} reliant une force X_j , vecteur, à un flux J_i , vecteur, se réduit simplement à un scalaire, la matrice étant proportionnelle à l'identité. La symétrie implique aussi des propriétés plus subtiles. On peut ainsi montrer que le principe de Curie permet de découpler totalement les différents ordres tensoriels dans la création d'entropie (2.52) pour les milieux isotropes. Pratiquement, cela signifie que tous les L_{ij} reliant des forces à des flux d'ordre tensoriel différents sont

nuls. Ainsi, une réaction chimique (dont l'ordre tensoriel dans σ_S est égal à 0) homogène ne peut pas créer de flux de chaleur (ordre tensoriel égal à 1). En effet la chaleur diffuserait alors forcément dans une direction particulière, ce qui romprait l'isotropie du système.

La symétrie temporelle permet d'obtenir les célèbres relations de réciprocité d'Onsager⁹

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (2.58)$$

valables pour tout couple i, j . Elles traduisent la réversibilité *microscopique* du système. Notons que ces relations ne sont valables que si :

- les J_i et X_i sont des vrais couples conjugués, Il doivent donc en particulier apparaître sous la forme $J_i X_i$ dans l'expression de σ_S , sans préfacteur. On parle de couples *canoniques*.
- les J_i et X_i sont des flux et des forces indépendants. Il ne doit pas y avoir de relations liant les différents flux ou les différentes forces entre eux. Cela peut poser un problème car par exemple les flux de diffusion des particules, définis dans le référentiel barycentrique, sont liés entre eux. Il faut en principe se ramener dans un système où les différents flux et forces sont indépendants.

En fait, cette dernière condition est en pratique beaucoup moins restrictive. Plus précisément, seul le cas où les forces sont liées entre elles mais pas les flux peut poser problème. En effet, si les flux sont liés entre eux mais pas les forces, les relations de réciprocité sont aussi vérifiées. Si à la fois les forces et les flux ne sont pas indépendants, les L_{ij} ne sont pas définis sans ambiguïté, mais on peut montrer alors qu'il existe un choix judicieux de L_{ij} qui vérifie les relations de réciprocité d'Onsager.

Coefficients de transport dans les cas des solutions d'électrolytes

Les propriétés précédentes de symétrie permettent de diminuer le nombre de coefficients d'Onsager pour arriver finalement à l'expression générale des flux en fonctions des forces

⁹Dans certains cas, par exemple avec un champ magnétique extérieur, Casimir a montré que ces relations s'écrivaient plus généralement

$$L_{ij} = \pm L_{ji}, \quad (2.57)$$

le signe étant négatif si les grandeurs microscopiques associées aux flux se changeaient en leur opposé par renversement du temps. Nous ne considérons pas de tel cas ici.

thermodynamiques

$$\left\{ \begin{array}{l} \Pi = -l_{vv} \frac{\text{div } \mathbf{u}}{T} - \sum_{\alpha} l_{v\alpha} \frac{G_{\alpha}}{T} \\ J_{\alpha} = -l_{v\alpha} \frac{\text{div } \mathbf{u}}{T} - \sum_{\beta} l_{\alpha\beta} \frac{G_{\beta}}{T} \\ \mathbf{J}_S = -L_{SS} \frac{\mathbf{grad } T}{T} - \sum_i -\frac{L_{Si}}{T} (\mathbf{grad } \mu_i^* - Z_i^* \mathbf{E} - \mathbf{F}_i) \\ \mathbf{J}_i = -L_{Si} \frac{\mathbf{grad } T}{T} - \sum_j -\frac{L_{ij}}{T} (\mathbf{grad } \mu_j^* - Z_j^* \mathbf{E} - \mathbf{F}_j) \\ \overline{\Pi_0'}_{mn} = -\frac{L}{T} \overline{\mathbf{grad } \mathbf{u}_0}_{mn} \end{array} \right. \quad (2.59)$$

en séparant les contributions d'ordre tensoriel différent. Les deux premières égalités scalaires donnent l'influence de la réaction chimique et de la compressibilité de l'écoulement sur la cinétique des réactions et l'hydrodynamique. Les deux suivantes, vectorielles expriment la diffusion de chaleur et de particules (et les différents effets de couplage). Enfin la dernière expression, matricielle, exprime l'influence de l'écoulement sur l'hydrodynamique.

En reportant ces égalités dans les lois de conservation, on retrouve les différentes équations utilisées pour modéliser macroscopiquement les solutions d'électrolytes. Par exemple, si l'on néglige le terme de cinétique chimique sur l'hydrodynamique¹⁰, en notant

$$\zeta = \frac{l_{vv}}{T} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{L}{2T} \quad (2.60)$$

le tenseur des contraintes s'écrit

$$\Pi_{mn} = \left(P + \left(\frac{2}{3} \eta - \zeta \right) \text{div } \mathbf{u} \right) \delta_{mn} - \eta \left(\frac{\partial u_m}{\partial x_n} + \frac{\partial u_n}{\partial x_m} \right) \quad (2.61)$$

avec m et n des indices correspondants aux différentes directions de l'espace. En reportant cette expression dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement, on obtient alors

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \mathbf{grad}) \mathbf{u} = \\ -\mathbf{grad } P + \eta \Delta \mathbf{u} + \left(\frac{\eta}{3} + \zeta \right) \mathbf{grad } \text{div } \mathbf{u} + \sum_i \rho_i (Z_i^* \mathbf{E} + \mathbf{F}_i) \end{aligned} \quad (2.62)$$

qui n'est rien d'autre que l'équation de Navier-Stokes. Pour établir cette expression, on a considéré que η et ζ ne variaient pas dans tout l'espace, ce qui n'est vrai que si les grandeurs thermodynamiques d'équilibre sont les mêmes partout. En pratique, ceci reste valable au premier ordre si les variations de ces dernières sont petites, ce qui est généralement le cas. Remarquons que le second principe implique directement que les viscosités dynamique η et de volume ζ sont positifs.

¹⁰Notons qu'il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude explicite, tant expérimentale que théorique de cet effet. Cela peut être dû au fait qu'il est nul si l'écoulement est incompressible, puisqu'alors $\text{div } \mathbf{u} = 0$.

2.2.2 Limite diffusive

Approximation diffusive

Dans ce travail, nous ne nous sommes pas intéressés à tous les coefficients de transport, mais seulement à ceux qui, comme la conductivité, sont reliés à la diffusion des particules. On considérera donc des systèmes où l'écoulement hydrodynamique est faible, afin de pouvoir négliger les termes en $\text{div } \mathbf{u}$ et $\overline{\mathbf{grad}} \mathbf{u}_0$ dans l'expression (2.51) et (2.52) du terme de création d'entropie. On supposera aussi que la température est uniforme et que toutes les réactions chimiques sont proches de l'équilibre. Dans ce cas, on se place dans le cadre de *l'approximation diffusive* et σ_S est donné par

$$\sigma_S = -\frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot (\mathbf{grad} \mu_i^* - Z_i^* \mathbf{E} - \mathbf{F}_i). \quad (2.63)$$

Comme les flux sont liés entre eux par

$$\sum_i \mathbf{J}_i = \mathbf{0} \quad (2.64)$$

les relations de réciprocité sont vérifiées. Les flux des particules s'écrivent :

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \frac{L_{ij}}{T} (-\mathbf{grad} \mu_j^* + Z_j^* \mathbf{E} + \mathbf{F}_j). \quad (2.65)$$

On peut remarquer que cette expression n'a de sens que si on est dans le cas des mélanges avec plus d'un constituant, ce qui est le cas des solutions d'électrolytes. En effet, pour un liquide pur, l'équation (2.65) n'apporte rien puisque l'on a simplement $\mathbf{J}_i = \mathbf{0}$ pour le seul constituant. Dans, ce cas il ne peut y avoir de phénomènes de diffusion. Si la concentration d'un fluide simple n'est pas uniforme, il ne diffuse pas mais il subit une détente décrite par l'équation de Navier-Stokes.

Remarque importante : changement de notation

Jusqu'à présent, comme nous nous intéressions au mouvement d'ensemble du système toutes les grandeurs étaient *massiques*. Dans l'approximation diffusive, celui-ci est négligeable : on peut facilement ne plus écrire les équations pour des grandeurs massiques sans les alourdir. C'est ce que nous ferons dorénavant. Aussi, le terme de création d'entropie s'écrira désormais

$$\sigma_S = -\frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i \cdot (\mathbf{grad} \mu_i - Z_i e \mathbf{E} - \mathbf{F}_i) \quad (2.66)$$

où les flux de particules $\mathbf{J}_i$ ne sont plus des flux massiques. La condition (2.64) s'écrit donc maintenant

$$\sum_i M_i \mathbf{J}_i = \mathbf{0}. \quad (2.67)$$

Dans la nouvelle expression du terme de création d'entropie (2.66), μ_i est donc le vrai potentiel chimique du constituant i (en Joule par particule). $Z_i e$ est la charge des particules de type i , avec e la charge élémentaire. $\mathbf{F}_i$ est une force extérieure par particule ($\mathbf{F}_i^{\text{nouveau}} = M_i \mathbf{F}_i^{\text{ancien}}$).

De même, la nouvelle expression des flux est

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \frac{L_{ij}}{T} (-\mathbf{grad} \mu_j + Z_j e \mathbf{E} + \mathbf{F}_i). \quad (2.68)$$

Les nouveaux coefficients phénoménologiques sont reliés aux anciens par

$$M_i M_j L_{ij}^{\text{nouveau}} = L_{ij}^{\text{ancien}} \quad (2.69)$$

ce qui fait que les nouvelles notations ne posent pas de problèmes particuliers puisque les relations de réciprocité sont vérifiées.

Les différents types de transport

Ces expressions permettent de prédire les différents types de transport reliés à cette approximation diffusive. Le flux (2.68) d'une particule i peut se réécrire

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \frac{L_{ij}}{T} (-\mathbf{grad}_{PT} \mu_j - V_i \mathbf{grad} P + Z_j e \mathbf{E} + \mathbf{F}_i). \quad (2.70)$$

avec

$$-\mathbf{grad}_{PT} \mu_j = \sum_k \frac{\partial \mu_i}{\partial C_k} \mathbf{grad} C_k. \quad (2.71)$$

Par conséquent, il y a trois façons de créer un mouvement des différents types de particules.

- Soit par la présence d'un gradient de concentrations $\mathbf{grad}_{PT}$ pour au moins l'une des espèces. Il s'agit du phénomène de *diffusion*, le mouvement d'ensemble étant nul.
- Soit par la présence d'un gradient de pression. Il s'agit alors de la *poussée d'Archimède*. Dans nos solutions, nous n'avons pas à en tenir compte. En effet, le gradient de pression qui est dû à la gravité est toujours pratiquement équilibré par la diffusion.
- Soit par l'ajout d'une force extérieure. Si c'est le champ électrique, on parle de *conductivité* (ou d'électrophorèse si la concentration n'est en plus pas uniforme, encore que ce terme soit plutôt utilisé pour la technique de séparation). Si c'est le champ de gravitation ou un champ d'entraînement, on parle alors de *sédimentation*.

Ajoutons que dans le cas des électrolytes qui ne sont pas lourds on peut toujours négliger l'effet de la pesanteur et de la poussée d'Archimède. En effet ils n'interviennent que sur des distances de l'ordre de $\frac{k_B T}{m_i^0 g h}$ avec g la constante de la pesanteur et m_i^0 la masse de l'espèce i (corrigée de la poussée d'Archimède) [70, 71, 72], ce qui est largement supérieur au kilomètre pour nos ions. En revanche, dans le cas des colloïdes l'effet existe bel et bien, même s'il a lieu sur des échelles de temps très grandes, de l'ordre d'une centaine de jours [73].

Les différents types de diffusion

Cas des milieux non chargés

Considérons pour commencer un mélange de deux constituants (mélange binaire) non chargés, dont la concentration de l'un des deux n'est pas uniforme [9]. Si ce constituant est infiniment dilué, il ne perturbe pas la répartition uniforme de l'autre composé pendant sa diffusion. On parle alors d'*autodiffusion*¹¹.

Si la concentration de ce composé n'est plus infiniment petite, le processus est plus complexe, car l'inhomogénéité de concentration va aussi faire diffuser l'autre constituant. Ils diffusent ainsi simultanément. On parle alors de *diffusion mutuelle* (ou collective ou interdiffusion). Les coefficients de diffusion associés à chacun des deux composés ne sont en effet pas indépendants. Au paragraphe suivant, on montrera que, compte tenu des conditions expérimentales, ce sont les mêmes.

S'il y a plus de deux constituants, la diffusion est beaucoup plus complexe car le système admet plusieurs modes diffusifs indépendants. Pour un mélange ternaire, il y a ainsi deux modes de diffusion. Mais on peut toujours parler d'autodiffusion si l'on regarde la diffusion d'un constituant infiniment dilué.

Cas des solutions d'électrolytes

Dans ce cas, le système est plus complexe car il admet toujours au moins trois constituants : le solvant, l'anion et le cation. Le cas de l'*autodiffusion* ne pose en fait toujours pas de problème et on peut définir sans ambiguïté les coefficients d'autodiffusion de chacune des trois espèces.

En revanche, le processus est totalement différent si l'on regarde la diffusion d'une espèce qui n'est pas infiniment diluée. Une analyse en modes normaux [74, 75] montre qu'il n'y a qu'un seul mode de diffusion. En effet l'anion et le cation sont solidement liés par leur attraction électrique. Si leur concentration n'est pas homogène, parce que leur mobilité n'est pas la même, un champ électrostatique très fort ralentit le plus rapide et accélère le plus lent. Les deux ions diffusent alors à la même vitesse. La différence vient que dans le cas des électrolytes, la seule expression des flux de particules (2.68) et les équations de continuité ne permettent pas de clore la mise en équations du système. Il manque en effet toujours la valeur de champ électrique, que l'on obtient grâce aux équations de Maxwell (et en particulier l'équation de Poisson). En résolvant le système complet, on n'obtient qu'un seul mode de diffusion, bien qu'il y ait trois composants. L'autre mode est le mode de Debye qui contrôle le retour à l'électroneutralité. Il est beaucoup plus rapide qu'un processus diffusif. Tout se passe donc comme si les deux ions ne pouvaient se séparer. En quelque sorte, il n'y a donc que deux espèces : le solvant et l'électrolyte, sans que l'on puisse séparer macroscopiquement l'anion du cation. Le système se comporte donc, au delà du temps de Debye comme un mélange binaire neutre. On parle alors aussi de *diffusion mutuelle*.

¹¹Ce terme est en fait surtout utilisé quand le constituant qui diffuse est une molécule « marquée » de l'autre, par exemple en utilisant un traceur radioactif. Mais on l'utilise aussi par extension pour tout composé infiniment dilué.

S'il y a plus de deux espèces ioniques la diffusion redevient plus complexe puisqu'il y a plus d'un mode diffusif. Mais le mode de Debye est toujours là et l'électroneutralité est toujours vérifiée pendant le processus.

Référentiels et mesures expérimentales de la diffusion

Notion de référentiel

L'approximation diffusive implique que les divers flux de particules sont liés entre eux. En fait la relation (2.67) n'est pas la seule envisageable. Dans la limite considérée, on peut définir différents types de relations, qui permettront de faire le lien avec les expériences ou avec nos théories.

Jusqu'à présent, on a toujours exprimé les flux dans le *référentiel barycentrique* (ou référentiel des masses) où les flux des différentes espèces sont reliés par

$$\sum_i M_i \mathbf{J}_i^M = \mathbf{0}. \quad (2.72)$$

L'exposant M indique que les flux sont explicitement donnés dans ce référentiel, qui est en quelque sorte celui qui apparaît naturellement dans la théorie thermodynamique des phénomènes irréversibles. On doit toujours l'utiliser si l'on veut regarder un éventuel couplage avec l'hydrodynamique, au delà de l'approximation diffusive.

Pour relier la diffusion aux mesures expérimentales, il est pratique d'utiliser le *référentiel volumique* (ou des volumes), indexé par V où

$$\sum_i V_i \mathbf{J}_i^V = \mathbf{0} \quad (2.73)$$

avec $V_i = \partial V / \partial N_i$ (à T , P et $N_{j \neq i}$ constants) le volume partiel de i . Ce référentiel garde donc un flux de volume nul partout. Il aura un grand rôle pour faire le lien avec l'expérience, puisque l'on peut considérer que pendant un processus de diffusion expérimental, il n'y a pas de variation de volume de la solution.

Nos modélisations en solvant continu conduisent plutôt à s'intéresser au cas où celui-ci est immobile. On définit ainsi le *référentiel du solvant*, indexé par S et défini par

$$\mathbf{J}_0^S = \mathbf{0} \quad (2.74)$$

en rappelant que par convention 0 est l'indice du solvant.

Tous ces référentiels sont en translation les uns par rapport aux autres. Ainsi le flux de l'espèce i pris dans le référentiel $R2$ s'obtient à partir de celui dans le référentiel $R1$ par

$$\mathbf{J}_i^{R2} = \mathbf{J}_i^{R1} + C_i \mathbf{u}_{R1 \rightarrow R2} \quad (2.75)$$

où $\mathbf{u}_{R1 \rightarrow R2}$ est la vitesse de passage de $R1$ à $R2$. On l'obtient facilement en écrivant la relation de définition du nouveau référentiel. Par exemple, la vitesse de passage d'un référentiel R au référentiel barycentrique M est, compte tenu de (2.72)

$$\mathbf{u}_{R \rightarrow M} = - \frac{\sum_i M_i \mathbf{J}_i^R}{\sum_i M_i C_i}. \quad (2.76)$$

Théorème de Prigogine

Ce théorème, démontré par Prigogine en 1947 [67] permet de définir les coefficients phénoménologiques dans n'importe quel référentiel. On peut montrer que, *dans l'approximation diffusive*, le terme de création d'entropie s'écrit, quel que soit le référentiel R sous la même forme (2.66), soit

$$\sigma_S = -\frac{1}{T} \sum_i \mathbf{J}_i^R \cdot (\mathbf{grad} \mu_i - Z_i e \mathbf{E} - \mathbf{F}_i). \quad (2.77)$$

Pour le démontrer, il suffit de se placer au départ dans le référentiel barycentrique et de faire le changement¹² de référentiel.

On peut donc définir les L_{ij} dans n'importe quel référentiel. Les relations de réciprocity sont toujours vérifiées. Dans chaque référentiel R on définit donc des L_{ij}^R par

$$\mathbf{J}_i^R = \sum_j \frac{L_{ij}^R}{T} (-\mathbf{grad} \mu_j + Z_j e \mathbf{E} + \mathbf{F}_j). \quad (2.79)$$

Quelques propriétés

La conductivité σ a une propriété très intéressante : elle est invariante par changement de référentiel. On la définit en disant que, pour un milieu homogène sous l'action de $\mathbf{E}$, le flux de charge est

$$\mathbf{J}_{\text{élec}} = \sum_i Z_i e \mathbf{J}_i = \sigma \mathbf{E} \quad (2.80)$$

En utilisant (2.79), on en déduit

$$\sigma = \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2 L_{ij}^R}{T} \quad (2.81)$$

Il se trouve que le flux de charge reste le même si l'on change de référentiel. En effet, en passant de $R1$ à $R2$, on a, en utilisant (2.75)

$$J_{\text{élec}}^{R2} = J_{\text{élec}}^{R1} + \sum_i Z_i e C_i \mathbf{u}_{R1 \rightarrow R2} = J_{\text{élec}}^{R1} \quad (2.82)$$

en raison de l'électroneutralité $\sum_i Z_i C_i = 0$. On peut montrer que les coefficients d'auto-diffusion vérifient cette même propriété d'invariance par changement de référentiel.

L'une des formules les plus importantes concernant cette dernière propriété est la relation d'Einstein. Pour un composé i infiniment dilué, sa mobilité ω_i (qui est définie en

¹²Il faut utiliser en outre l'égalité

$$\mathbf{grad} P = \sum_i C_i (\mathbf{F}_i + Z_i e \mathbf{E}) \quad (2.78)$$

qui n'est que la relation d'hydrostatique donnée par Navier-Stokes.

écrivait que s'il subit une force $\mathbf{F}_i$ son flux est $\mathbf{J}_i = C_i \omega_i \mathbf{F}_i$ est $\frac{L_i}{TC_i}$ (en se plaçant dans n'importe quel référentiel). Or comme son potentiel chimique est $\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln C_i$, son coefficient d'autodiffusion D_i , qui s'obtient en écrivant que si sa concentration n'est pas uniforme, $\mathbf{J}_i = -D_i \mathbf{grad} C_i$, est simplement $\frac{L_i k_B}{C_i}$. On obtient ainsi la relation d'Einstein

$$D_i = \omega_i k_B T \quad (2.83)$$

Dans le cas où la particule est une grosse sphère solide de rayon R (comme un colloïde), en se plaçant dans le référentiel du solvant, on peut exprimer la mobilité sous une forme hydrodynamique [76]. On arrive ainsi à la relation de Stokes-Einstein

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (2.84)$$

Ces deux dernières relations ne sont valables que dans le cas de l'autodiffusion.

Concluons ce paragraphe en nous intéressant à la diffusion mutuelle. Sur des échelles de temps bien supérieures au temps de Debye, les deux ions diffusent simultanément. Le système est donc composé pratiquement de deux espèces, le solvant 0 et l'électrolyte 1, qui vérifient les lois de diffusion¹³

$$\begin{cases} \mathbf{J}_0^R = -D_0^R \mathbf{grad} C_0 \\ \mathbf{J}_1^R = -D_1^R \mathbf{grad} C_1 \end{cases} \quad (2.85)$$

qui dépendent du référentiel R . La relation qui définit R permet de préciser le lien entre D_1^R et D_2^R . Par exemple pour le référentiel du solvant où $\mathbf{J}_0 = \mathbf{0}$, on a simplement

$$D_0^S = 0. \quad (2.86)$$

La diffusion est donc en quelque sorte entièrement attribuée à l'électrolyte. Le cas du référentiel du centre de masse donne une relation un peu plus compliquée [67]. En revanche, celle du référentiel volumique est très simple. À pression et à température constante, on a

$$\sum_i V_i \mathbf{grad} C_i = \mathbf{0}. \quad (2.87)$$

En utilisant cette relation avec (2.85) et la définition du référentiel volumique (2.73), on montre ainsi que

$$D_0^V = D_1^V. \quad (2.88)$$

Dans le référentiel volumique, les coefficients de diffusion du solvant et de l'électrolyte sont donc *égaux*.

¹³On a enlevé l'influence du gradient de 1 sur le flux de 0 et celle de gradient de 0 sur le flux de 1 car les concentrations sont liées par (2.87) ce qui fait que l'on peut toujours supprimer un gradient de concentration dans l'écriture des lois de diffusion de Fick. De même, pour une diffusion ternaire (à trois constituants), les flux de particules peuvent toujours s'exprimer comme la somme de termes en gradient de *deux* particules seulement.

Lien avec l'expérience

Nous reprenons dans ce paragraphe la démonstration de Kirkwood [77] pour montrer que lors des expériences, on mesure les coefficients de diffusion mutuelle *dans le référentiel volumique*, en la généralisant à trois dimensions.

Le référentiel de la cellule expérimentale, que nous indexerons par la lettre C , n'est pas défini comme précédemment par une condition du type $\sum_i A_i \mathbf{J}_i^R = \mathbf{0}$. Les flux $\mathbf{J}_i^C$ vérifient en effet une contrainte sur les *conditions aux limites*, puisque sur la surface du récipient, tous les flux de particule doivent être nuls. Il est en translation avec les autres référentiels, mais la vitesse de passage dépend de la position dans l'espace et n'est pas la même partout. On peut ainsi écrire

$$\mathbf{J}_i^C = \mathbf{J}_i^R + C_i \mathbf{u}_{R \rightarrow C} \quad (2.89)$$

pour passer d'un référentiel R quelconque à celui de la cellule. En utilisant les relations de continuité

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_i^C = 0 \quad (2.90)$$

qui ne sont d'ailleurs valables que dans le référentiel de la cellule, si la température et la pression sont constants dans le système¹⁴, on obtient

$$\text{div } \mathbf{u}_{R \rightarrow C} = \sum_i V_i \text{div } \mathbf{J}_i^R. \quad (2.92)$$

Si les gradients de concentration sont faibles, en prenant pour R le référentiel volumique, on a alors

$$\text{div } \mathbf{J}_i^C = \text{div } \mathbf{J}_i^V. \quad (2.93)$$

Comme dans le référentiel volumique, pour tout constituant i ,

$$\mathbf{J}_i^V = - \sum_j D_{ij}^V \mathbf{grad } C_j, \quad (2.94)$$

on obtient finalement le système d'équations à résoudre suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i}{\partial t} - \sum_j D_{ij}^V \Delta C_j = 0 \\ \sum_j D_{ij}^V \mathbf{grad } C_j = 0 \quad \text{sur les parois de la cellule} \end{cases} \quad (2.95)$$

pour tout constituant i . La condition aux limites exprime simplement que $\mathbf{J}_i^C = \mathbf{0}$ sur les parois. Notons qu'à trois dimensions ce n'est pas parce que $\mathbf{J}_i^V$ et $\mathbf{J}_i^C$ ont la même divergence qu'ils sont forcément égaux, mais cela est au moins vrai sur les parois du récipient.

¹⁴On a alors

$$\sum_i V_i \mathbf{grad } C_i = \mathbf{0} \quad \text{et} \quad \sum_i V_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0. \quad (2.91)$$

Les coefficients de diffusion mesurés expérimentalement sont donc ceux du référentiel volumique, (dans l'hypothèse des faibles gradients de concentration, qui est d'ailleurs obligatoire pour considérer que les coefficients de diffusion sont constants). Nous verrons que nos calculs ne sont pas effectués dans ce référentiel. Une correction devra donc être prise en compte.

Dans le cas de la diffusion mutuelle, on peut ainsi facilement comprendre ce qui se passe pour l'ensemble des constituants, puisque les coefficients de diffusion de l'électrolyte et du solvant sont les mêmes. Quand un électrolyte diffuse dans une solution parce que sa concentration n'est pas homogène, le solvant diffuse dans l'autre sens, *avec le même coefficient de diffusion*.

La dernière partie de ce chapitre expliquera le principe du calcul des différents coefficients de transport. Nous nous sommes focalisés ici sur l'approximation diffusive car les grandeurs calculables en solvant continu sont reliées à ces L_{ij} de diffusion. Les autres coefficients de transport nécessitent de prendre en considération explicitement le solvant¹⁵.

2.3 Dynamique des solutions d'électrolytes : du solvant discret au solvant continu

Si la thermodynamique définit les coefficients de transport rigoureusement, ce qui permet de les mesurer, elle ne donne pas de méthode pour les calculer. Il faut pour cela utiliser la physique statistique, qui, dans le cas des électrolytes peut être appliquée à plusieurs niveaux de description. L'approche la plus précise, décrite dans la première partie de cette section, est entièrement microscopique, puisque le solvant est traité explicitement. Elle constituera le point de départ de notre analyse en couplage de modes de l'autodiffusion. La seconde description se fait dans le cadre d'une analyse en solvant continu. Nous précisons comment la théorie du mouvement brownien permet de retrouver la théorie semi-phénoménologique de Fuoss-Onsager, utilisée à l'origine pour modéliser le transport. Le but de cette partie est ainsi de donner des équations simples qui serviront de point de départ pour le calcul des coefficients de transport.

2.3.1 Coefficients de transport ioniques au niveau Liouville

Théorie de la réponse linéaire

L'évolution du système dans l'espace des phases quand tous les constituants sont traités microscopiquement est l'équation de Liouville [3]. A ce niveau de description, tous les coefficients de transport s'expriment par l'intermédiaire de formules dites de Kubo. Celles-ci sont obtenues par une analyse microscopique dans le cadre de la réponse linéaire. Deux approches différentes sont possibles.

On peut tout d'abord utiliser les lois macroscopiques de la section précédente pour modéliser les fluctuations du fluide à l'équilibre [78, 79, 80]. La méthode est ainsi très proche

¹⁵sauf pour la première correction de la viscosité en racine carrée de la concentration (calcul de Falkenhagen-Onsager) [6]

de celle qu'Onsager a utilisée pour montrer les relations de réciprocity. Les formules que l'on obtient pour les coefficients de transport s'écrivent alors comme des limites aux faibles fréquences et longueurs d'onde. Cela est cohérent avec le fait que la thermodynamique que l'on applique ici n'est valable que dans la *limite hydrodynamique* qui correspond aux grandes échelles de temps et de distances.

L'autre méthode proposée par Kubo [81, 82], se fonde sur une analyse directement microscopique. C'est elle que nous allons utiliser. Elle permet de calculer les coefficients de transport quand on perturbe le système par une force extérieure. Son principe est rappelé dans la figure 2.3.

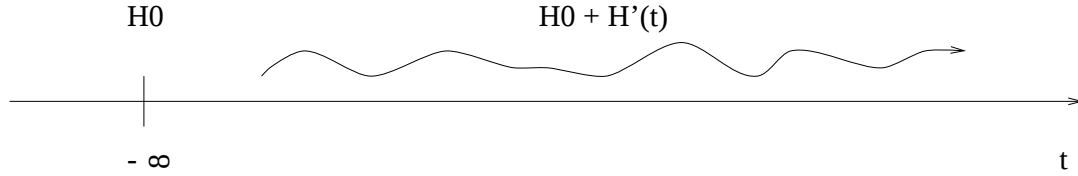


FIG. 2.3 – Principe de la méthode de Kubo. En $t = -\infty$, le système est équilibré dans l'ensemble canonique par l'hamiltonien d'équilibre $\mathcal{H}_0$. Ensuite on applique en plus un hamiltonien $\mathcal{H}'(t)$ et on regarde l'évolution du système donnée par l'équation de Liouville.

On prend ici un hamiltonien d'évolution de la forme

$$\mathcal{H}'(t) = A(q, p)\mathcal{F}(t) \quad (2.96)$$

avec $A(q, p)$ une variable dynamique. En linéarisant la fonction de distribution temporelle obtenue en résolvant l'équation de Liouville, on obtient la valeur moyenne de toute variable dynamique de $B(q, p)$ en fonction du temps

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \int_0^{+\infty} \beta \chi_{AB}(t-s) \mathcal{F}(s) ds \quad (2.97)$$

avec $\Delta B(t)$ l'écart de B par rapport à l'équilibre obtenu en $t = -\infty$ et χ_{AB} la fonction de réponse donnée par

$$\chi_{AB} = -\beta \langle B(t) \dot{A}(t=0) \rangle \quad (2.98)$$

les moyennes étant réalisées sur l'hamiltonien d'équilibre $\mathcal{H}_0$ (fluctuation $\Leftrightarrow$ dissipation).

Application aux coefficients de transport associés à l'approximation diffusive

On applique l'égalité précédente avec pour A

$$A = - \sum_{k_i=1}^{N_i} x_{k_i} \quad (2.99)$$

et pour $\mathcal{F}(t)$

$$\mathcal{F}(t) = H(t)F_0 \quad (2.100)$$

où $H(t)$ est la fonction de Heaviside. Cela signifie que l'on applique une force F_0 constante dans la direction Ox de l'espace sur toutes les particules de type i , pour des temps positifs. Cela va provoquer sur les particules de type j un flux J_j suivant Ox , ce qui fait que l'on prend pour B

$$B = \frac{1}{V} \sum_{k_j=1}^{N_j} \dot{x}_{k_j} \quad (2.101)$$

avec V le volume du système.

La formule (2.97) permet de calculer ce flux en fonction du temps. On obtient pour $t = +\infty$ le régime stationnaire

$$J_j = \frac{\beta}{V} \int_0^{+\infty} \left\langle \sum_{k_j=1}^{N_j} \dot{x}_{k_j}(s) \sum_{k_i=1}^{N_i} \dot{x}_{k_i} \right\rangle ds F_0. \quad (2.102)$$

Or la thermodynamique appliquée dans cette situation donne pour ce flux de particule l'expression

$$J_j = \frac{L_{ij}}{T} F_0 \quad (2.103)$$

ce qui fait que l'expression microscopique du coefficient phénoménologique est par identification

$$L_{ij} = \frac{1}{3k_B V} \int_0^{+\infty} \left\langle \sum_{k_j=1}^{N_j} \mathbf{v}_{k_j}(t) \cdot \sum_{k_i=1}^{N_i} \mathbf{v}_{k_i} \right\rangle dt \quad (2.104)$$

avec $\mathbf{v}_{k_i}$ la vitesse de la particule k_i . On constate que les relations de réciprocité sont automatiquement vérifiées.

Séparation entre corrélations propre et distincte

La formule (2.104) permet de donner une justification microscopique du transport des ions. Il est possible de pousser l'analyse un peu plus loin pour séparer ce qui est dû au transport propre d'un ion ou ce qui dépend du transport collectif. Pour cela, il y a deux formalismes différents mais qui reviennent globalement au même. Hertz a tout d'abord [83, 84] proposé d'exprimer les grandeurs de transport en définissant des coefficients de corrélation croisés [85]. Cela a permis en particulier de tester expérimentalement la validité de l'approche thermodynamique. En effet, dans le référentiel du solvant, dans le cas d'un simple électrolyte, il n'y a que trois L_{ij} indépendants. Or on peut mesurer *quatre* coefficients de transport qui en dépendent : la conductivité, les nombres de transport de l'anion et du cation et le coefficient de diffusion mutuelle¹⁶. Il existe donc une relation entre ces grandeurs que l'on peut vérifier [86, 87].

Nous préférons utiliser ici le formalisme de Friedman [88, 89] basé sur des études préalables de Raineri [90, 91, 92].

¹⁶Les coefficients d'autodiffusion ne dépendent pas de ces L_{ij} là car il faut pour les définir considérer trois espèces ioniques : les deux ions et le traceur.

Coefficients d'autodiffusion et coefficients de diffusion distincts

La formule (2.104) qui donne le L_{ij} corrèle les vitesses des particules. Les corrélations peuvent ainsi être soit entre la même particule, soit entre deux particules distinctes (mais qui peuvent être du même type). Cette idée appliquée à (2.104) permet de décomposer l'expression en deux termes. On obtient en séparant les différentes moyennes

$$L_{ij} = \delta_{ij} \frac{C_i}{k_B} D_i^s + \frac{C_i C_j}{k_B (C_i + C_j)} D_{ij}^d \quad (2.105)$$

où D_i^s est le coefficient d'autodiffusion de l'espèce i donné par [3]

$$D_i^s = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i \rangle dt. \quad (2.106)$$

et D_{ij}^d est le coefficient de diffusion distinct défini par

$$D_{ij}^d = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle (N_i + N_j) \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_j \rangle dt. \quad (2.107)$$

Dans l'expression de D_i^s on regarde les corrélations de la *même* particule i , dans celle de D_{ij}^d il s'agit des corrélations de particules *distinctes* (mais qui peuvent être du même type). Le facteur $N_i + N_j$ dans la définition du coefficient de diffusion distinct permet d'assurer la convergence des expressions à la limite thermodynamique.

Il est possible de transformer par intégration ces intégrales de corrélations des vitesses en limites d'écarts quadratiques moyens. Pour le coefficient d'autodiffusion, on obtient [3]

$$D_i^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle}{6t}. \quad (2.108)$$

Pour le coefficient de diffusion distinct, un calcul similaire, valable dans le référentiel du centre de masse, donne

$$D_{ij}^d = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (N_i + N_j) [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)] [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \rangle}{6t}. \quad (2.109)$$

Dans le cas d'un électrolyte simple, le transport des ions dépend ainsi de trois L_{ij} qui peuvent se décomposer en deux D_i^s et trois D_{ij}^d .

Ces expressions des L_{ij} permettent de comprendre pourquoi les modèles en solvant continu permettent de calculer les coefficients de transport reliés à l'approximation diffusive. La raison est que l'expression microscopique obtenue par la réponse linéaire ne fait apparaître que les degrés de liberté des *ions*.

Problème de référentiel

Lors de l'analyse précédente, nous ne nous sommes pas préoccupés du référentiel, notion fondamentale pour interpréter les expériences. Le coefficient d'autodiffusion étant indépendant de celui-ci, seul D_{ij}^d en dépend. En dynamique moléculaire, à chaque instant, le centre

de masse est immobile, si bien que les expressions précédentes le donnent dans le référentiel du centre de masse. Il n'y a donc dans ce cas pas de problème.

La définition de D_{ij}^d dans un référentiel R est plus généralement [88]

$$\int_0^{+\infty} \langle (N_i + N_j)(\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{w}_R(t))(\mathbf{v}_j - \mathbf{w}_R(0)) \rangle dt \quad (2.110)$$

avec $\mathbf{w}_R(t)$ la vitesse du référentiel définie par

$$\mathbf{w}_R(t) = \frac{1}{\sum_i a_i} \sum_i a_i \mathbf{v}_i(t) \quad (2.111)$$

la somme étant faite sur toutes les particules. a_i définit le référentiel. Par exemple, pour celui du centre de masse, il s'agit simplement de la masse de la particule. Pour celui du solvant, $a_i = 1$ si i est une particule du solvant ou $a_i = 0$ si i est un soluté.

Au niveau d'une description en solvant discret, la notion de référentiel est donc explicite. Les relations entre les différents L_{ij} (qui viennent du fait que les flux sont liés par la relation de définition du référentiel) se retrouvent tout naturellement grâce à (2.111) qui relie les vitesses entre les particules. Détail amusant, on peut montrer que ces relations qui sont seulement valables a priori pour les intégrales des fonctions de corrélation le sont aussi à tout instant [88] pour les fonctions de corrélation elles-mêmes.

On dit souvent que D_{ij}^d révèle la nature des interactions entre i et j puisque si les particules i et j s'attirent $D_{ij}^d > 0$ alors que $D_{ij}^d < 0$ si elles se repoussent [83]. Il convient en fait d'être très prudent. Le signe de D_{ij}^d est aussi imposé par le choix du référentiel. Pour que cette idée soit valable, il faut que tous les D_{ij}^d soient indépendants, ce qui est seulement le cas des coefficients de diffusion ioniques *dans le référentiel du solvant*.

2.3.2 Théorie de Fuoss-Onsager

Historiquement, la première approche pour modéliser le transport des ions par un modèle de solvant continu a été proposée par Onsager et Fuoss [93] à partir des travaux originels de Debye et Hückel. Nous présentons ici les fondements de cette théorie de la réponse linéaire qui est à même de donner une description de la dynamique en utilisant des théories de l'équilibre plus modernes que celle utilisée à l'origine par Fuoss et Onsager¹⁷.

Les fondements de cette théorie du transport distinguent, outre l'influence des coefficients d'activité¹⁸, deux phénomènes principaux influençant le comportement dynamique des ions : l'effet électrophorétique qui représente les *interactions hydrodynamiques* entre les ions et l'effet de relaxation d'origine électrostatique.

¹⁷Il s'agissait évidemment de la théorie de Debye et Hückel.

¹⁸On remarque leur effet par exemple lors de la diffusion mutuelle. Mais il ne s'agit pas d'un effet dynamique à proprement parler, puisqu'il ne change pas les L_{ij} , même s'il contrôle la valeur de ce coefficient de transport.

Interactions hydrodynamiques

L'effet électrophorétique provient de la force hydrodynamique entre les particules de soluté. Lors de son mouvement, un ion A entraîne avec lui les molécules de solvant. Ce sillage des particules de solvant modifie alors le mouvement d'un ion B, puisqu'il n'est plus dans un fluide au repos (figure 2.4).

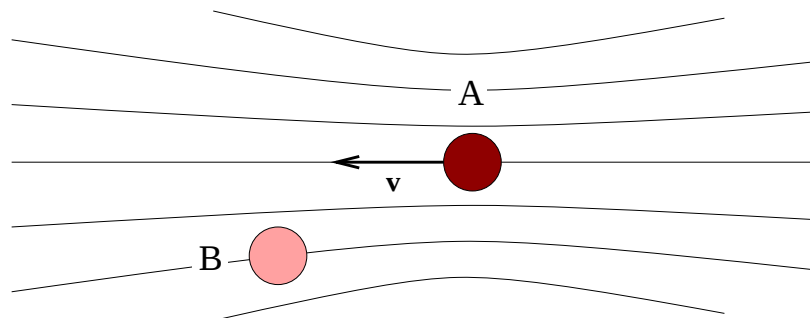


FIG. 2.4 – Principe de l'effet électrophorétique (ou interactions hydrodynamiques entre les particules de solutés). L'ion A entraîne le solvant qui vient à son tour entraîner l'ion B.

Traitement hydrodynamique

La modélisation se fait en utilisant l'équation de Navier-Stokes (2.62). Le nombre de Reynolds de l'écoulement autour des particules $vL\rho/\eta$ est très petit devant 1, comme on peut s'en apercevoir en prenant pour L la taille des particules et pour v leur vitesse moyenne donnée par la loi de Fick. L'équation de Navier-Stokes se réduit ainsi en l'équation de Stokes¹⁹ :

$$-\text{grad } P + \eta \Delta \mathbf{v} + \mathbf{F} = \mathbf{0} \quad (2.112)$$

avec $\mathbf{F}$ la force sur le solvant par unité de volume. La résolution est grandement simplifiée car l'équation (2.112) est linéaire. On peut donc additionner les sillages de toutes les particules.

La prise en compte des interactions hydrodynamiques nécessite donc de connaître l'écoulement créé par une seule particule. Pour nos calculs analytiques, nous utiliserons le tenseur d'Oseen.

Tenseur d'Oseen

Outre la linéarité, l'autre grande propriété de l'équation de Stokes (2.112) est que le temps n'y apparaît pas explicitement. Le champ de vitesse « n'a pas d'histoire ». Par

¹⁹Le critère sur le nombre de Reynolds implique que l'on peut enlever le terme non linéaire en $(\mathbf{v} \cdot \text{grad})\mathbf{v}$. Pour pouvoir aussi négliger le terme en $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$, il faut aussi que l'échelle de temps soit simplement reliée à celle des vitesses et des distances par $T = L/v$. Cela n'est pas exactement vrai pour les électrolytes quand on regarde des corrélations aux grandes distances entre les particules. Dans ce cas, il faudrait rajouter un terme de propagation en $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$. Mais comme loin des ions, la distribution est grossièrement homogène, les effets sont négligeables.

conséquent, l'écoulement hydrodynamique créé par une particule ne dépend plus que des coordonnées spatiales. Le cas le plus simple est celui qui assimile la particule à une distribution de Dirac pour le calcul du champ de vitesse. Cela revient à calculer la fonction de Green de l'équation de Stokes. On cherche donc à résoudre le problème

$$\begin{cases} \eta \Delta \mathbf{v} - \text{grad } P = -\mathbf{f}_0 \delta(\mathbf{r}) \\ \text{div } \mathbf{v} = 0 \end{cases} \quad (2.113)$$

où $\mathbf{f}_0$ est la force de la particule située en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ sur le fluide. En se plaçant dans l'espace de Fourier, on peut résoudre ce système d'équation qui redonne dans l'espace réel le champ hydrodynamique sous la forme

$$\begin{cases} \mathbf{v} = \bar{\mathbf{T}} \mathbf{f}_0 \\ \text{avec } \bar{\mathbf{T}} = \frac{1}{8\pi\eta r} (\bar{\mathbb{I}} + \mathbf{u}_r \otimes \mathbf{u}_r) \\ \text{soit } \mathbf{v} = \frac{1}{8\pi\eta r} (\mathbf{f}_0 + (\mathbf{u}_r \cdot \mathbf{f}_0) \mathbf{u}_r) \end{cases} \quad (2.114)$$

avec $\bar{\mathbf{T}}$ le tenseur d'Oseen.

L'avantage de celui-ci est de ne rien présupposer sur les caractéristiques des particules. Ainsi, il est susceptible d'être appliqué quelles que soient leur taille et leur forme. Par exemple, pour une particule sphérique de rayon R , en prenant $\mathbf{f}_0 = 6\pi\eta R \mathbf{v}$, on obtient presque le champ de vitesse donné par la résolution exacte de l'équation de Stokes. Celui-ci ne donne en plus qu'un terme en $1/r^3$, négligeable à partir d'une distance de deux à trois fois la dimension d'une particule. Pour les solutions très concentrées, il faut prendre en compte explicitement la taille des particules, non seulement d'ailleurs pour celle qui crée le champ que pour les autres qui le reçoivent. On peut alors utiliser d'autres tenseurs comme celui de Rotne-Prager [94] dont la forme analytique assez complexe se prête plus à la simulation qu'aux calculs analytiques. Dans ces traitements des interactions hydrodynamiques au delà de l'approximation d'Oseen, le rayon hydrodynamique des particules, défini par

$$R_{\text{hyd}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D^0} \quad (2.115)$$

avec D^0 le coefficient d'autodiffusion du soluté à dilution infinie, est à prendre en compte. Le tenseur d'Oseen le prend strictement égal à zéro.

Dans nos calculs analytiques, nous modéliserons les interactions hydrodynamiques par ce tenseur d'Oseen qui donne le bon comportement pour les grandes distances. Cette méthode est plus rigoureuse et générale que celle utilisée originellement par Onsager [95], tout en lui étant équivalente aux faibles concentrations.

Effet de relaxation

L'effet de relaxation électrostatique rend compte de la déformation de l'atmosphère ionique. Lors du transport, l'équilibre est en effet perturbé par le réarrangement de celle-ci. Cela induit une force de retour à l'équilibre électrique (figure 2.5).

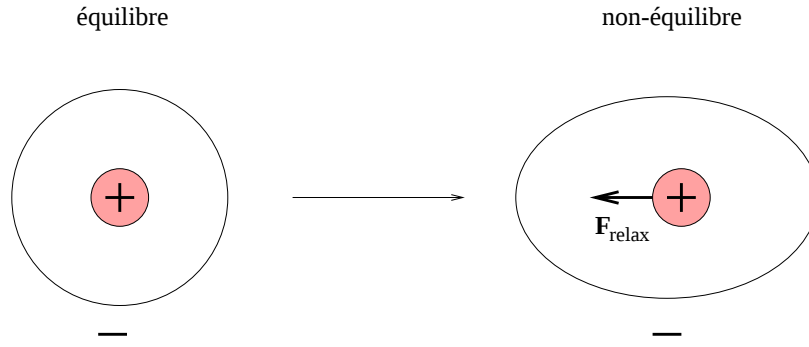


FIG. 2.5 – Principe de l’effet de relaxation. A l’équilibre, autour d’un ion, l’atmosphère ionique (de signe globalement opposé) est sphérique. La force résultante est donc nulle en moyenne. En revanche, dans une situation de non-équilibre, le mouvement des ions perturbe cette symétrie de l’atmosphère ionique. Cela induit alors la force de relaxation.

Équation de Fuoss-Onsager

La relaxation qui traduit une déformation du $g(r)$ lors du transport est ainsi par principe un effet à *deux corps*. Pour le modéliser, il convient donc d’utiliser les fonctions de distribution à deux particules dépendant du temps $f_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$. Le calcul de Fuoss-Onsager est fondé sur l’utilisation de l’équation de continuité de f_{ij} qui s’écrit [96]

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} + \text{div}_1 f_{ij} \mathbf{v}_{ij} + \text{div}_2 f_{ij} \mathbf{v}_{ji} = 0 \quad (2.116)$$

avec $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ la vitesse moyenne des ions i en $\mathbf{r}_1$ quand il y a un ion j en $\mathbf{r}_2$. f_{ij} est normalisé par

$$\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = N_i(N_j - \delta_{ij}). \quad (2.117)$$

C’est donc simplement la moyenne thermodynamique²⁰

$$f_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \left\langle \sum_{k_i} \sum_{k_j \neq k_i} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{k_i}) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{k_j}) \right\rangle. \quad (2.118)$$

En dérivant cette formule, on peut rapidement retrouver (2.116). f_{ij} peut être décomposée suivant

$$f_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = C_i(\mathbf{r}_1, t) C_j(\mathbf{r}_2, t) g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \quad (2.119)$$

de telle sorte que f_{ij} généralise dans le cas du non équilibre la fonction de corrélation de paires. Pour un milieu homogène, $g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = g_{ij}(\|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1\|, t) = g_{ij}(r, t)$.

²⁰Le produit de distributions de Dirac, mathématiquement douteux, ne pose ici pas de problème car elles ne s’appliquent pas sur les mêmes espaces. L’un se rapporte en effet à la position de la particule 1 et l’autre à celle de 2.

Cette équation de conservation nécessite de connaître les $\mathbf{v}_{ij}$. Ces derniers sont donnés par l'équation suivante, à l'origine semi-phénoménologique et qui peut être démontrée plus rigoureusement à partir de l'équation de Smoluchowski²¹ :

$$\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_{ij}^{\text{hyd}} + \omega_i^0 (\mathbf{K}_{ij} - k_B T \ln f_{ij}) \quad (2.120)$$

avec $\mathbf{v}_{ij}^{\text{hyd}}$ la vitesse du solvant là où se trouve i qui n'est pas nulle en raison des interactions hydrodynamiques et $\omega_i^0 = D_i^0/k_B T$ la mobilité de i à dilution infinie. Le terme en $\ln f_{ij}$ qui représente la force de diffusion avait été oublié au début par Debye et Hückel. Il a été introduit par Onsager. La force de relaxation $\mathbf{K}_{ij}$ sur l'ion i au voisinage de l'ion j s'écrit

$$\mathbf{K}_{ij} = \mathbf{K}_i^{\text{ext}} - \mathbf{grad}_1 V_{ij} - \sum_k C_k \int \mathbf{grad} V_{ik} g_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 \quad (2.121)$$

avec V_{ij} le potentiel d'interaction entre les particules de type i et j (moyenné sur le solvant) et $\mathbf{K}_i^{\text{ext}}$ la force extérieure sur les particules qui dépend de la situation physique. Par exemple, dans le cas de la conductivité, il s'agit simplement de la force électrostatique $\mathbf{K}_i^{\text{ext}} = Z_i e \mathbf{E}_0$ avec $\mathbf{E}_0$ le champ extérieur appliqué au système.

Méthode de résolution

Pour obtenir les coefficients de transport, on se place en milieu homogène dans le cadre de la réponse linéaire en écrivant

$$g_{ij}(r, t) = 1 + h_{ij}^0(r) + h'_{ij}(r, t). \quad (2.122)$$

$1 + h_{ij}^0(r)$ représente la fonction de distribution à l'équilibre et $h'_{ij}(r, t)$ la partie perturbée.

On peut alors résoudre l'équation de Fuoss-Onsager pour les différents coefficients de transport, en se plaçant en régime stationnaire. Pour l'autodiffusion, on calcule en fait la mobilité d'un traceur infiniment dilué, puis on utilise (2.83).

Lois limites

En résolvant les équations précédentes, Onsager et Fuoss ont pu obtenir les lois d'évolution en fonction de la concentration pour les différents coefficients de transport reliés à l'approximation diffusive [93, 97]. Ils ont utilisé dans ces premiers calculs la théorie de Debye-Hückel, ce qui fait que les résultats ne pouvaient être appliqués qu'aux très faibles concentrations.

Les premiers écarts à la valeur à dilution infinie, qu'on appelle lois limites d'Onsager sont en racine carrée de la concentration. Il est intéressant de résumer l'action des différents effets sur les lois limites associées à chaque coefficient de transport (tableau 2.6).

On peut comprendre assez bien que l'effet électrophorétique ne modifie pas le coefficient d'autodiffusion puisque seul le traceur bouge lors du processus. Les autres particules n'ont

²¹Voir la section suivante.

effet	autodiff. D_s	diff. mutuelle D_m	conduc. équivalente Λ
inter. hydrodynamiques	pas d'influence	diminue D_m	diminue Λ
effet de relaxation	diminue D_s	pas d'influence	diminue Λ
coeff. d'activité	pas d'influence	diminue D_m	pas d'influence

FIG. 2.6 – Tableau résumant l'influence des trois effets sur les lois limites des différents coefficients de transport. En fait, pour un électrolyte symétrique, l'effet des interactions hydrodynamiques sur le coefficient de diffusion mutuelle s'annule.

donc en moyenne pas de sillage. De même la relaxation n'influence pas la diffusion mutuelle parce que les deux ions diffusent simultanément, tant et si bien que l'atmosphère ionique n'est pas déformée. Il convient de bien noter que ceci n'est valable que pour les lois limites. A plus haute concentration, rien ne permet de dire a priori que ces comportements sont conservés. Par exemple, les interactions hydrodynamiques tendent à augmenter légèrement le coefficient d'autodiffusion à hautes concentrations. En revanche, les coefficients d'activité ne peuvent influencer ni la conductivité ni l'autodiffusion, par définition.

Méthodes modernes de calcul des coefficients de transport

Onsager a ainsi permis de calculer le transport des ions pour des concentrations très faibles. Depuis ces travaux fondateurs, plusieurs tentatives pour étendre ces lois ont été menées.

Approche MSA-Fuoss-Onsager

Bernard *et al.* ont repris l'équation de Fuoss-Onsager pour décrire le transport, en utilisant dans le calcul des théories d'équilibre plus modernes. Cela a permis d'obtenir l'autodiffusion [98] et la conductivité d'électrolytes dissociés [99] et associés [100, 101]. Le cas de phénomènes non-stationnaires comme l'acoustophorèse [102] a aussi été étudié. L'utilisation des fonctions de corrélation MSA amène des formules analytiques qui se sont révélées être en excellent accord, à la fois avec les simulations de dynamique brownienne [39] et avec les expériences, jusqu'à des concentrations molaires.

Pour la conductivité, l'équation de Fuoss-Onsager à résoudre est de la forme

$$\Delta h'_{ij} - \kappa_q^2 h'_{ij} = \frac{Z_j e D_j^0 - Z_i e D_i^0}{k_B T (D_i^0 + D_j^0)} \mathbf{E} \cdot \mathbf{grad} h'_{ij} \quad (2.123)$$

où

$$\kappa_q^2 = 4\pi L_B \frac{C_i e^2 Z_i^2 D_i^0 + C_j e^2 Z_j^2 D_j^0}{D_i^0 + D_j^0}. \quad (2.124)$$

La conductivité équivalente $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ s'obtient grâce à

$$\lambda_i = \lambda_i^0 (1 + \delta_{\text{hyd}})(1 + \delta_{\text{relax}}). \quad (2.125)$$

Explicitons cette formule en rayon moyen, c'est à dire quand les deux ions de l'électrolyte ont le même diamètre σ . Le terme de relaxation δ_{relax} , obtenu par l'équation de Fuoss-Onsager vaut ainsi

$$\delta_{\text{relax}} = -\frac{\kappa_q^2 L_B |Z_i Z_j|}{6\sigma(1 + \Gamma\sigma)^2} \times \frac{(1 - e^{-2\kappa_q\sigma})}{\kappa_q^2 + 2\Gamma\kappa_q + 2\Gamma^2(1 - e^{-\kappa_q\sigma})} \quad (2.126)$$

tandis que le terme d'interactions hydrodynamiques s'écrit

$$\delta_{\text{hyd}} = -\frac{k_B T}{3\pi\eta D_i^0} \frac{\Gamma}{1 + \Gamma\sigma}. \quad (2.127)$$

Dans la limite $\sigma \rightarrow 0$ on retrouve la loi limite d'Onsager.

Autres approches

D'autres méthodes de calcul des coefficients de transport ont été proposées. Les théories du transport d'Altenberger et Friedman [24, 103, 104] se basent sur l'équation de Smoluchowski. Ils ont calculé les coefficients de transport avec plusieurs types de potentiels d'interactions, mais la méthode qui utilisait HNC pour l'équilibre restait numérique.

D'autres traitements basés sur l'équation de Fokker-Planck [105] ont aussi permis d'améliorer ces lois limites. Enfin, les théories de couplage de modes [106, 107] proposent une approche réellement microscopique. Malheureusement, celles-ci n'étaient pas cohérentes avec les lois limites d'Onsager. Une partie de notre travail a donc consisté à proposer une théorie de couplage de modes qui le soit.

La plupart de ces alternatives sont basées sur des équations du mouvement brownien. Celles-ci constituent le cadre rigoureux des équations de Fuoss-Onsager et nous allons maintenant les examiner.

2.3.3 Dynamique des ions par les théories du mouvement brownien

Nous avons déjà signalé dans l'introduction que les propriétés dynamiques des solutions sont décrites par les théories du mouvement brownien dès lors que l'on envisage le solvant comme un milieu continu. Deux approches sont possibles, selon l'échelle de temps à laquelle on regarde le phénomène. On distinguera ainsi les « niveaux » Fokker-Planck et Smoluchowski.

Niveaux de descriptions

Niveau Fokker-Planck

Dans le cadre du modèle de solvant continu, la dynamique des particules browniennes peut être décrite dans *l'espace des phases du soluté*, par deux équations équivalentes :

- soit par l'équation de Fokker-Planck, qui décrit l'évolution temporelle de la densité de probabilité, dans l'espace des phases du soluté [108] (c'est l'analogue de celle de Liouville au niveau microscopique),

- soit par l'équation de Langevin qui est l'équation du mouvement dans l'espace des phases du soluté (c'est l'analogue de celle de Newton (ou des relations d'Hamilton)).

Les simulations numériques dans le modèle du solvant continu s'appellent dynamique brownienne. Nous appellerons *dynamique de Langevin* la simulation numérique fondée sur l'intégration de l'équation de Langevin dans l'espace des phases du soluté [109]. Il s'agit donc de l'équivalent de la dynamique moléculaire qui intègre numériquement l'équation de Newton pour les simulations en solvant discret. Le problème de la dynamique de Langevin vient du fait qu'elle ne peut pas intégrer facilement les interactions hydrodynamiques, qui sont pourtant fondamentales pour décrire la dynamique des solutions ioniques. De même, le pas d'intégration étant assez court, on a du mal à atteindre des trajectoires très longues (bien supérieures au temps de Debye), ce qui est pourtant nécessaire pour un calcul précis des coefficients de transport.

Niveau Smoluchowski

Une autre approche est possible pour décrire la dynamique des ions en solution, dans le cas où l'on étudie le système sur des durées supérieures au *temps inertiel* des ions, c'est à dire au temps de relaxation de leur vitesse, qui vaut

$$\tau_{\text{vit}} = D_{\text{ion}} M_{\text{ion}} / k_B T, \quad (2.128)$$

où D_{ion} est le coefficient de diffusion de l'ion et M_{ion} est sa masse. En général, pour des petits ions, tel que l'ion chlorure, τ_{vit} est typiquement de l'ordre de 10^{-13} s. On peut alors considérer que les vitesses relaxent instantanément et atteignent leur *valeur stationnaire*, pour laquelle la force de frottement hydrodynamique équilibre la force appliquée. Le mouvement des solutés peut alors être décrit dans l'espace des configurations,

- soit par une équation de type Fokker-Planck, appelée dans ce cas *équation de Smoluchowski*, qui décrit l'évolution temporelle de la densité de probabilité dans l'espace des configurations,
- soit par une équation de type Langevin dans l'espace des configurations, c'est à dire une équation différentielle stochastique pour les *positions* des particules seulement. Cet algorithme de résolution, analogue à l'équation de Newton ou de Langevin a été obtenu la première fois par Ermak [110].

La description de la solution au niveau Smoluchowski est souvent appelée approche *mésoscopique*. Elle est particulièrement utilisée pour l'étude des suspensions colloïdales, des solutions de polyélectrolytes et de polymères.

Nous appellerons simplement *dynamique brownienne* la simulation numérique au niveau Smoluchowski, bien que cela puisse aussi englober les simulations de dynamique de Langevin. Le vocabulaire utilisé ici est en fait assez arbitraire. Ainsi l'équation de Smoluchowski est une équation de Fokker-Planck et l'algorithme d'Ermak est une équation de Langevin, si on utilise la terminologie des théories des processus stochastiques [108].

Le tableau 2.7 résume les différents niveaux de description possibles d'une solution, et les méthodes de simulation qui leur correspondent.

Solvant DISCRET (traitement classique)	Solvant CONTINU (McMillan-Mayer)	
Niveau microscopique $\{\mathbf{r}_{\text{solvant}}, \mathbf{p}_{\text{solvant}}, \mathbf{r}_{\text{soluté}}, \mathbf{p}_{\text{soluté}}\}$ Eq. de Liouville Eq. de Newton (traj.) Dynamique moléculaire	Niveau Fokker-Planck $\{\mathbf{r}_{\text{soluté}}, \mathbf{p}_{\text{soluté}}\}$ Eq. de Fokker-Planck Eq. de Langevin (traj.) Dynamique de Langevin	Niveau Smoluchowski $t > \tau_{\text{vit}}$ $\{\mathbf{r}_{\text{soluté}}\}$ Eq. de Smoluchowski Algo. d'Ermak (traj.) Dynamique brownienne

FIG. 2.7 – Niveaux de description possibles d'une solution.

Obtention des équations du mouvement brownien

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'obtention des équations du mouvement brownien, dans l'espace de phases du soluté, à partir de l'équation de Liouville. Par exemple, Murphy et Aguirre [111] ont montré que l'équation de Liouville se ramène à l'équation de Fokker-Planck qui contient les interactions hydrodynamiques entre les solutés, par l'intermédiaire du tenseur de friction. D'autres auteurs [112] se sont servi de l'équation de Liouville pour obtenir celle de Langevin. L'équivalence entre les équations de Langevin et de Fokker-Planck se fait facilement grâce à la théorie des processus stochastiques [108] (par un développement de Kramers-Moyal).

Pour passer du niveau Liouville au niveau Fokker-Planck, on peut aussi utiliser une méthode d'opérateur-projection à la Mori qui projette la description microscopique du système sur les variables du soluté [113]. Ce formalisme a en fait une portée très générale dans la description du transport. Il constitue ainsi la base de la théorie microscopique du couplage de modes que nous utiliserons.

La réduction de l'équation de Fokker-Planck à celle de Smoluchowski a été proposée par Murphy et Aguirre [111] ou par Wilemski [114]. Ermak [110] a obtenu son algorithme à partir de l'équation de Langevin. L'équivalence entre cet algorithme et l'équation de Smoluchowski est un résultat direct de théorie des processus stochastiques strictement analogue au passage Fokker-Planck $\rightarrow$ Langevin.

En résumé, ces équations ont été rigoureusement démontrées si le soluté est très dilué, sans interactions hydrodynamiques, mais beaucoup plus mal si on veut les prendre en compte [113]. On rappelle que le critère fondamental pour appliquer ces théories porte sur la masse des solutés qui doit être bien plus grande que celle du solvant. Dans le cas des électrolytes, on ne peut le justifier qu'en considérant le phénomène de solvation comme

il en a plus longuement été discuté dans l'introduction.

Dynamique au niveau Smoluchowski

Équation de Smoluchowski

Soit $\mathcal{P}(\{\mathbf{r}_i\}, t)$ la densité de probabilité d'avoir la configuration $\{\mathbf{r}_i\}$ des positions des solutés à l'instant t . La relation de conservation de $\mathcal{P}$ s'écrit

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + \text{div } \mathcal{P} \mathbf{U} = 0 \quad (2.129)$$

avec

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{U}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{U}_N \end{pmatrix} \quad (2.130)$$

le vecteur à $3N$ composantes représentant les vitesses hydrodynamiques des N particules de soluté. La densité $\mathcal{P}(\{\mathbf{r}_i\}, t)$ pourra être obtenue si l'on se donne une expression pour $\mathbf{U}$ en fonction des forces appliquées sur les particules. L'équation de Smoluchowski est obtenue en faisant le choix [115, 116]

$$\mathbf{U} = \beta \overline{\mathbf{D}} \mathbf{F} \quad (2.131)$$

où $\overline{\mathbf{D}} = \overline{\mathbf{D}}(\{\mathbf{r}_i\}, t)$ est le tenseur de diffusion des particules de soluté qui exprime leurs interactions hydrodynamiques. On définit souvent le tenseur de mobilités $\overline{\mu} = \beta \overline{\mathbf{D}}$. $\overline{\mathbf{D}}$ est obtenu par divers modèles, l'« ansatz » le plus simple consiste à prendre le tenseur d'Oseen (à N particules). $\mathbf{F}$ est le vecteur correspondant aux forces sur les particules

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_{\text{int}} - \frac{1}{\beta} \mathbf{grad} \ln \mathcal{P} \quad (2.132)$$

avec $\mathbf{F}_{\text{ext}}$ la force extérieure appliquée sur les particules de soluté, qui est par exemple la force électrique dans le cas d'une expérience de conductivité et $\mathbf{F}_{\text{int}}$ la force subie par les particules moyennée sur les configurations du solvant. Les relations (2.129), (2.131) et (2.132) constituent l'équation de Smoluchowski pour un ensemble de points matériels. Si les solutés admettent des degrés de libertés internes de rotation, l'équation s'écrit en fait pratiquement de la même façon.

Les forces internes et externes appliquées sur les particules sont supposées conservatives. Aussi $\mathbf{F} = -\mathbf{grad} \phi - \frac{1}{\beta} \mathbf{grad} \ln \mathcal{P}$. On remarque alors que la distribution canonique

$$\mathcal{P} = A e^{-\beta \phi} \quad (2.133)$$

est une solution stationnaire de l'équation de Smoluchowski. L'équilibre du système est donc simplement donné par la thermodynamique dans l'ensemble canonique. Il n'est pas influencé par les interactions hydrodynamiques représentées par $\overline{\mathbf{D}}$.

On peut préciser l'écriture de cette équation en détaillant la matrice de diffusion. $\bar{\mathbf{D}}$ est en fait constituée de N^2 sous matrices $\bar{\mathbf{D}}_{ij}$ 3×3 correspondant à l'action de la force de j sur le mouvement de i transmise par l'écoulement hydrodynamique. Pour avoir la forme exacte de $\bar{\mathbf{D}}$, il faudrait résoudre exactement l'équation de Stokes pour le système des N particules ; il est ainsi techniquement extrêmement difficile de satisfaire toutes les conditions aux limites. Nous prendrons l'approximation suivante, valable si les particules sont suffisamment diluées :

$$\bar{\mathbf{D}}_{ij}^0 = \delta_{ij} D_i^0 \bar{\mathbb{I}} + k_B T \bar{\mathbf{T}}_{ij} \quad (2.134)$$

où D_i^0 est le coefficient d'autodiffusion de i à dilution infinie et $\bar{\mathbf{T}}_{ij}$ est le tenseur d'interactions hydrodynamiques de j sur i . On peut prendre par exemple le tenseur d'Oseen

$$\bar{\mathbf{T}}_{ij} = \frac{1}{8\pi\eta r_{ij}} \left(\bar{\mathbb{I}} + \frac{\mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \quad (2.135)$$

ou le tenseur de Rotne-Prager [94]. L'expression (2.134) contient en quelque sorte les termes à 1 et 2 corps d'un développement des interactions hydrodynamiques qui peut être calculé à des ordres plus élevés. Ainsi Mazur et Van Saarloos [117] ont pris en compte des interactions à trois et quatre corps. Si les particules se rapprochent, le calcul hydrodynamique exact devient beaucoup plus compliqué et admet toujours une part de résolution numérique [118]. De toute façon, il n'apparaît pas légitime de l'appliquer dans nos solutions d'électrolytes.

On peut préciser le cas où l'on enlève les interactions hydrodynamiques. Cela revient à prendre une matrice de diffusion purement diagonale

$$\bar{\mathbf{D}}_{ij} = \delta_{ij} D_i^0 \bar{\mathbb{I}}. \quad (2.136)$$

Algorithme d'Ermak

Prenons l'équation de Smoluchowski dans un cas très simple, celui d'une particule subissant l'action d'une force extérieure F_0 dans un mouvement à une dimension x . L'équation de Smoluchowski devient alors une équation de sédimentation

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + \beta D F_0 \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial x^2} = 0. \quad (2.137)$$

Si l'on considère une particule exactement située en $x = 0$ à l'instant initial $t = 0$, la fonction de distribution solution de cette équation sera au début une distribution de Dirac

$$\mathcal{P}(x, t = 0) = \delta(x) \quad (2.138)$$

mais ne le sera plus aux instants suivant :

$$\mathcal{P}(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \exp \left(-\frac{(x - \beta D F_0 t)^2}{4 D t} \right). \quad (2.139)$$

En quelque sorte, le terme de diffusion fait éclater la particule : si on est sûr de sa position à $t = 0$, on ne l'est plus à t . Il n'est donc plus possible de parler de trajectoire. L'équation de

Smoluchowski est ainsi *stochastique* ; le mouvement des particules est un processus aléatoire [108] décrit par une équation de type Langevin.

Celle-ci a été obtenue originellement par Ermak [110] à partir de l'équation de Liouville en regardant sur des échelles de temps bien plus grandes que celles du soluté. La théorie des processus stochastiques permet de retrouver cet algorithme d'Ermak de façon plus rigoureuse directement à partir de l'équation de Smoluchowski.

Pour cela, il faut réécrire l'équation de Smoluchowski sous la forme d'une équation de type Fokker-Planck. En notant q_i les différentes coordonnées des particules (désormais i prend $3N$ valeurs), des calculs directs permettent d'écrire l'équation de Smoluchowski sous la forme

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i} a_i \mathcal{P} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial q_j} b_{ij} \mathcal{P} = 0 \quad (2.140)$$

qui n'est rien d'autre que la définition d'une équation de type Fokker-Planck. Dans notre cas

$$\begin{cases} a_i = \sum_j \left(\beta D_{ij} F_j + \frac{\partial D_{ij}}{\partial q_j} \right) \\ b_{ij} = 2D_{ij} \end{cases} \quad (2.141)$$

Pour que (2.140) soit exactement une équation de type Fokker-Planck, il faut en fait aussi que la matrice $\overline{\mathbf{D}}$ soit symétrique définie positive. Cette propriété est physiquement toujours vérifiée pour nos solutions, car elle traduit le fait que la dissipation de l'écoulement du solvant sur les particules est toujours positive. Par construction, le tenseur de Rotne-Prager vérifie cette propriété [94], mais ce n'est pas toujours le cas du tenseur d'Oseen.

En utilisant un développement de Kramers-Moyal [108], on montre qu'une équation de type Fokker-Planck est équivalente à tout un ensemble d'équations de type Langevin paramétrées par α ($0 \leq \alpha \leq 1$) qui sont dans notre cas

$$\frac{dq_i}{dt} = \sum_j \left(\beta D_{ij} F_j + (1 - \alpha) \frac{\partial D_{ij}}{\partial q_j} \right) + \sum_j \sqrt{2\overline{\mathbf{D}}_{ij}} \eta_j(t) \quad (2.142)$$

avec

- η_j des bruits blancs gaussiens
- une règle de lecture α pour (2.142).

Cette règle de lecture vient du fait que l'équation (2.142) est mathématiquement mal définie. En effet, si on essaye de calculer explicitement q_i par intégration entre t et $t + \Delta t$ plusieurs résultats sont possibles. On ne sait en effet pas quand on doit calculer le terme de bruits blancs gaussiens. Doit-on le faire en t (dans ce cas $\alpha = 0$) ? ou en $t + \Delta t$ (dans ce cas $\alpha = 1$) ? ou au milieu (dans ce cas $0 < \alpha < 1$) ? Tous les choix de α sont en fait possibles. Si on enlève le terme en α dans (2.142), ce que l'on fait le plus souvent, chaque choix correspond à une équation de type Fokker-Planck différente. Dans nos calculs de dynamique brownienne, nous prendrons le choix d'Itô $\alpha = 0$ pour garder un algorithme explicite. Dans ce cas (2.142) se ramène à l'algorithme d'Ermak. On pourrait faire le choix de Stratonovitch $\alpha = 1/2$, ou encore $\alpha = 1$ ce qui enlèverait le terme en $\frac{\partial D_{ij}}{\partial q_j}$ dans l'équation

(2.142)²². Il convient donc de se rappeler que l'utilisation de celle-ci est dangereuse. Les lois du calcul différentiel ne sont en principe pas applicables pour une équation de type Langevin²³.

Théorie de la réponse linéaire au niveau Smoluchowski

Felderhof et Jones ont élaboré une théorie de la réponse linéaire pour l'équation de Smoluchowski strictement analogue à celle de Kubo [115]. Elle permet d'en déduire les formules à la Kubo des différents coefficients de transport. On obtient pour le coefficient d'autodiffusion [39]

$$D_i^s = \frac{1}{3} \left[\text{tr} \langle \overline{\mathbf{D}}_{ii} \rangle - \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{U}_i(t) \cdot \mathbf{U}_i(0) \rangle dt \right] \quad (2.143)$$

et pour la conductivité spécifique σ

$$\sigma = \frac{1}{3k_B T V} \left[\left\langle \sum_i \sum_j Z_i Z_j e^2 \text{tr} \overline{\mathbf{D}}_{ij} \right\rangle - \int_0^{+\infty} \left\langle \sum_i Z_i e \mathbf{U}_i(t) \cdot \sum_j Z_j e \mathbf{U}_j(0) \right\rangle dt \right]. \quad (2.144)$$

Dans ces deux formules, le premier terme correspond aux interactions hydrodynamiques, alors que le second rend compte de la relaxation (éventuellement couplée à l'hydrodynamique).

Cette théorie ne prend pas en compte explicitement la notion de référentiel. Les formules précédentes sont acceptables car les grandeurs associées n'en dépendent pas, mais pour la diffusion mutuelle il nous faudra généraliser la théorie de la réponse linéaire au niveau Smoluchowski pour en tenir compte. Il s'agira de résoudre un problème fondamental très général. Nous devons déterminer quel est exactement le référentiel utilisé dans l'équation de Smoluchowski, afin de pouvoir comparer nos calculs aux expériences de façon cohérente.

Fuoss-Onsager retrouvé

Ebeling [116] a montré que l'approche semi phénoménologique de Fuoss-Onsager découlait en fait directement de l'équation de Smoluchowski. Il est en effet possible de déduire de celle-ci toute une hiérarchie d'équations analogue à la hiérarchie BBGKY dans le cas de l'équation de Liouville. On peut ainsi obtenir une équation décrivant l'évolution de la fonction de distribution à n corps f^n en termes des fonctions de distribution d'ordre supérieur f^{n+1} , f^{n+2} ...

Le cas de la deuxième étape de cette hiérarchie est particulièrement intéressant [119]. En découplant les corrélations à trois et quatre corps par des formules du type

$$f_{ijk}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{f_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) f_{jk}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{C_k(\mathbf{r}_3)} \quad (2.145)$$

²²Ce terme ne nous gêne en fait pas car il est nul dans le cas d'un fluide incompressible.

²³Dans la première édition de [108], Van Kampen va même jusqu'à appeler l'équation de Langevin une « équation vide de sens » !

valables si la solution est suffisamment diluée, on peut retrouver l'équation de Fuoss-Onsager. Nous allons utiliser cette hiérarchie d'équations pour calculer le coefficient de diffusion mutuelle.

Chapitre 3

Diffusion mutuelle d'électrolytes dissociés

Sommaire

3.1	Introduction	69
3.2	Théorie brownienne des électrolytes	73
3.3	Référentiel théorique et référentiel expérimental	78
3.4	Calcul du coefficient de diffusion mutuelle	82
3.5	Expressions analytiques des grandeurs obtenues par MSA . .	86
3.6	Résultats et discussion	90
3.7	Conclusion	96
3.8	Appendice : correction électrophorétique du second ordre . .	96

Nous proposons dans ce chapitre une théorie de la diffusion mutuelle pour des électrolytes dissociés, symétriques ou dissymétriques. La combinaison de l'équation de Smoluchowski pour les propriétés dynamiques et de la théorie MSA pour l'équilibre permet d'obtenir des formules analytiques simples. Le but principal est d'obtenir une théorie valable jusqu'à des concentrations importantes ($1-2 \text{ mol L}^{-1}$) en tenant compte explicitement des problèmes de référentiel. Nous nous sommes intéressés aussi à l'autocohérence du modèle primitif en cherchant à savoir si ce modèle de sphères dures chargées pouvait décrire simultanément les différentes propriétés dynamiques et d'équilibre du système.

3.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà rappelé, la diffusion mutuelle d'un électrolyte est, à la différence de l'autodiffusion, une diffusion *collective* de tous les ions. En effet, l'ion le plus mobile, qui a tendance à diffuser plus rapidement que l'autre ne peut le faire réellement, car il créerait ainsi une séparation de charge macroscopique qui n'apparaît pas expérimentalement. Le champ électrique microscopique le ralentit, tout en accélérant l'ion le plus lent. Le

mouvement général de tous les ions, dans un gradient de concentration de l'électrolyte est donc contrôlé par l'électroneutralité, ce qui donne un seul coefficient de diffusion, appelé coefficient de diffusion mutuelle (ou collective, ou chimique) de l'électrolyte et qui sera noté D_m .

Comparée aux autres coefficients de transport, dont le traitement a été considérablement amélioré depuis Onsager [93], la diffusion mutuelle a été beaucoup moins étudiée, pour des raisons à la fois théoriques et expérimentales.

3.1.1 Théories microscopiques et phénoménologiques de la diffusion

A dilution infinie, le coefficient de diffusion mutuelle est donné par la formule de Nernst-Hartley [7, 120]

$$D_m^{NH} = \frac{Z_2 D_2^0 D_1^0 - Z_1 D_1^0 D_2^0}{Z_2 D_2^0 - Z_1 D_1^0} \quad (3.1)$$

avec $Z_i e$ et D_i^0 la charge et le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de l'ion i . Dans ce cas, D_m est en quelque sorte la moyenne des coefficients d'autodiffusion des deux ions pondérée par leur conductivité respective.

Pour des concentrations faibles, l'expression microscopique la plus utilisée reste celle de Fuoss et Onsager [7, 121] :

$$D_m = (D_m^{NH} + \Delta_1 + \Delta_2) \left(1 + C \frac{d \ln y}{dC} \right) \quad (3.2)$$

avec y et C respectivement le coefficient d'activité et la concentration de l'électrolyte. Δ_1 est un terme représentant l'effet électrophorétique. Son calcul est basé sur la fonction de corrélation de paires de Debye-Hückel. Malheureusement, pour des électrolytes symétriques ce terme du premier ordre est petit de telle sorte qu'un terme du second ordre Δ_2 doit être ajouté. On constate que cette expression comporte seulement des termes d'activité et d'interactions hydrodynamiques. Même si le relaxation n'est pas prise en compte, ce n'est pas un facteur limitant ; elle n'a pas d'effet sur la loi limite et on peut montrer qu'elle reste négligeable à plus haute concentration [122].

Plusieurs méthodes ont été proposées pour améliorer cette expression. La plus simple est de modifier le terme d'activité [120]. Mais cela ne suffit pas en pratique, puisque le résultat obtenu donne des valeurs beaucoup trop grandes pour D_m . Le problème vient surtout des interactions hydrodynamiques qui sont mal modélisées par l'approximation de Debye-Hückel. Stokes [7] a essayé de pousser le développement en Δ_n plus loin, mais cela n'améliore en rien le résultat. La série obtenue ne converge d'ailleurs pas, ceci étant dû au fait que la procédure n'est pas autocohérente. Pikal [123] a essayé de résoudre cela en utilisant une équation de Poisson Boltzmann non-linéarisée. Si la procédure est intéressante car elle prend en compte une éventuelle formation de paires, il n'en demeure pas moins que le résultat s'écarte encore plus des valeurs expérimentales [124].

A cause de ces difficultés, ces tentatives n'ont pas permis d'obtenir une expression microscopique de D_m valable pour des solutions concentrées. Dans de tels domaines, la modélisation des expériences doit se baser sur des théories semi-empiriques initiées par Hartley et Crank [7, 125]. On utilise alors les coefficients d'activité expérimentaux. Le terme de mobilité, correspondant à l'effet électrophorétique, est pris proportionnel à la viscosité de la solution (qui doit être aussi mesurée). La comparaison aux expériences ne peut alors se faire qu'en utilisant un certain nombre de paramètres ajustables représentant intuitivement l'idée du changement de référentiel et l'hydratation. Ces théories phénoménologiques, si elles demeurent utiles pour obtenir des expressions valables pour des concentrations élevées restent néanmoins d'un intérêt limité. Les paramètres du modèle ne donnent pas directement d'image microscopique de la solution, et doivent en permanence être ajustés. De plus, l'étude rend nécessaire de connaître à la fois la viscosité et le coefficient d'activité de l'électrolyte ; la réalisation pratique est ainsi longue et délicate. En quelque sorte ces approches sont l'équivalent dynamique de la méthode de Pitzer [6] qui donne un ajustement des différentes propriétés d'équilibre.

La théorie microscopique la plus récente a été proposée par Bernard, Cartailier et Turq [126]. Une approche semi-phénoménologique a permis d'obtenir, en utilisant MSA, une expression du coefficient de diffusion mutuelle valable jusqu'à environ 1 mol L^{-1} . Cette analyse n'était pourtant pas parfaitement satisfaisante : l'électrolyte était décrit par un diamètre moyen qui ne redonnait pas les autres grandeurs dynamiques ou d'équilibre. Le lien avec les expériences n'était pas non plus clairement établi puisque le référentiel n'était pas explicité.

Nous avons utilisé cette étude comme point de départ de notre théorie de la diffusion mutuelle. Pour que celle-ci soit pleinement satisfaisante, nous nous sommes attachés à déduire les équations de départ directement de l'équation de Smoluchowski. Nous avons aussi explicitement considéré la notion de référentiel qui doit être prise en compte pour étudier les solutions concentrées. Enfin, nous voulions obtenir une théorie autocohérente du transport au niveau Smoluchowski-MSA, c'est à dire une théorie qui soit capable de décrire les différentes grandeurs de transport et d'équilibre simultanément. Nous verrons que ceci n'est possible qu'en distinguant les tailles des ions de l'électrolyte.

3.1.2 Aspects expérimentaux

Les mesures expérimentales du coefficient de diffusion mutuelle sont difficiles et assez longues, malgré de nombreux progrès réalisés ces dernières années. En pratique, les méthodes se divisent en deux catégories, celles où le processus de diffusion est le principal et la méthode du tube de Taylor qui regarde l'influence de la diffusion sur un écoulement de Poiseuille.

Les différentes méthodes conductimétriques, proposées par Harned dans les années 40 relèvent de la première catégorie. Le principe est simple [9, 7]. Le système est divisé en deux parties de concentrations différentes. Quand elles sont mises en contact, la diffusion mutuelle commence. Elle est suivie en mesurant la concentration de l'électrolyte en différents endroits (généralement deux) par des paires de petites électrodes conductimétriques.

La loi de Fick permet alors d'en déduire par ajustement D_m . Cette méthode a été améliorée par Lobo qui utilise comme cellule un capillaire ouvert [127].

La méthode interférométrique de Goüy [7] relève du même principe. La différence vient du fait que les concentrations sont suivies en regardant les franges d'interférences obtenues en faisant passer de la lumière à travers le tube. Le procédé est basé sur la dépendance de l'indice de réfraction de la solution avec la concentration. Dès 1880 Goüy avait obtenu de telles interférences, l'interprétation du phénomène pour l'obtention pratique de D_m ayant été proposée par plusieurs auteurs dont Gosting et Onsager [128].

Ces méthodes sont difficiles à mettre en œuvre. Il est nécessaire de thermostatier le dispositif et d'éviter toute vibration. Chaque mesure prend en outre plusieurs jours.

La méthode du tube de Taylor [120] est peut être plus pratique. Elle consiste à faire passer le solvant dans un capillaire, en créant un écoulement de Poiseuille. On injecte à un instant donné une petite quantité de solution. Celle-ci va suivre l'écoulement tout en diffusant. En regardant l'évolution de la dispersion du soluté (soit en utilisant un composé coloré, soit par réfractométrie), on en déduit le profil, ce qui permet d'obtenir D_m . Cette méthode, globalement plus rapide que les précédentes a permis depuis une dizaine d'années au groupe de Leaist de mesurer les coefficients de diffusion d'un certain nombre de systèmes assez rapidement [129, 130].

Les mesures du coefficient de diffusion mutuelle restent néanmoins longues et difficiles. Pour l'anecdote, on peut citer les mesures de Stokes sur $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de 1959, qui ont fait référence pendant longtemps, malgré leur peu de cohérence [7]. Les difficultés pratiques des mesures ont fait qu'elles n'ont été vérifiées qu'en 1992 par Leaist [131]. Il s'est alors avéré qu'elles étaient presque justes... les premiers auteurs ayant en fait donné *l'inverse* de D_m .

Perspectives

Tout ceci confirme l'intérêt d'une théorie moderne, réellement microscopique de la diffusion mutuelle. Étant données les difficultés des précédentes tentatives, nous pensons qu'on ne peut traiter correctement ce coefficient de transport qu'en tenant compte explicitement de la répulsion des ions due à leur *taille*. En effet, pour des solutions concentrées, c'est ce paramètre qui explique l'augmentation de l'activité. Pour que la théorie soit cohérente, il faut donc que le traitement des interactions hydrodynamiques les prenne aussi en compte. D'où l'intérêt d'utiliser MSA.

Nous commencerons par établir les équations de départ de notre théorie à partir de l'équation de Smoluchowski. Ensuite, nous clarifierons le problème de référentiel. On montrera en effet que les calculs sont effectués dans le référentiel du solvant. Pour comparer avec les expériences, un facteur de correction devra donc être calculé. Le calcul du coefficient de diffusion mutuelle sera ensuite effectué. On montrera en particulier que l'effet de relaxation est négligeable, même pour des solutions concentrées. Les expressions pratiques obtenues à l'aide de la théorie MSA seront ensuite données. On décrira aussi une théorie de la conductivité légèrement modifiée [99] pour la rendre cohérente avec celle de la diffusion mutuelle.

La comparaison avec les valeurs expérimentales sera donnée dans la dernière partie.

Notre théorie est basée sur le modèle primitif, qui décrit les électrolytes comme un mélange de sphères dures chargées. Nous essayerons de savoir dans quel domaine de concentrations celui-ci est autocohérent, c'est à dire de quelle façon il est possible de prédire les différentes propriétés de transport (diffusion mutuelle et conductivité) et d'équilibre (coefficient osmotique) *simultanément*, avec les mêmes paramètres. Ce test du modèle primitif, résolu au niveau Smoluchowski-MSA sera d'autant plus important que notre théorie ne considère qu'un seul paramètre légèrement ajustable (qui est la taille du cation).

3.2 Théorie brownienne des électrolytes

3.2.1 Équations de départ

Équations de continuité

Nous allons donner ici les équations de départ de notre calcul [126], leur justification à partir de l'équation de Smoluchowski étant proposée dans le paragraphe suivant. Pour chaque espèce d'ion i l'équation de conservation s'écrit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i = 0 \quad (3.3)$$

où C_i est la concentration de la $i^{\text{ème}}$ espèce, et $\mathbf{J}_i$ son vecteur densité de flux. $\mathbf{J}_i$ s'écrit

$$\mathbf{J}_i = C_i \sum_k (\omega_i^0 \delta_{ik} + \Omega_{ik}) \mathbf{F}_k \quad (3.4)$$

$\omega_i^0 = D_i^0/k_B T$ est la mobilité de i à dilution infinie. Le dernier terme de (3.4) en Ω_{ik} correspond aux interactions hydrodynamiques s'exerçant sur les particules de type i provoquées par les ions k . La force sera donnée par

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\text{ext}} - k_B T \mathbf{grad} \ln C_i + \mathbf{F}_i^{\text{int}} \quad (3.5)$$

où

$$\mathbf{F}_i^{\text{int}} = \mathbf{F}_i^{\text{rel}} - \mathbf{grad} \mu_i^{\text{exc}} + Z_i e \mathbf{E}^{\text{int}} \quad \text{avec} \quad \mathbf{grad} \mu_i^{\text{exc}} = k_B T \sum_j \frac{\partial \mu_i^{\text{exc}}}{\partial C_j} \mathbf{grad} C_j \quad (3.6)$$

μ_i^{exc} étant le potentiel chimique d'excès.

Dans le cas de la conductivité, $\mathbf{F}_i$ se réduit généralement à la force externe $\mathbf{F}_i^{\text{ext}} = Z_i e \mathbf{E}^{\text{ext}}$ et à la force de relaxation $\mathbf{F}_i^{\text{rel}}$ qui agit sur les particules i . $\mathbf{E}^{\text{ext}}$ est ici le champ créé par l'extérieur.

La force de relaxation qui représente la déformation de l'atmosphère ionique s'écrit [119]

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{\text{rel}}(\mathbf{r}_1) &= - \sum_j C_j \int \mathbf{grad}_1 V_{ij}(r_1, r_2) g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ &= - \sum_j C_j \int \mathbf{grad}_1 V_{ij}(r_1, r_2) h_{ij}^1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dans la limite hydrodynamique, les forces $\mathbf{F}_i^{\text{ext}}$ varient lentement par rapport aux distances des corrélations moléculaires. La théorie de Fuoss-Onsager peut alors être appliquée pour calculer h'_{ij} . Dans le régime de la réponse linéaire, pour un électrolyte binaire, l'équation de Fuoss-Onsager (2.116) s'écrit en régime stationnaire

$$\Delta h'_{ij} - \kappa_q^2 h'_{ij} = \frac{\omega_i^0 \mathbf{F}_i^{\text{ext}} - \omega_j^0 \mathbf{F}_j^{\text{ext}}}{k_B T (\omega_i^0 + \omega_j^0)} \cdot \text{grad} g_{ij}^0 \quad (3.8)$$

où κ_q^2 est donné par

$$\kappa_q^2 = 4\pi L_B \frac{C_1 e^2 Z_1^2 \omega_1^0 + C_2 e^2 Z_2^2 \omega_2^0}{\omega_1^0 + \omega_2^0}. \quad (3.9)$$

Notons que le terme $\omega_i^0 \mathbf{F}_i - \omega_j^0 \mathbf{F}_j$ qui apparaît dans (3.8) est proportionnel à la différence de densité de courant $\mathbf{J}_i - \mathbf{J}_j$ si les termes d'interactions hydrodynamiques Ω_{ik} sont négligés dans l'équation (3.4).

Les équations (3.7) et (3.8) ont été résolues dans le cas de la conductivité par Bernard [99] en utilisant la théorie MSA ou HNC pour la fonction de distribution d'équilibre g_{ij}^0 . Dans ce cas, le dernier terme de (3.6) est négligeable car la solution est homogène.

Méthode de résolution dans le cas de la diffusion mutuelle

Dans le cas de la diffusion mutuelle, ces derniers termes doivent être pris en compte car la solution est inhomogène et il n'y a pas de forces extérieures.

La difficulté du calcul vient du fait que le champ électrique interne $\mathbf{E}^{\text{int}}$ n'est pas à priori connu. Il y a deux façons de le définir.

- On peut tout d'abord utiliser les équations de Maxwell et en particulier l'équation de Poisson. $\mathbf{E}^{\text{int}}$ vérifie ainsi

$$\text{div } \mathbf{E}^{\text{int}} = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_j C_j Z_j \quad (3.10)$$

qui peut se réécrire en utilisant $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$.

- Il est possible aussi d'utiliser explicitement le fait qu'au delà du temps de Debye, le champ électrique est tel que l'électroneutralité locale est valable à tout instant. On appelle alors $\mathbf{E}^{\text{int}}$ le champ d'Henderson qui est défini par la condition d'électroneutralité dynamique locale

$$\sum_i Z_i \mathbf{J}_i = 0. \quad (3.11)$$

On remarque que quand les interactions hydrodynamiques Ω_{ik} sont négligées dans (3.4), cette dernière condition impose qu'il n'y a pas de relaxation. En fait cette idée ne permet pas de déduire que le coefficient de diffusion mutuelle ne dépend pas de la relaxation, car l'effet électrophorétique est loin d'être négligeable.

Ces deux méthodes sont équivalentes et donnent le même résultat pour D_m . En particulier, à dilution infinie, elles permettent d'obtenir la formule de Nernst-Hartley. La différence

vient simplement du fait que le champ d'Henderson supprime la relaxation électrostatique de Debye [74]. Il y a donc un mode de moins. Nous utiliserons pour nos calculs le champ de Poisson qui peut conduire à des calculs plus compliqués mais qui est à même de calculer tous les modes du système.

3.2.2 Lien avec l'équation de Smoluchowski

Nous avons obtenu les équations hydrodynamiques de la section précédente à partir de l'équation de Smoluchowski par un calcul que nous allons maintenant présenter. Le premier niveau de la hiérarchie d'équations proposée par Ebeling donne l'évolution des densités de particules à un corps n_i ($= C_i$). Dans le cas le plus général d'un système inhomogène, nous avons [116] :

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}_1, t)}{\partial t} + \text{div}_1 \mathbf{J}_i(\mathbf{r}_1, t) = 0 \quad \text{avec} \quad \mathbf{J}_i(\mathbf{r}_1, t) = n_i(\mathbf{r}_1, t) \mathbf{u}_i(\mathbf{r}_1, t) \quad (3.12)$$

où la vitesse $\mathbf{u}_i$ s'écrit

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{r}_1, t) = \mathbf{u}_i^s(\mathbf{r}_1, t) + \omega_i \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, t) + \sum_j \int \bar{\mathbf{T}}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{F}_j^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{n_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n_i(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_2. \quad (3.13)$$

Le premier terme de la partie de droite représente une éventuelle vitesse du solvant imposée par l'extérieur. Le deuxième modélise l'effet direct de la force sur i et le troisième donne l'influence des interactions hydrodynamiques si elles sont décrites par le tenseur $\bar{\mathbf{T}}_{ij}$. Celui-ci sera pour nous celui d'Oseen, même si le tenseur de Rotne-Prager [94, 132] donne en fait exactement les mêmes résultats. $\mathbf{F}_i$ est la force moyenne s'exerçant sur une particule de type i . $\mathbf{F}_j^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est la force moyenne sur une particule de type j en $\mathbf{r}_2$ quand une particule de type i est en $\mathbf{r}_1$. $n_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est la densité de probabilité à deux particules correspondant à la probabilité de trouver une particule j en $\mathbf{r}_2$ quand une de type i est en $\mathbf{r}_1$. La force $\mathbf{F}_i$ est donnée par

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1) = \mathbf{F}_i^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1) - k_B T \mathbf{grad}_1 \ln n_i(\mathbf{r}_1) + \mathbf{F}_i^{\text{int}}(\mathbf{r}_1) \quad (3.14)$$

où $\mathbf{F}_i^{\text{ext}}$ et $\mathbf{F}_i^{\text{int}}$ sont les deux forces agissant sur i , respectivement extérieure et intérieure.

$$n_i(\mathbf{r}_1) \mathbf{F}_i^{\text{int}}(\mathbf{r}_1) = - \sum_j \int \mathbf{grad}_1 V_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (3.15)$$

De la même façon, $\mathbf{F}_j^i$ est donné par

$$\mathbf{F}_j^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathbf{F}_j^{\text{ext}}(\mathbf{r}_2) - k_B T \mathbf{grad}_2 \ln n_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \mathbf{F}_{ji}^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.16)$$

avec la contribution interne

$$\mathbf{F}_{ji}^{\text{int}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = - \mathbf{grad}_2 V_{ji}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \sum_k \int \mathbf{grad}_1 V_{jk}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \frac{n_{ijk}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{n_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_3 \quad (3.17)$$

Ces équations constituent le premier niveau de la hiérarchie associée à l'équation de Smoluchowski qui relie n_i avec les distributions à deux ou trois particules n_{ij} et n_{ijk} . Le deuxième niveau de la hiérarchie permet de retrouver l'équation de Fuoss-Onsager.

Dans le prochain paragraphe, nous montrerons que la résolution de ce système est assez simple dans le cas de la conductivité et qu'elle se ramène naturellement aux calculs par l'équation de Fuoss-Onsager de Bernard [99]. Dans le cas de la diffusion mutuelle que nous traiterons ensuite, notre calcul, qui sera plus compliqué car le système est inhomogène, démontrera les équations de la section précédente, qui nous permettront ensuite de calculer D_m .

Résolution pour la conductivité

Dans ce cas, la force extérieure $\mathbf{F}_i$ est donnée par $Z_i e \mathbf{E}$ avec $\mathbf{E}$ le champ électrique appliqué. Falkenhagen et Ebeling [119] ont montré les premiers que l'équation de Smoluchowski se ramenait aux calculs basés sur l'équation de Fuoss-Onsager. Le formalisme que nous avons proposé au paragraphe précédent permet de retrouver cela. Dans ce cas, le système est homogène si bien que les fonctions à deux et trois particules peuvent être reliées par

$$\begin{aligned} n_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\simeq n_i(\mathbf{r}_1) n_j(\mathbf{r}_2) g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &\simeq \bar{n}_i \bar{n}_j g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (3.18)$$

où $\bar{n}_i$ est la valeur moyenne de n_i et

$$n_{ijk}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \simeq n_i(\mathbf{r}_1) n_j(\mathbf{r}_2) n_k(\mathbf{r}_3) g_{ijk}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (3.19)$$

$$\simeq \bar{n}_i \bar{n}_j \bar{n}_k g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) g_{jk}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (3.20)$$

avec g_{ij} et g_{ijk} respectivement les fonctions de répartition à deux et trois particules hors-équilibre.

Ces fonctions g_{ij} sont alors séparées en deux parties. La première, g_{ij}^0 , représente le terme d'équilibre. La seconde, h'_{ij} , est la partie de non-équilibre, supposée petite devant le terme d'équilibre puisque l'on se place dans le cadre de la réponse linéaire. En négligeant les interactions hydrodynamiques dans le calcul du terme de relaxation, l'équation de Fuoss-Onsager permet de calculer h'_{ij} . La force de relaxation est alors donnée par (3.15) :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{\text{rel}} &= \mathbf{F}_i^{\text{int}} = - \sum_j \bar{n}_j \int \mathbf{grad}_1 V_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ &= - \sum_j \bar{n}_j \int \mathbf{grad}_1 V_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) h'_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Cette dernière égalité vient du fait que la partie d'équilibre de g_{ij} donne à l'intégrale une contribution nulle. En utilisant (3.13) on peut alors calculer la vitesse de l'ion de type i

$$\mathbf{u}_i = \omega_a (\mathbf{F}_i^{\text{ext}} + \mathbf{F}_i^{\text{rel}}) + \sum_j \bar{n}_j \int \bar{\mathbf{T}}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{F}_j^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (3.22)$$

Ceci permet d'obtenir une théorie très satisfaisante de la conductivité [99]. En prenant pour les forces $\mathbf{F}_j^i$ leur partie à longue distance $\mathbf{F}_j$ et en remplaçant g_{ij} par sa valeur à l'équilibre g_{ab}^0 , nous retrouvons la loi limite d'Onsager.

Résolution pour la diffusion mutuelle

Dans ce cas, le système n'est pas homogène. On ne peut donc pas appliquer (3.20). Il faut utiliser une meilleure approximation. Si on utilise (3.18) pour définir les fonctions de distribution de paires g_{ij} , celles-ci ne dépendent plus seulement des positions relatives des deux particules $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. Elles dépendent aussi des positions absolues $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$. Considérons par exemple une cellule de diffusion fermée en bas et ouverte en haut. Les fonctions de distribution de paires dépendent de la position relative dans ce récipient. L'idée que nous utiliserons est de définir n_{ij} relativement à un point fixe O correspondant à un nouveau type de particules. Cela peut s'écrire

$$n_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \bar{n}_i \bar{n}_j g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{0}) \quad (3.23)$$

le troisième paramètre dans g_{ij} représentant la distance au troisième type de particules dont la concentration est supposée infiniment petite. Ce type de transformation a déjà été utilisé par Attard [133] dans un autre contexte. En généralisant la représentation de Meeron-Salpeter [134, 135] de g_{abO} en termes de fonctions de corrélations h_{ij} de non-équilibre on obtient

$$\frac{n_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n_i(\mathbf{r}_1) n_j(\mathbf{r}_2)} = g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(1 + \sum_k \int d\mathbf{r}_3 h_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h_{jk}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \delta n_k(\mathbf{r}_3) + \dots \right) \quad (3.24)$$

On utilise ici la notation $n_i(\mathbf{r}_1) = \bar{n}_i g_{iO}(\mathbf{r}_1, \mathbf{0})$ et $\delta n_k(\mathbf{r}_3) = \bar{n}_k h_{kO}(\mathbf{r}_3, \mathbf{0})$. En insérant cette expression dans celle de $\mathbf{F}_i^{\text{int}}$ de (3.15), et en suivant la méthode utilisée par Verlet [136] dans le cas de l'équilibre, nous obtenons au premier ordre en densités de fluctuations, l'équation de non-équilibre suivante :

$$\mathbf{F}_i^{\text{int}}(\mathbf{r}_1) = \mathbf{F}_i^{\text{rel}}(\mathbf{r}_1) + k_B T \sum_j \int \mathbf{grad}_1 \mathcal{C}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta n_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (3.25)$$

avec $\mathbf{F}_i^{\text{rel}}(\mathbf{r}_1)$ donné par (3.7) et

$$k_B T \mathbf{grad}_1 \mathcal{C}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\mathbf{grad}_1 V_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - h_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathbf{grad}_1 W_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.26)$$

où W_{ij} est le potentiel d'interaction moyen donné par le développement

$$\begin{aligned} \mathbf{grad}_1 W_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \mathbf{grad}_1 V_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &+ \sum_k \bar{n}_k \int \mathbf{grad}_1 V_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) g_{ik}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h_{kj}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3 + \dots \end{aligned} \quad (3.27)$$

En utilisant $W_{ij} = -k_B T \ln g_{ij}$ avec (3.26) nous obtenons

$$k_B T \mathbf{grad}_1 \mathcal{C}_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\mathbf{grad}_1 V_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + k_B T \nabla_1 h_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \mathbf{grad}_1 W_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.28)$$

qui est la dérivée de la relation HNC si $\mathcal{C}_{ij} \equiv c_{ij}$, la fonction de corrélation directe. Les fonctions de distribution à deux particules sont alors décomposées en deux parties, l'une d'équilibre g_{ij}^0 et l'autre de non-équilibre h'_{ij} comme pour la conductivité. En séparant alors la fonction c_{ij} de sa partie longue portée coulombienne $V_{ij}^{cb}/k_B T$, sa partie courte portée c_{ij}^{sd} , les forces s'écrivent

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{\text{int}}(\mathbf{r}_1) - \mathbf{F}_i^{\text{rel}}(\mathbf{r}_1) = & - \sum_j \int \mathbf{grad}_1 V_{ij}^{cb}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta n_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \\ & + k_B T \sum_j \int \mathbf{grad}_1 c_{ij}^{sd}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta n_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (3.29)$$

La divergence dans le premier terme de droite donne l'équation de Poisson. Ce terme peut être écrit sous la forme $Z_i e \mathbf{E}^{\text{int}}$. Le second terme s'exprime en fonction du potentiel chimique d'excès $-\mathbf{grad} \mu_i^{\text{ex}}$ à la limite thermodynamique, c'est à dire ici quand les fluctuations de concentration $\delta n_j(\mathbf{r}_2)/\bar{n}_j$ sont petites et varient lentement par rapport à l'échelle des corrélations moléculaires. En utilisant la relation entre $\partial \mu_i^{\text{ex}}/\partial n_j$ et la fonction de corrélation directe c_{ij} qui apparaît dans l'équation d'Ornstein-Zernike pour les solutions inhomogènes, nous obtenons ainsi

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{\text{int}}(\mathbf{r}_1) - \mathbf{F}_i^{\text{rel}}(\mathbf{r}_1) & \simeq Z_i e \mathbf{E}^{\text{int}} + k_B T \sum_j \int c_{ij}^{sd}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \mathbf{grad}_1 \delta n_j(\mathbf{r}_1) \\ & \simeq Z_i e \mathbf{E}^{\text{int}} - k_B T \sum_j \frac{\partial \mu_i^{\text{ex}}}{\partial n_j} \mathbf{grad}_1 \delta n_j(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Ceci constitue l'équation de base de notre théorie de la diffusion mutuelle. Nous avons donc démontré l'équation (3.6) donnée sans justification dans la section précédente, et posée de façon phénoménologique dans [74] et [126].

3.3 Référentiel théorique et référentiel expérimental

3.3.1 Référentiel utilisé au niveau Smoluchowski

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes guère souciés dans notre démonstration du problème du référentiel. Nous allons chercher à déterminer le référentiel dans lequel sont réalisés nos calculs.

L'étude thermodynamique de la diffusion d'électrolytes composés de $n + 1$ espèces différentes i , le solvant étant arbitrairement noté par $i = 0$, peut se faire dans plusieurs

référentiels qui ont déjà été explicités. Nous allons nous intéresser ici au référentiel des volumes partiels V , où aucun flux de volume n'a lieu, de telle sorte que

$$\sum_{i=0}^n V_i \mathbf{J}_i^V = \mathbf{0} \quad (3.31)$$

avec V_i le volume partiel du composé i . L'importance de ce référentiel vient du fait que les coefficients de diffusion mesurés peuvent être identifiés avec ceux de ce référentiel volumique. L'autre référentiel que nous considérerons sera celui du solvant où

$$\mathbf{J}_0^S = \mathbf{0}. \quad (3.32)$$

Nous allons montrer que le coefficient de diffusion mutuelle calculé par la méthode exposée dans la partie précédente peut être obtenu dans le *référentiel du solvant*, en raison du traitement des interactions hydrodynamiques.

Comme nous l'avons déjà vu, les interactions hydrodynamiques d'un ion i et d'un ion j situés à une distance $\mathbf{r}_{ji}$, dues à la transmission par l'intermédiaire du solvant de la force $\mathbf{F}_j$ subie par j , s'expriment par la relation

$$\Delta \mathbf{v}_{ij}(\mathbf{r}_{ji}) = \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_{ji}) \mathbf{F}_j. \quad (3.33)$$

$\Delta \mathbf{v}_{ij}$ est l'incrément de vitesse sur l'ion i à la distance $\mathbf{r}_{ji}$ du point $\mathbf{r}_j$ où est situé l'ion j . $\bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r})$ est le tenseur hydrodynamique. Par conséquent, la force transmise sur la particule i par l'effet électrophorétique amène un incrément de vitesse

$$\Delta \mathbf{v}_i^{\text{cell}} = \sum_{j=1}^n \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} C_j g_{ij}(r) \bar{\mathbf{T}} \mathbf{F}_j. \quad (3.34)$$

L'intégrale se fait sur toute la cellule utilisée lors de l'expérience. On est donc dans le référentiel expérimental. Si le système est d'extension infinie, cette intégrale diverge. En effet, en modélisant les interactions hydrodynamiques par le tenseur d'Oseen, qui est une approximation d'autant meilleure que r est grand, nous obtenons

$$\Delta \mathbf{v}_i^{\text{cell}} = \sum_{j=1}^n \int_0^\infty \frac{2}{3\eta} r g_{ij}(r) C_j \mathbf{F}_j dr \quad (3.35)$$

où η est la viscosité dynamique du solvant pur. Par conséquent, l'effet électrophorétique donne une contribution divergente à moins que les forces appliquées vérifient l'équation $\sum_{j=1}^n C_j \mathbf{F}_j = 0$. C'est le cas pour la conductivité en raison de la condition d'électroneutralité, mais pour la diffusion mutuelle, les forces thermodynamiques de diffusion font diverger l'intégrale (3.34).

En fait, cette divergence n'est pas réellement paradoxale : elle vient du fait que dans la limite $r \rightarrow \infty$ l'approximation de Stokes ne peut clairement pas être utilisée. Dans le référentiel expérimental, le traitement direct des interactions hydrodynamiques n'est donc

pas possible. Nous allons donc procéder à un changement de référentiel. L'idée est que, en se plaçant dans le référentiel du solvant, on peut retirer cette divergence qui empêche tout calcul effectif.

Il convient donc de soustraire explicitement la vitesse du solvant dans les calculs [88]. Dans le référentiel du solvant, l'incrément de vitesse $\Delta \mathbf{v}_i^S$ de l'ion i est

$$\Delta \mathbf{v}_i^S(\mathbf{r}_j) = \Delta \mathbf{v}_i^{\text{cell}}(\mathbf{r}_i) - \mathbf{v}_{\text{solvant}}(\mathbf{r}_i) \quad (3.36)$$

avec $\mathbf{v}_{\text{solvant}}(\mathbf{r}_i)$ la vitesse du solvant en $\mathbf{r}_i$ où est situé l'ion i , *sans savoir que l'ion i est situé en $\mathbf{r}_i$* :

$$\mathbf{v}_{\text{solvant}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^n \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} C_j \bar{\mathbf{T}} \mathbf{F}_j. \quad (3.37)$$

En utilisant (3.34), (3.36) et (3.37), on obtient

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{v}_i^S(\mathbf{r}_j) &= \sum_{j=1}^n \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} C_j g_{ij}(r) \bar{\mathbf{T}} \mathbf{F}_j - \sum_{j=1}^n \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} C_j \bar{\mathbf{T}} \mathbf{F}_j \\ &= \sum_{j=1}^n \int_{\text{cell}} d\mathbf{r} C_j h_{ij}(r) \bar{\mathbf{T}} \mathbf{F}_j. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Si l'on modélise les interactions hydrodynamiques par le tenseur d'Oseen, la correction électrophorétique dans le référentiel du solvant est alors

$$\Delta \mathbf{v}_i^S = \sum_{j=1}^n \int_0^\infty \frac{2}{3\eta} r h_{ij}(r) C_j \mathbf{F}_j dr. \quad (3.39)$$

Cette fois-ci, l'intégrale ne diverge plus. En outre, les points $r \rightarrow \infty$ où l'équation de Stokes n'est pas valide donnent une contribution négligeable à l'intégrale. Cette expression (3.39) permet de préciser le terme électrophorétique en Ω_{ij} de (3.4).

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de calculer au niveau Smoluchowski le coefficient de diffusion mutuelle en prenant en compte les interactions hydrodynamiques dans le référentiel du solvant. Aussi, une correction de référentiel doit être prise en compte pour comparer notre théorie avec les résultats expérimentaux qui donnent le coefficient de diffusion mutuelle dans le référentiel des volumes. Il convient de bien noter que nous n'avons pas démontré que l'équation de Smoluchowski décrivait la dynamique du système dans le référentiel du solvant. L'équation de Smoluchowski n'a pas à proprement parler de référentiel. Celui-ci dépend en fait uniquement de la description des interactions hydrodynamiques. Il se trouve qu'en pratique, le choix du référentiel du solvant est le plus judicieux puisqu'il résout les problèmes de divergence, tout en donnant des expressions physiquement valables.

On peut remarquer qu'aucune correction de référentiel n'est nécessaire dans la théorie de la conductivité. Dans ce cas, la condition

$$\sum_{j=1}^n C_j \mathbf{F}_j = 0 \quad (3.40)$$

est vérifiée puisque les seules forces externes sont les forces électrostatiques produites par le champ imposé par les électrodes $\mathbf{E}_0$. Aussi, $\mathbf{F}_j = Z_j e \mathbf{E}_0$ et (3.40) correspond simplement à la relation d'électroneutralité. Dans le cas de la diffusion mutuelle, les forces sont d'origine thermodynamique, puisque ce sont les gradients de potentiel chimique ; elle ne satisfont pas (3.40).

3.3.2 Calcul de la correction de référentiel

Expression générale

Le flux $\mathbf{J}_i^V$ du composé i , mesuré relativement au référentiel des volumes est relié au flux $\mathbf{J}_i^S$ du même composé exprimé dans le référentiel du solvant par l'opération de translation

$$\mathbf{J}_i^V = \mathbf{J}_i^S + C_i \mathbf{u}_{SV} \quad (3.41)$$

où $\mathbf{u}_{SV}$ est la vitesse du référentiel S relativement au référentiel V à la position et au temps considéré. L'équation (3.31) implique

$$\mathbf{u}_{SV} = - \sum_{i=0}^n V_i \mathbf{J}_i^S = - \sum_{i=1}^n V_i \mathbf{J}_i^S \quad (3.42)$$

Pour un électrolyte simple, $n = 2$ si bien que

$$\begin{cases} \mathbf{J}_1^V = \mathbf{J}_1^S - C_1 V_1 \mathbf{J}_1^S - C_1 V_2 \mathbf{J}_2^S \\ \mathbf{J}_2^V = \mathbf{J}_2^S - C_2 V_1 \mathbf{J}_1^S - C_2 V_2 \mathbf{J}_2^S \end{cases} \quad (3.43)$$

Dans le référentiel du solvant, nous pouvons écrire la loi de Fick pour la diffusion mutuelle des ions 1 et 2

$$\begin{cases} \mathbf{J}_1^S = -D_m^S \mathbf{grad} C_1 = -\frac{Z_2}{Z_1} \mathbf{J}_2^S = -\frac{C_1}{C_2} \mathbf{J}_2^S \\ \mathbf{J}_2^S = -D_m^S \mathbf{grad} C_2 = -\frac{Z_1}{Z_2} \mathbf{J}_1^S = -\frac{C_2}{C_1} \mathbf{J}_1^S \end{cases} \quad (3.44)$$

si bien que l'expression finale dans le référentiel expérimental des volumes est

$$\begin{cases} \mathbf{J}_1^V = -(1 - C_1 V_1 - C_2 V_2) D_m^S \mathbf{J}_1^S \\ \mathbf{J}_2^V = -(1 - C_1 V_1 - C_2 V_2) D_m^S \mathbf{J}_2^S \end{cases} \quad (3.45)$$

Les deux ions suivent simultanément le même processus de diffusion. Cette dernière expression donne le coefficient de diffusion mutuelle dans le référentiel volumique D_m^V :

$$D_m^V = \Phi D_m^S \quad (3.46)$$

où $\Phi = 1 - C_1 V_1 - C_2 V_2$. Φ est la fraction volumique du solvant et D_m^S est le coefficient de diffusion mutuelle dans le référentiel du solvant.

Calcul pratique de la correction

Φ peut être obtenu grâce aux mesures de la densité d de la solution (il s'agit en fait ici de la masse volumique). Ce facteur de correction s'écrit

$$\Phi = 1 - C_{\pm} V_{\pm} \quad (3.47)$$

avec $C_{\pm}$ et $V_{\pm}$ les concentrations et le volume partiel de l'électrolyte. Si V est le volume d'une solution correspondant à 1 kg de solvant,

$$Vd = 1 \text{ kg} + m_{\pm} M_{\pm} \quad (3.48)$$

dans laquelle $m_{\pm}$ et $M_{\pm}$ sont la molalité et la masse molaire du sel. De plus, si la pression et la température sont constants, nous avons

$$\frac{1}{M_0} dV_0 + m dV_{\pm} = 0 \quad (3.49)$$

dans laquelle l'exposant 0 indique le solvant. M_0 est sa masse molaire et V_0 son volume partiel. Par conséquent

$$\frac{dV}{dm} = V_{\pm} \quad (3.50)$$

ce qui donne en utilisant (3.48) et $VC_{\pm} = m$

$$V_{\pm} = \frac{M_{\pm} - d'}{d - C_{\pm} d'} \quad (3.51)$$

avec $d' = \frac{\partial d}{\partial c}$. La densité d peut être obtenue à partir de la formule analytique

$$d = d_0 + \alpha C_{\pm} + \beta C_{\pm}^{3/2} \quad (3.52)$$

où d_0 est la densité du solvant pur. α et β ont été ajustés en fonction de la température à partir des valeurs expérimentales de la densité [137].

3.4 Calcul du coefficient de diffusion mutuelle

3.4.1 Obtention de l'expression générale

L'expression de la densité de flux $\mathbf{J}_i$ de l'ion i est donnée par (3.4). En se plaçant dans le référentiel du solvant et en modélisant les interactions hydrodynamiques par le tenseur d'Oseen¹, le coefficient électrophorétique Ω_{ij} est obtenu à partir de la fonction de distribution $h_{ij}(r)$:

$$\Omega_{ij} = \frac{2}{3\eta} C_j \int_0^{\infty} r h_{ij}(r) dr \quad (3.53)$$

¹En fait l'utilisation du tenseur de Rotne-Prager conduit exactement au même résultat.

L'effet de relaxation est négligeable dans le cas de la diffusion mutuelle [122], comme nous le montrerons dans le prochain paragraphe. Par conséquent, $h_{ij}(r)$ peut être pris égal à la fonction d'équilibre $h_{ij}^0(r)$. Aussi, si l'on néglige la force de relaxation, la force $\mathbf{F}_i$ sur l'espèce i s'écrit

$$\mathbf{F}_i = -\mathbf{grad}\mu_i + Z_i e \mathbf{E} \quad (3.54)$$

où μ_i est le potentiel chimique et $\mathbf{E}$ le champ électrique. La mise en équation est complète si on ajoute la relation de continuité (3.3) et une équation permettant d'obtenir le champ électrique. Nous prendrons l'équation de Poisson (3.10). Une lecture attentive des équations de la partie précédente montre que le terme électrophorétique (3.53) n'est en fait pas tout à fait exact. Dans la dernière partie de ce chapitre, en appendice, nous montrerons que cela n'a pas d'influence sur la valeur de D_m .

L'expression du flux de $\mathbf{J}_i$ ainsi obtenue est liée à la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Les coefficients d'Onsager correspondant

$$L_{ij} = TC_i(\delta_{ij}\omega_i^0 + \Omega_{ij}) \quad (3.55)$$

vérifient d'ailleurs les relations de réciprocité $L_{ij} = L_{ji}$, en raison de la symétrie de la fonction de distribution $h_{ij}^0(r)$.

Nous obtenons ainsi un ensemble d'équations aux dérivées partielles qui ne peuvent être résolues que par des méthodes numériques, par exemple de différences finies. Mais comme tous les coefficients de transport, D_m est relié aux fluctuations du système si bien que nous pouvons linéariser les équations en écrivant

$$C_i = C_i^0 + \delta C_i \quad (3.56)$$

où la concentration d'équilibre C_i^0 est indiquée par l'exposant 0. δC_i correspond aux petites variations par rapport à l'équilibre. L'électroneutralité locale

$$\sum_i C_i^0 Z_i = 0 \quad (3.57)$$

est vérifiée pour les concentrations d'équilibre mais pas pour les δC_i . On n'utilise pas en effet le champ d'Henderson mais celui donné par l'équation de Poisson qui permet de modéliser la dynamique du système pour des temps inférieurs au temps de Debye.

En ne gardant que les termes du premier ordre, un traitement en perturbations donne alors les expressions suivantes ($i = 1, 2$) :

$$\frac{\partial \delta C_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^2 (Q_{ij} - D_{ij} \Delta) \delta C_j = 0 \quad (3.58)$$

où

$$Q_{ij} = Z_j Q_i = \frac{Z_j e^2 C_i^0}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} \left(Z_i D_i^0 + k_B T \sum_{k=1}^2 Z_k \Omega_{ik} \right) \quad (3.59)$$

et

$$D_{ij} = C_i^0 \left(D_i^0 \frac{\partial \beta \mu_i}{\partial C_j} + k_B T \sum_{k=1}^2 \Omega_{ik} \frac{\partial \beta \mu_k}{\partial C_j} \right). \quad (3.60)$$

On note toujours $\beta = (k_B T)^{-1}$. Cet ensemble d'équations linéaires peut alors être résolu par la méthode des modes normaux [74].

Celle-ci consiste à ramener la résolution du problème à la recherche de valeurs propres, correspondant aux différents modes, propagatifs ou non. On fait en pratique une transformation de Fourier sur les variables d'espace et une transformation de Laplace sur celles du temps :

$$\delta C_i(q, t) = \int_{\mathbb{R}^3} \delta C_i(r, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.61)$$

$$\delta C_i(q, s) = \int_0^\infty \delta C_i(q, t) e^{-st} dt. \quad (3.62)$$

Les équations de conservation s'écrivent alors sous une forme matricielle

$$\overline{\mathbf{M}} \delta \mathbf{C}(q, s) = \delta \mathbf{C}(q, t = 0). \quad (3.63)$$

Les modes normaux du systèmes sont les n racines en s de l'équation

$$\det \overline{\mathbf{M}} = 0 \quad (3.64)$$

que l'on peut calculer au premier ordre en q , cet ensemble d'équations n'étant valide en fait qu'à la limite hydrodynamique² $q \rightarrow 0$.

Le premier mode est un mode de relaxation, puisqu'il ne dépend pas de q au premier ordre :

$$s_1 = -(Q_{11} + Q_{22}) + o(q^2) \quad (3.65)$$

$1/s_1$ correspond au temps de Debye qui décrit la relaxation rapide de la solution vers l'électroneutralité.

Le second mode, proportionnel à q^2

$$s_2 = -D_m q^2 \quad (3.66)$$

et qui caractérise donc un mode de diffusion, nous permet d'obtenir le coefficient de diffusion mutuelle D_m (dans le référentiel du solvant) :

$$D_m^S = \frac{Q_{11} D_{21}^* + Q_{22} D_{12}^*}{Q_{11} + Q_{22}} \quad (3.67)$$

avec

$$D_{ij}^* = D_{ii} - \frac{Z_i}{Z_j} D_{ij}. \quad (3.68)$$

²Le calcul des modes normaux que nous sommes en train d'établir n'est en effet rien d'autre qu'un calcul de thermodynamique des phénomènes irréversibles. La seule différence vient du fait que nous disposons d'une écriture microscopique des L_{ij} grâce à (3.55).

Cette expression généralise celle de Nernst-Hartley quand les activités et les interactions hydrodynamiques sont prises en compte. Si on prend pour la fonction de distribution l'approximation de Debye-Hückel (avec des corrections de taille), on retrouve l'expression de Fuoss-Onsager (3.2)³.

En utilisant la relation de Gibbs-Duhem, D_{ij}^* se simplifie

$$D_{ij}^* = D_i^0 \frac{\partial \beta P}{\partial C_i} + k_B T \sum_{k=1}^2 \Omega_{ik} \frac{\partial \beta P}{\partial C_k}. \quad (3.69)$$

Les équations que nous venons d'obtenir donnent le coefficient de diffusion mutuelle d'un électrolyte D_m dans le référentiel du solvant à partir des propriétés d'équilibre. Nous n'avons besoin que de la pression (osmotique) P et des fonctions de distributions $h_{ij}(r)$.

Notre but étant d'obtenir des expressions explicites les plus précises possibles des différents coefficients de transport, nous avons choisi MSA pour les propriétés d'équilibre. Notre théorie pourrait très facilement utiliser des théories plus précises, comme HNC, mais elles ne mèneraient pas à des formules analytiques. Nous allons maintenant montrer que la prise en compte de la relaxation ne modifie pas cette expression (3.67) de D_m . De même, on montre en appendice qu'elle n'est pas non plus modifiée par une expression un peu plus précise du terme hydrodynamique.

3.4.2 Influence de la relaxation sur la théorie de la diffusion mutuelle

À la limite hydrodynamique, $\delta C_i / C_i^0$ est petit et varie lentement par rapport aux corrélations moléculaires. Dans cette limite, les forces $\mathbf{F}_i$ sont quasiment constantes dans le domaine de variation des fonctions de distribution. L'équation de Fuoss-Onsager (3.8) permet alors d'obtenir h'_{ij} . Dans le régime de la réponse linéaire on a ainsi

$$\Delta h'_{ij} - \kappa_q^2 h'_{ij} = \frac{\omega_i^0 \delta \mathbf{F}_i - \omega_j^0 \delta \mathbf{F}_j}{k_B T (\omega_i^0 + \omega_j^0)} \cdot \mathbf{grad} g_{ij}^0 \quad \text{avec} \quad \delta \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_i^{\text{rel}} \quad (3.70)$$

où κ_q^2 est donné par (3.9).

La solution de cette équation n'est qu'une généralisation directe des résultats obtenus pour le calcul de la conductivité [99] :

$$h'_{ij} = \hat{h}'_{ij} \cos \theta \quad (3.71)$$

$$\begin{aligned} \hat{h}'_{ij} = \frac{\omega_j \delta F_j - \omega_i \delta F_i}{k_B T (\omega_i + \omega_j)} \frac{d}{dr} & \left(\frac{\exp(-\kappa_q r)}{\kappa_q r} \int_{\sigma_{ij}}^r ds s h_{ij}^0(s) \sinh(\kappa_q s) \right. \\ & \left. + \frac{\sinh(\kappa_q r)}{\kappa_q r} \int_r^\infty ds s h_{ij}^0(s) \exp(-\kappa_q s) \right) e^{-V_{ij}^{SD}/k_B T} \end{aligned} \quad (3.72)$$

³sans le terme électrophorétique du second ordre qui s'obtient en rajoutant le terme suivant dans le développement des $h_{ij}(r)$

En utilisant l'équation (3.7) qui définit $\mathbf{F}^{\text{rel}}$ on obtient, tous calculs faits

$$\mathbf{F}_i^{\text{rel}} = C_j Z_j Z_i e^2 \frac{\omega_i \delta \mathbf{F}_i - \omega_j \delta \mathbf{F}_j}{\omega_i + \omega_j} B_{ij} \quad (3.73)$$

où B_{ij} est un terme identique pour les cations et les anions qu'il n'est pas nécessaire d'explicitier pour obtenir le coefficient de diffusion mutuelle.

Ces forces de relaxation peuvent alors être prises en compte dans l'équation. On obtient finalement la même expression

$$D_m = t_1 D_{21}^* + t_2 D_{12}^* \quad (3.74)$$

où $t_i = Q_{ii}/(Q_{11} + Q_{22})$ est le nombre de transport de l'ion i . On retrouve ici le fait que cette grandeur ne dépend pas de la relaxation. Les termes D_{ij}^* ne sont pas tout à fait identiques à ceux obtenus sans relaxation, mais ces différences s'annulent exactement dans l'expression finale de D_m . En conclusion, l'effet de relaxation ne modifie donc pas le coefficient de diffusion mutuelle.

En fait, dans ce traitement, les effets croisés d'influence de la relaxation sur les interactions hydrodynamiques et des interactions hydrodynamiques sur la relaxation n'ont pas été pris en compte. Mais sans ces effets du second ordre, on peut conclure que les forces de relaxation ne modifient pas le coefficient de diffusion mutuelle.

3.5 Expressions analytiques des grandeurs obtenues par MSA

3.5.1 Diffusion mutuelle

La théorie MSA utilisée ici se place dans le modèle primitif où le solvant est un continuum diélectrique et les ions sont des sphères dures de charge $Z_i e$ et de diamètre σ_i .

Le paramètre d'écrantage Γ de MSA est défini par la relation implicite [47, 45]

$$\Gamma = \left[\pi L_B \sum_i C_i \left(\frac{Z_i - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i^2 P_n}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.75)$$

avec

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_k \frac{C_k \sigma_k Z_k}{1 + \Gamma \sigma_k} \quad (3.76)$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_k \frac{C_k \sigma_k^3}{1 + \Gamma \sigma_k} \quad (3.77)$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \sum_k C_k \sigma_k^3 \quad (3.78)$$

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}. \quad (3.79)$$

2Γ généralise la longueur inverse de Debye κ_D de la théorie de Debye-Hückel, si l'on considère les effets de volume exclu dans l'atmosphère ionique.

Les grandeurs thermodynamiques données par MSA, calculées par un chemin thermodynamique sur l'énergie s'écrivent toutes comme somme de deux termes. Le premier est coulombien. Il sera repéré par l'exposant c . L'autre qui correspond au terme de sphères dures sera repéré par l'exposant SD . Nous considérerons des ions dont les tailles ne sont pas trop différentes afin de pouvoir utiliser l'approximation $P_n = 0$. Dans ce cas

$$\Gamma = \left[\pi L_B \sum_i C_i \left(\frac{Z_i}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.80)$$

L'approximation $P_n = 0$ a un autre avantage. Dans ce cas, cette décomposition $SD + c$ est aussi valable pour la fonction de corrélation de paires $g_{ij}^0(r)$. Sinon seules les grandeurs thermodynamiques pourraient s'exprimer par une telle somme de deux termes.

La contribution électrostatique à la compressibilité est

$$\left(\frac{\partial \beta P}{\partial C_i} \right)^c = - \frac{L_B \Gamma^2 Z_i^2}{2(1 + \Gamma \sigma_i)^2 \left(\Gamma + \sum_k \frac{\pi L_B C_k Z_k^2 \sigma_k}{(1 + \Gamma \sigma_k)^3} \right)} \quad (3.81)$$

L'autre contribution sera ici dérivée de l'approximation de Carnahan-Starling qui peut être obtenue par la solution Percus-Yevick (P.Y.) du mélange de sphères dures [42] :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \beta P}{\partial C_i} \right)^{SD} &= \frac{1}{1 - X_3} + \frac{3\sigma_i X_2 + 3\sigma_i^2 X_1 + \sigma_i^3 X_0}{(1 - X_3)^2} \\ &+ \frac{\sigma_i^2 X_2^2 (9 - 3X_3) + \sigma_i^3 X_2 (6X_1 - X_2^2)}{(1 - X_3)^3} + \frac{\sigma_i^3 X_2^3 (9 - 3X_3)}{(1 - X_3)^4} \end{aligned} \quad (3.82)$$

où

$$X_i = \frac{\pi}{6} \sum_k C_k \sigma_k^i. \quad (3.83)$$

Calculons maintenant les corrections électrophorétiques. Dans l'approximation $P_n = 0$,

$$h_{ij}^0(r) = h_{ij}^c(r) + h_{ij}^{SD}(r) \quad (3.84)$$

de telle sorte que Ω_{ij} est obtenu comme la somme de deux contributions :

$$\Omega_{ij} = \Omega_{ij}^c + \Omega_{ij}^{SD}. \quad (3.85)$$

Le terme électrostatique est alors

$$\Omega_{ij}^c = - \frac{1}{3\eta} \frac{Z_i Z_j L_B C_j}{(1 + \Gamma \sigma_i)(1 + \Gamma \sigma_j) \left(\Gamma + \sum_k C_k \frac{\pi L_B Z_k^2 \sigma_k}{(1 + \Gamma \sigma_k)^2} \right)}. \quad (3.86)$$

Malheureusement, la contribution résultante pour l'effet électrophorétique dans l'expression du coefficient de diffusion mutuelle est faible. Ceci est dû au fait que les forces sur les ions sont de nature thermodynamique. Dans le cas de la conductivité, le problème ne se pose pas car la force sur l'ion j est $Z_j e E$, si bien que la contribution est négligeable. Comme pour la théorie de Fuoss-Onsager, ceci nous amène à considérer un terme du second ordre. En effet, ce terme MSA (3.86) peut se comprendre comme le premier d'un développement en puissance sur la longueur de Bjerrum L_B . Le prochain terme sur les fonctions de corrélations, qui peut être obtenu à partir de la solution HNC sera ici pris par approximation égal à $(h_{ij}^{MSA})^2/2$. Nous avons utilisé en fait l'expression simple suivante, afin de conserver des expressions analytiques

$$\frac{(h_{ij}^{MSA})^2}{2} \simeq \frac{Z_i^2 Z_j^2 L_B^2}{2(1 + \Gamma\sigma_i)^2(1 + \Gamma\sigma_j)^2} \frac{e^{-2\kappa_D r}}{r^2} \quad (3.87)$$

où $\kappa_D = \sqrt{4\pi L_B \sum C_i Z_i^2}$. Le terme électrophorétique coulombien du second ordre est alors

$$\Omega_{ij}^{c'} \simeq \frac{L_B^2 Z_i^2 C_j Z_j^2}{3\eta(1 + \Gamma\sigma_i)^2(1 + \Gamma\sigma_j)^2} e^{2\kappa_D \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}} \int_{2\kappa_D \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du. \quad (3.88)$$

La contribution électrophorétique de sphères dures sera ici calculée en considérant un diamètre moyen. Pour des fractions volumiques pas trop importantes typiques de celles des solutions ioniques, l'identification du second coefficient du viriel des modèles à une seule et plusieurs tailles donne le diamètre moyen [58]

$$\sigma_{SD} = \sqrt[3]{\frac{3X_1 X_2 / X_0 + X_3}{4X_0}}. \quad (3.89)$$

L'intégration de h_{ij}^0 déduite de la théorie Percus-Yevick donne alors pour le terme électrophorétique de sphères dures

$$\Omega_{ij}^{SD} = -\frac{\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}\right)^2}{3\eta} C_j \frac{1 - \tilde{X}_3/5 + \tilde{X}_3^2/10}{1 + 2\tilde{X}_3} \quad (3.90)$$

où $\tilde{X}_3 = \frac{\pi}{6} \sum C_i \sigma_{SD}^3$.

3.5.2 Coefficient osmotique

Le coefficient osmotique ϕ d'une solution d'électrolytes est défini par l'équation

$$\phi = \beta P_{\text{osm}} / \sum_{i=1}^n C_i^0 \quad (3.91)$$

où P_{osm} est la pression osmotique dont la valeur est

$$P_{\text{osm}} = P^c + P^{SD}. \quad (3.92)$$

La contribution électrostatique s'écrit

$$\beta P^c = -\frac{\Gamma^3}{3\pi}. \quad (3.93)$$

Le terme de sphères dures calculé dans la même approximation que notre théorie de la diffusion mutuelle est [42]

$$\beta P^{SD} = \frac{6}{\pi} \left[\frac{X_0}{1-X_3} + \frac{3X_1X_2}{(1-X_3)^2} + \frac{3X_2^3}{(1-X_3)^3} + \frac{X_3X_2^2}{(1-X_3)^3} \right]. \quad (3.94)$$

Rappelons que MSA est une théorie d'équilibre au niveau Mc Millan-Mayer. Les grandeurs calculées à potentiel chimique du solvant constant [10] ne coïncident pas exactement avec celles mesurées expérimentalement. Ainsi, pour comparer avec les données expérimentales pour des concentrations importantes un facteur de correction doit être pris en compte [11, 12]. Pour le coefficient osmotique, ceci vient du fait qu'expérimentalement on ne mesure pas la pression mais l'*activité* du solvant. Cette conversion MM-LR (Lewis-Randall) est simplifiée si on néglige les effets de compressibilité. Ainsi, une formule approximative, mais pratiquement très précise peut être utilisée pour ϕ [138] :

$$\phi_{LR} = \Phi \phi_{MM} \quad (3.95)$$

où Φ est la fraction volumique du solvant. Dans ce cas l'intérêt de la formule est évident : le facteur de conversion est *le même* que celui de la diffusion mutuelle.

3.5.3 Conductivité

Précisons maintenant les expressions de la conductivité qui nous avons utilisées. L'idée était d'appliquer la théorie de Bernard [99] en la modifiant légèrement pour la rendre pleinement cohérente vis à vis des différents termes par rapport à la diffusion mutuelle.

Quand on prend en compte la relaxation et l'effet électrophorétique, la conductivité spécifique s'écrit

$$\chi_{sp} = \epsilon_0 \epsilon_r (Q_{11} + Q_{22}) \left(1 + \frac{\delta E}{E} \right) \quad (3.96)$$

avec

$$\frac{\delta E}{E} = -\frac{\kappa_q^2}{3} \frac{\sinh(\kappa_q \sigma_{ij})}{\kappa_q \sigma_{ij}} \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} dr \, r \, h_{ij}^0(r) e^{-\kappa_q r} \quad (3.97)$$

où $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ et κ_q est donné par (3.9). Cette expression est directement tirée de [99]. Cependant, pour rester au même niveau d'approximation que notre théorie de la diffusion mutuelle, nous avons pris en compte pour h_{ij}^0 les expressions MSA et les termes du second ordre (3.87). Ceux-ci ont été aussi rajoutés dans les termes électrophorétiques Q_{ii}

La conductivité équivalente Λ est alors

$$\Lambda(\text{m}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}) = \chi_{sp} / C_{\text{eq}} \quad (3.98)$$

où $C_{\text{eq}} = Z_1 C_1 / 1000 \mathcal{N}_A$ est la concentration équivalente en mol L^{-1} . La différence entre [99] et cette théorie légèrement modifiée est en fait peu significative car elle est toujours inférieure à 0.5 %.

3.6 Résultats et discussion

3.6.1 Diffusion mutuelle

Nous avons appliqué les différentes expressions précédentes pour des électrolytes en solutions aqueuses à 25 °C. Les données nécessaires pour appliquer nos formules sont la constante diélectrique $\epsilon_r = 78,3$ et la viscosité $\eta = 0,00089$ Pa s du solvant, les coefficients d'autodiffusion à dilution infinie et les diamètres des ions.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux électrolytes symétriques KCl, NaCl et LiCl. Dans le cas de ces chlorures d'alcalins, $D_{\text{Cl}^-}^0 = 20,32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_{\text{K}^+}^0 = 19,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_{\text{Na}^+}^0 = 13,33 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, et $D_{\text{Li}^+}^0 = 10,29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Les seuls paramètres a priori inconnus sont les tailles des ions. Pour l'anion, nous avons choisi de prendre le diamètre de Pauling $\sigma_{\text{Cl}^-} = 3,62 \text{ \AA}$, en considérant que cet anion n'est pas hydraté [139]. Les valeurs retenues pour les cations, en accord avec celles d'Ebeling pour décrire les propriétés d'équilibres par la théorie MSA [54], sont $\sigma_{\text{K}^+} = 2,95 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{Na}^+} = 3,05 \text{ \AA}$, et $\sigma_{\text{Li}^+} = 4,35 \text{ \AA}$. Celles-ci, supérieures aux diamètres (cristallographiques) de Pauling tiennent compte de l'hydratation du cation.

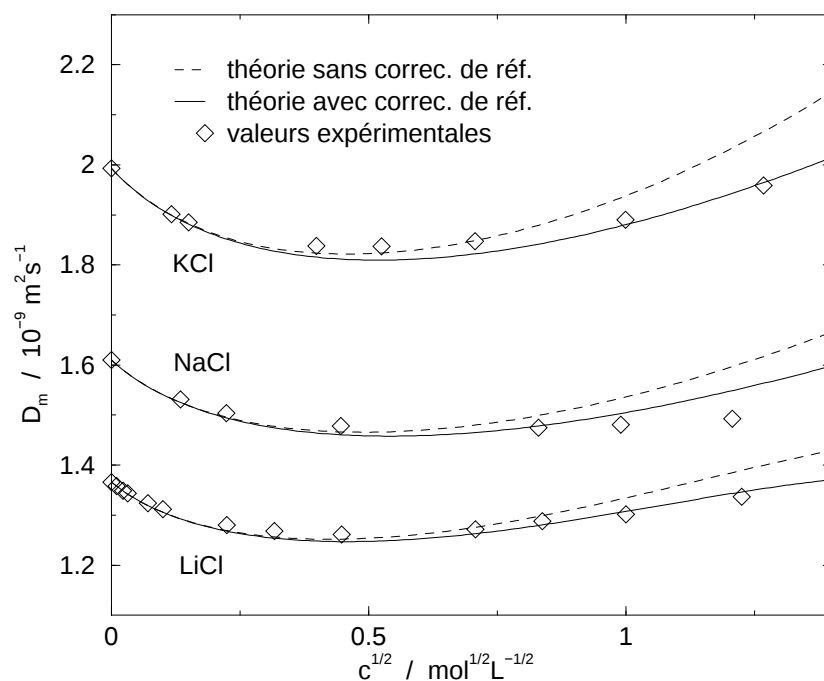


FIG. 3.1 – Coefficients de diffusion mutuelle de solutions d'électrolytes 1-1 à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration. Trait plein : valeurs du coefficient de diffusion mutuelle calculées dans le référentiel expérimental des volumes. Pointillés : valeur dans le référentiel du solvant (c'est à dire sans correction de référentiel). $\diamond$: valeurs expérimentales extraites de [140].

Les coefficients de diffusion mutuelle correspondants ont été tracés sur la figure 3.1. Pour des concentrations faibles les courbes mettent clairement en évidence la loi limite en racine carrée de la concentration. Puis, pour des concentrations de l'ordre de 0,1 M, D_m ne varie pas beaucoup. Sa valeur, presque constante finit par remonter légèrement. Notre théorie est en très bon accord avec les valeurs expérimentales, même pour des solutions concentrées. La correction de référentiel est nécessaire pour décrire les variations de D_m aux fortes concentrations. Dans le cas de KCl à 2 M, elle atteint ainsi 7 %. L'un des intérêts de notre théorie analytique vient du fait qu'elle permet de séparer les différents effets afin de déterminer physiquement leur influence respective.

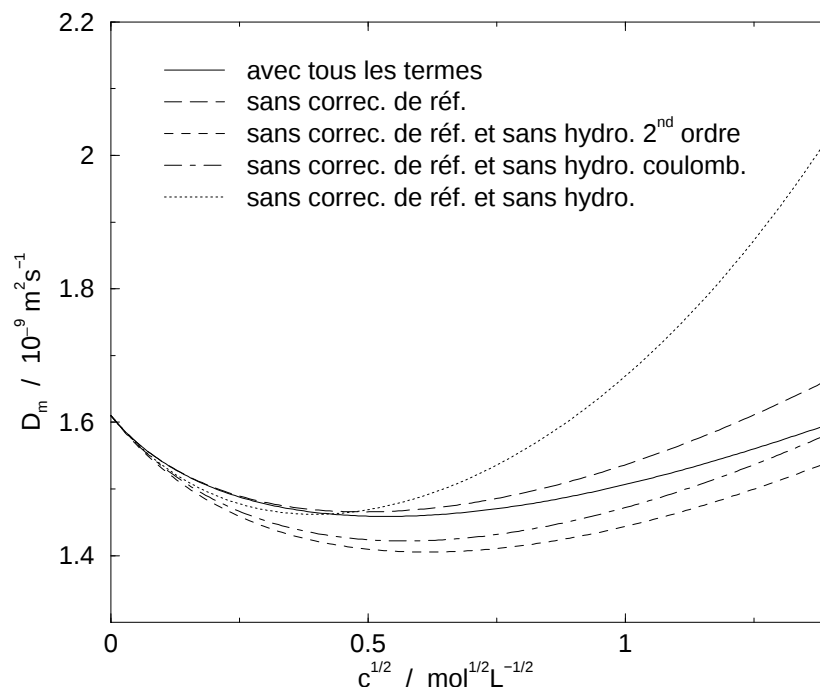


FIG. 3.2 – Coefficient de diffusion mutuelle de NaCl à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration. Comparaison des différents termes.

Dans la figure 3.2, on a tracé la valeur du coefficient de diffusion mutuelle de NaCl. On remarque ainsi que les termes d'activité, s'ils diminuent la valeur de D_m à dilution infinie l'augmentent largement aux hautes concentrations. Ceci est dû au fait que pour les solutions concentrées l'interaction répulsive de taille devient importante et finit par avoir un effet prédominant. Ces termes d'équilibre sont contrebalancés en fait par les interactions hydrodynamiques et aussi plus légèrement par la correction de référentiel. Même si elle reste assez faible, l'influence des interactions hydrodynamiques du second ordre se remarque dès les premiers écarts à la loi limite en augmentant légèrement D_m . Ce sont donc de fait les termes purement MSA (coulombien du premier ordre et de sphères dures) qui compensent le terme d'activité. En particulier, le terme de sphères dures est prédominant à fortes

concentrations.

En conclusion, notre théorie, confirmée par les expériences, permet de comprendre pourquoi la valeur du coefficient de diffusion mutuelle atteint presque un plateau. Il est dû à un équilibre assez brutal entre les termes d'activités répulsifs qui tendent à augmenter fortement D_m et les interactions hydrodynamiques qui au contraire freinent les particules et réduisent D_m . De plus, on comprend pourquoi toutes les tentatives qui ont essayé d'améliorer la théorie de Fuoss-Onsager en traitant mieux l'attraction électrostatique ont échouées : aux fortes concentrations, c'est la répulsion de *volume exclu* entre les particules qui contrôle les interactions hydrodynamiques.

3.6.2 Autocohérence du modèle primitif

Le but de cette étude est aussi de tester le modèle primitif des électrolytes en essayant de déterminer s'il est capable de décrire simultanément les différentes propriétés de transport (diffusion mutuelle et conductivité) et d'équilibre (coefficient osmotique).

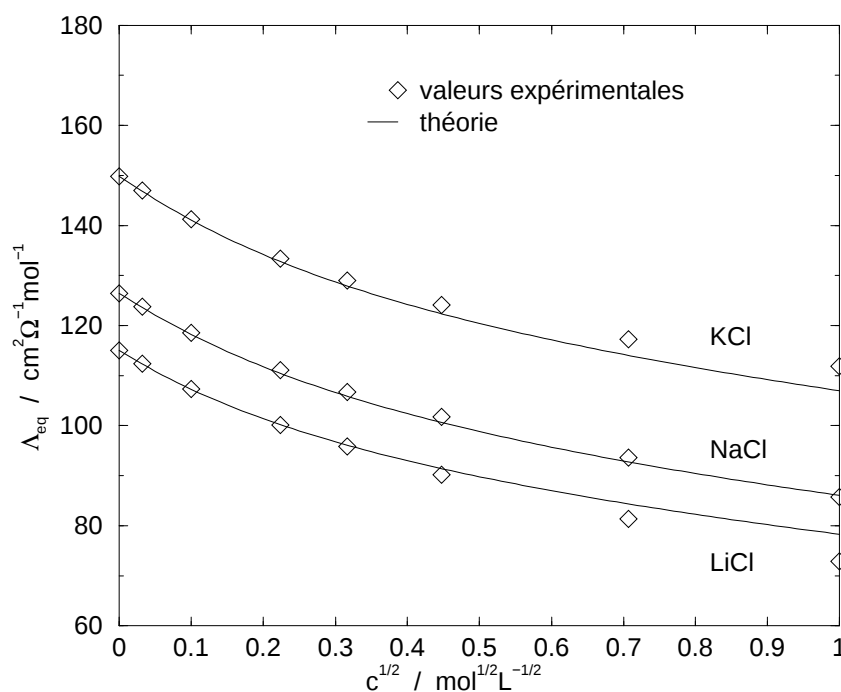


FIG. 3.3 – Conductivité équivalente de solutions d'électrolytes 1-1 à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration. Trait plein : théorie. $\diamond$: valeurs expérimentales extraites de [140].

On a donc tracé avec les mêmes paramètres la conductivité (figure 3.3) et le coefficient osmotique (3.4). On constate ainsi que le modèle primitif, résolu par notre théorie Smoluchowski-MSA est capable de prédire très convenablement les autres grandeurs. Un

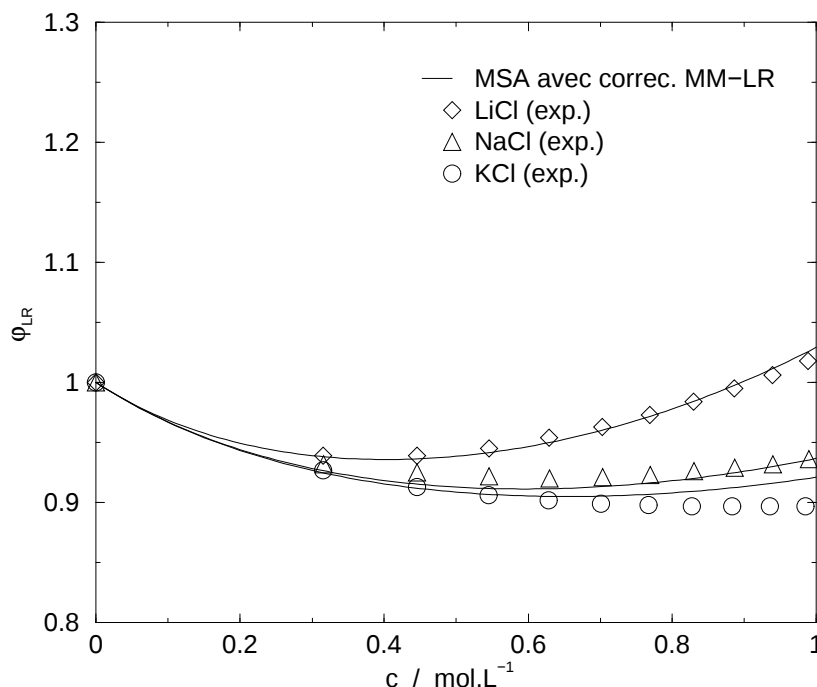


FIG. 3.4 – Coefficient osmotique de Lewis-Randall de solutions d'électrolytes 1-1 à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration. Trait plein : théorie. $\diamond$: valeurs expérimentales extraites de [140] et [7].

petit écart est observé dans le cas du coefficient osmotique de KCl. Il correspond en fait à l'effet briseur de structure bien connu [141] et montre ainsi clairement les limites du modèle à solvant continu qui ne peut rendre compte d'un effet dû à la structure moléculaire du solvant.

Comme dernier exemple, nous donnons sur le même graphe (figure 3.5) les valeurs des différentes grandeurs dans le cas de solutions de CaCl_2 . Celui-ci peut être considéré comme un bon exemple d'électrolyte dissymétrique dissocié [56]. Les mêmes paramètres de Cl^- ont été utilisés. Le coefficient de diffusion de Ca^{2+} à diffusion infinie est $D_{\text{Ca}^{2+}}^0 = 7,91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. On a pris pour le cation une taille de 5 Å. Ici aussi, le résultat est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Ainsi, au moins dans le cas des électrolytes dissociés, le modèle primitif résolu au niveau Smoluchowski dans l'approximation MSA est cohérent. Les formules analytiques obtenues sont applicables avec les mêmes paramètres. Ce résultat est d'autant plus intéressant que la théorie employée permet des réelles prédictions, puisque le seul paramètre que nous avons dû choisir nous-mêmes est le diamètre du cation.

Cette taille de l'ion solvaté doit toujours être plus grande que celle de l'ion nu, comme on peut le vérifier dans le tableau 3.6. On remarque qu'en plus ce diamètre du cation est cohérent avec les nombres d'hydratation (représentant la quantité de molécules d'eau

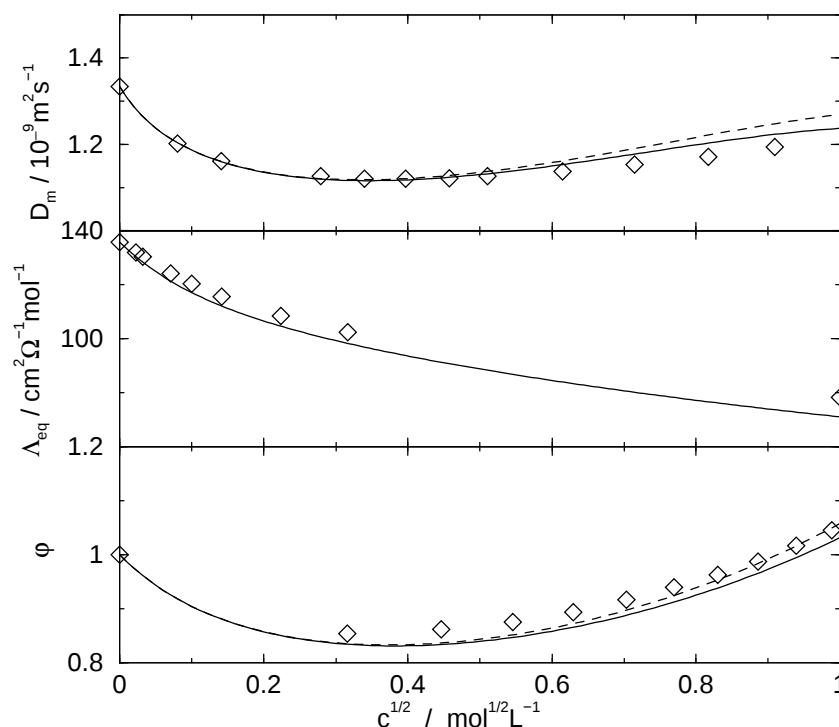


FIG. 3.5 – Coefficient de diffusion mutuelle, conductivité équivalente et coefficient osmotique de Lewis-Randall de solutions de CaCl_2 à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration. Voir les légendes des figures 3.1, 3.3, et 3.4. On a rajouté en pointillés dans la courbe de coefficient osmotique celle au niveau Mc Millan-Mayer.

ion	σ_{Pauling}	$\sigma_{\text{a.c.}}$	$\Delta\sigma^3$	h	$\sigma_{<4}$
K^+	2,66	2,95	6,85	1,9	2,81
Na^+	1,96	3,05	20,8	3,5	2,13
Li^+	1,56	4,35	78,5	7,1	4,45
Ca^{2+}	1,98	5,00	117,2	12	3,63

FIG. 3.6 – Diamètres (en Å) pour les différents électrolytes. σ_{Pauling} est le diamètre de Pauling et $\sigma_{\text{a.c.}}$ le diamètre autocohérent de notre théorie MSA du transport et de l'équilibre. Nous avons aussi indiqué les nombres d'hydratation [142] h (mesurés par la compressibilité et obtenus en supposant que $h_{\text{Cl}^-} = 0$) afin de les comparer avec la différence $\Delta\sigma^3 = \sigma_{\text{a.c.}}^3 - \sigma_{\text{Pauling}}^3$ entre le volume obtenu par les diamètre MSA et celui de l'ion nu donné par le diamètre de Pauling. $\sigma_{<4}$ est le diamètre obtenu quand on ajuste les données expérimentales jusqu'à 4 mol L^{-1} .

liées au cation) trouvés dans la littérature [139, 142]. La différence $\Delta\sigma^3$ (voir le tableau 3.6) semble donc être une mesure raisonnable de la solvation [54]. Pour certains ions, la

relation entre h et $\Delta\sigma^3$ ne semble pas être directement proportionnelle, mais de toute façon le nombre d'hydratation qui n'est pas une grandeur définie indépendamment du modèle utilisé pour le mesurer, n'a pas une valeur précise. De plus, ces écarts concernent les ions très peu hydratés où la notion de nombre d'hydratation n'est pas très pertinente.

Il est possible d'utiliser pratiquement notre théorie pour décrire la diffusion mutuelle dans le cas de solutions beaucoup plus concentrées. Si l'autocohérence pour décrire les différentes grandeurs n'est pas le but recherché, il est possible de dépasser largement la barrière de 2 M.

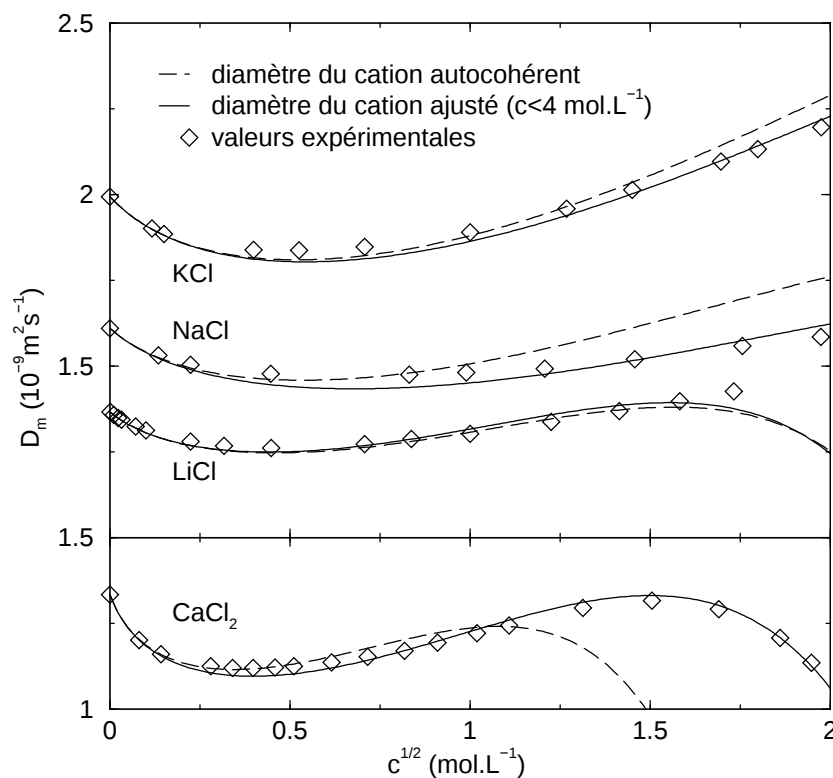


FIG. 3.7 – Coefficient de diffusion mutuelle des différents électrolytes à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration jusqu'à 4 mol L⁻¹. Pointillés : coefficient de diffusion mutuelle calculé en utilisant le diamètre du cation autocohérent utilisé dans les figures 3.1, 3.3, 3.4 et 3.5. Trait plein : coefficient de diffusion mutuelle quand ce diamètre est ajusté. Les paramètres sont donnés dans le tableau 3.6. La correction de référentiel a été prise en compte. $\diamond$: valeurs expérimentales

A titre d'exemple, nous présentons sur la figure 3.7 les résultats concernant D_m pour nos quatre électrolytes LiCl, KCl, NaCl et CaCl₂ jusqu'à 4 M avec des tailles de cation données dans le tableau 3.6 et la même valeur de $\sigma_{Cl^-} = 3,62$ Å. Bien sûr, avec ces paramètres, les courbes de conductivité et de coefficient osmotique ne sont plus en très bon accord avec l'expérience, mais dans le cas de la diffusion mutuelle, on arrive à retrouver les valeurs

expérimentales pour des solutions très concentrées (4 M). L'accord est particulièrement impressionnant dans le cas de CaCl_2 où le modèle est capable de reproduire la forme complexe de la courbe. Pour ces concentrations très élevées, la formation de paires pourrait ne plus être négligeable et mener à la décroissance de D_m obtenue expérimentalement. Cependant, notre étude montre que la chute de ce coefficient de transport vers 3-4 M peut aussi être interprétée en terme d'effets électrophorétiques qui finissent par l'emporter sur les interactions hydrodynamiques. Une telle décroissance est d'ailleurs prédite dans le cas des électrolytes 1-1 pour des concentrations plus élevées (environ 6 M) et elle est observée expérimentalement dans ce domaine. Remarquons que pour ces solutions concentrées, la correction de référentiel est très importante (25 % pour CaCl_2 à 4 M). Les diamètres obtenus ici pour $C < 4$ M, donnés dans le tableau 3.6 sont moins élevés que ceux obtenus de façon autocohérente (sauf pour LiCl , mais en fait le diamètre est presque le même). Ceci traduit l'idée physique d'une diminution de la solvation avec la concentration pratiquement bien vérifiée [55].

3.7 Conclusion

Nous avons proposé dans cette partie une théorie de la diffusion mutuelle au niveau Smoluchowski-MSA en très bon accord avec les valeurs expérimentales. Les mêmes diamètres ioniques ont été pris pour décrire les différentes propriétés de transport et d'équilibre, ce qui permet de conclure que le modèle primitif des électrolytes (résolu par l'approximation MSA au niveau Smoluchowski) est dans une large mesure autocohérent. Dans le cas de la diffusion mutuelle, la relaxation est négligeable et une correction de référentiel, qui peut être obtenue à partir de la mesure de la densité de la solution est nécessaire si la concentration est élevée.

Cependant, même si l'accord entre notre théorie et l'expérience est tout à fait satisfaisant, la différence absolue (< 5 %) peut être légèrement plus grande que les erreurs expérimentales. Le choix du coefficient osmotique, du coefficient de diffusion mutuelle et de la conductivité correspond en fait aux mesures expérimentales les plus précises. L'autodiffusion, par exemple, qui peut se mesurer par traceurs ou RMN, n'est connue qu'avec une précision bien inférieure, souvent entre 5 et 10 %.

La prochaine étape dans notre théorie de la diffusion mutuelle est celle des électrolytes associés. Elle fait l'objet du chapitre suivant.

3.8 Appendice : correction électrophorétique du second ordre

En décomposant attentivement les équations de la première partie, on peut s'apercevoir que notre écriture des interactions électrophorétiques n'est pas tout à fait exacte. L'effet

électrophorétique est en fait donné par l'équation

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_i^{\text{elec}}(\mathbf{r}_i) &= C_i(\mathbf{r}_i) \sum_k \int d\mathbf{r}_k \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) h_{ik}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) C_k(\mathbf{r}_k) \mathbf{F}_k(\mathbf{r}_k) \\ &= C_i(\mathbf{r}_i) \sum_k h_{ik} \bar{\mathbf{T}} \otimes C_k \mathbf{F}_k\end{aligned}\quad (3.99)$$

où $\mathbf{J}_i^{\text{elec}} = \mathbf{J}_i - C_i \omega_i^0 \mathbf{F}_i$ est le courant électrophorétique de l'espèce i . Cette équation est plus précise que l'expression (3.4). L'approximation vient du fait que (3.4) considère que la densité de force $C_k(\mathbf{r}_k) \mathbf{F}_k(\mathbf{r}_k)$ sur l'espèce k est constante quand le propagateur hydrodynamique $h_{ik}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)$ n'est pas nul. Cela revient à dire que les particules k sont en $\mathbf{r}_i$ comme celles de type i alors qu'en fait elles sont en $\mathbf{r}_k$. Cette approximation implique en effet que

$$\mathbf{J}_i^{\text{elec}}(\mathbf{r}_i) = C_i(\mathbf{r}_i) \sum_k C_k(\mathbf{r}_i) \mathbf{F}_k(\mathbf{r}_i) \int d\mathbf{r}_k \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) h_{ik}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k). \quad (3.100)$$

En prenant pour $\bar{\mathbf{T}}$ le tenseur d'Oseen, cette équation donne alors le terme électrophorétique de (3.4) et (3.53).

Cette approximation n'est en fait pas nécessaire pour obtenir l'expression du coefficient de diffusion mutuelle (3.67) que nous avons utilisée. En fait les équations de continuité (3.3) peuvent être résolues avec l'expression la plus générale (3.99) des interactions hydrodynamiques. En effet, en combinant

$$\begin{cases} C_i = C_i^0 + \delta C_i \\ C_k = C_k^0 + \delta C_k \\ \mathbf{F}_k = \mathbf{0} + \delta \mathbf{F}_k \\ h_{ik} = h_{ik}^0 + \delta h_{ik} \end{cases} \quad (3.101)$$

avec (3.99) et en ne conservant que les termes du premier ordre, on obtient le courant électrophorétique linéarisé

$$\mathbf{J}_i^{\text{elec}}(\mathbf{r}_i) = C_i^0 \sum_k \int d\mathbf{r}_k h_{ik}^0(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) C_k^0 \mathbf{F}_k(\mathbf{r}_k) \quad (3.102)$$

La transformée de Fourier de ce terme donne dans l'équation de continuité

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r}_i \text{div} \mathbf{J}_i^{\text{elec}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} &= -i\mathbf{q} \cdot C_i^0 \sum_k C_k^0 \int d\mathbf{r}_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \int d\mathbf{r}_k h_{ik}^0(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \mathbf{F}_k(\mathbf{r}_k) \\ &= -i\mathbf{q} \cdot C_i^0 \sum_k C_k^0 \int d\mathbf{r}_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} h_{ik}^0(\mathbf{r}_i) \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i) \int d\mathbf{r}_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \mathbf{F}_k(\mathbf{r}_i)\end{aligned} \quad (3.103)$$

On retrouve ainsi les équations des modes normaux si

$$\int d\mathbf{r}_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} h_{ik}^0(\mathbf{r}_i) \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i) \simeq \int d\mathbf{r}_i h_{ik}^0(\mathbf{r}_i) \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i) \quad (3.104)$$

c'est à dire si l'on ne prend que le terme à l'ordre q^0 . Le mode de relaxation de Debye, indépendant de q au premier ordre n'est donc pas changé. En revanche, le mode de diffusion est proportionnel à q^2 et il est donc a priori modifié.

Si l'on prend pour $\overline{\mathbf{T}}$ le tenseur d'Oseen, le développement limité à l'ordre q^2 donne pour une diffusion à une dimension ($\mathbf{f} // \mathbf{q}$)

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} h_{ik}^0(\mathbf{r}_i) \overline{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i) \mathbf{f} &= \int r^2 h_{ik}^0(r) dr \int d\theta \int d\phi \frac{1}{8\pi\eta r} (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta e^{i \cos \theta q r} \mathbf{f} \\ &= \int_0^\infty \left(\frac{2r}{3\eta} + \frac{2r^3}{15\eta} q^2 + o(q^2) \right) h_{ik}(r) dr \mathbf{f} \end{aligned} \quad (3.105)$$

Le développement à l'ordre q^2 du courant électrophorétique est alors

$$\int d\mathbf{r} \operatorname{div} \mathbf{J}_i^{\text{elec}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} = C_i^0 \sum_k C_k^0 (\Omega_{ik} + \Omega'_{ik} q^2) \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \operatorname{div} \mathbf{F}_k \quad (3.106)$$

où

$$\Omega_{ik} = \frac{2}{3\eta} C_k \int_0^\infty r h_{ik}(r) dr \quad (3.107)$$

et

$$\Omega'_{ik} = \frac{2}{15\eta} C_k \int_0^\infty r^3 h_{ij}(r) dr. \quad (3.108)$$

Aussi, l'ensemble des équations est le même que précédemment (3.58), sauf pour D_{ij} qui doit être remplacé par

$$D_{ij}^{\text{nouveau}} = D_{ij}^{\text{ancien}} - C_i^0 \sum_k \Omega'_{ik} C_k^0 Z_k Z_j \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.109)$$

où D_{ij}^{ancien} est donné par (3.60). En pratique, cette nouvelle expression ne change pas l'expression (3.67) du coefficient de diffusion mutuelle. En effet

$$\begin{aligned} D_{ij}^{* \text{ nouveau}} &= D_{ij}^{\text{nouveau}} - \frac{Z_i}{Z_j} D_{ij}^{\text{nouveau}} \\ &= D_{ij}^{\text{ancien}} - \frac{Z_i}{Z_j} D_{ij}^{\text{ancien}} \\ &= D_{ij}^{* \text{ ancien}} \end{aligned} \quad (3.110)$$

en raison de la condition d'électroneutralité.

En résumé, le coefficient de diffusion mutuelle (3.67) que nous avons calculé peut être obtenu à partir de l'équation générale (3.99). Les termes en q^2 dans le propagateur hydrodynamique, que nous avons négligés, donnent en effet une contribution nulle.

Chapitre 4

Diffusion mutuelle d'électrolytes associés

Sommaire

4.1	Importance de la paire pour la dynamique. Cas idéal	100
4.2	Modes normaux du système non idéal	102
4.3	Modes normaux avec des composants de mobilité multiple	108
4.4	Evaluation des différentes grandeurs par MSA	110
4.5	Résultats et discussion	112
4.6	Conclusion	116

Nous abordons dans ce chapitre le cas des électrolytes *associés*. Dans ce cas, l'interaction électrostatique entre les ions est si forte que l'on peut considérer qu'il se forme un nouveau constituant : la paire d'ions. Deux mécanismes différents dans leur origine peuvent expliquer cette association.

- L'association électrostatique, provoquée par l'intensité des forces coulombiennes. Par exemple, les électrolytes 2-2 dans l'eau et les électrolytes 1-1 dans des solvants de constante diélectrique plus faibles s'associent sans réelle formation de liaison chimique. Pour les propriétés d'équilibre, les différentes théories que nous avons rappelées précédemment permettent d'obtenir la valeur de la constante d'association.
- L'association chimique pour laquelle une vraie liaison chimique est formée, caractérisable par une fréquence de vibration moléculaire. C'est le cas des acides faibles et des complexes.

Il y aura donc désormais trois espèces dans notre modèle. Par la suite l'indice 1 représentera le cation, 2 l'anion et la paire d'ions associés sera représentée par l'indice 3.

4.1 Importance de la paire pour la dynamique. Cas idéal

4.1.1 Modélisation hydrodynamique de la paire

Dans le cas de la dynamique, l'association, comme dans le cas de l'équilibre, peut être traitée de deux façons différentes. La première méthode consiste à ne pas traiter explicitement la paire. Il suffit d'utiliser pour cela une théorie qui la prend en compte dans un modèle à deux particules. HNC, par exemple tient compte de l'association électrostatique [58]. Dans ce cas, le calcul de la diffusion mutuelle ne pose pas de problème de principe. Il suffit simplement de reprendre les expressions du chapitre précédent en utilisant ces fonctions thermodynamiques d'équilibre. La seconde méthode consiste à utiliser un modèle chimique où la paire existe explicitement comme une nouvelle entité dont la concentration est donnée par une loi d'action de masse. C'est ce que font pour l'équilibre les théories de Bjerrum ou d'Ebeling.

Si ces deux descriptions sont strictement équivalentes sur le plan de l'équilibre, elles proposent en revanche deux approches très différentes du transport en solvant continu. Dans le premier cas, la paire d'ions n'existant pas, les propriétés dynamiques du cation et de l'anion ne sont pas réellement modifiées quand ils sont associés. En particulier, ils conservent chacun leur propre mobilité. Leur influence réciproque ne se traite à ce niveau que par l'utilisation d'interactions hydrodynamiques. Ceci est assez difficile à concevoir car les modèles tensoriels, comme celui d'Oseen, ne sont valables que si les particules sont suffisamment éloignées. Si elles se rapprochent, la description du champ hydrodynamique proche est obligatoire, ce qui impose une résolution numérique [143, 118]. De plus, compte tenu de la petite taille des ions, ces calculs n'ont de toute façon pas beaucoup d'intérêt pratique dans le cas des électrolytes. En effet, lors de la formation de la paire, les molécules d'eau autour du cation et de l'anion font en fait partie de la même sphère de solvation, ce qui ne permet pas un traitement de leur dynamique par la mécanique des fluides.

Pour toutes ces raisons, nous avons fait le choix de traiter explicitement la paire d'ions sur le plan dynamique. Nous considérerons une nouvelle particule qui a sa propre mobilité à dilution infinie, représentée par son coefficient de diffusion D_3^0 . Ceci permet de renormaliser l'hydrodynamique autour de la paire en la traitant par ce paramètre qui traduit une réalité microscopique complexe dans laquelle le caractère moléculaire du solvant est fondamental. De même, afin d'utiliser MSA, cette particule sera supposée à symétrie sphérique. On lui associera ainsi un diamètre σ_3 . Notre description des électrolytes associés dépend donc de trois nouveaux paramètres qui n'existaient pas dans le cas sans association : la taille et la mobilité de la paire, ainsi que la constante K de la loi d'action de masse.

4.1.2 Modes normaux du système dans le cas idéal

Dans ce modèle où la paire est traitée explicitement, le cas idéal a déjà été étudié il y a une dizaine d'années par la méthode des modes normaux [144, 144]. Dans ce cas, le flux

de chaque particule s'écrit simplement

$$\mathbf{J}_i = -D_i^0 \mathbf{grad} C_i + C_i Z_i e \frac{D_i^0}{k_B T} \mathbf{E}. \quad (4.1)$$

Si l'on écrit la réaction chimique d'association sous la forme



avec pour la loi d'action de masse

$$K = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} = \frac{C_3}{C_1 C_2} \quad (4.3)$$

les équations de continuité des différents constituants

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_1 = -k_1^0 C_1 C_2 + k_{-1}^0 C_3 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_2 = -k_1^0 C_1 C_2 + k_{-1}^0 C_3 \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_3 = -k_{-1}^0 C_3 + k_1^0 C_1 C_2 \end{cases} \quad (4.4)$$

peuvent être étudiées par la méthode des modes normaux. On obtient alors trois modes

$$\begin{cases} s_1 = -4\pi L_B \sum_i C_i Z_i D_i^0 \\ s_2 = -(k_1^0 C_1 + k_1^0 C_2 + k_{-1}^0) \\ s_3 = -D_m q^2 \end{cases} \quad (4.5)$$

traduisant les différents phénomènes dynamiques du système. Le premier est le mode de Debye qui traduit le retour à l'électroneutralité du système. Le deuxième mode, qui n'était pas présent dans le cas des électrolytes dissociés, est le mode de relaxation chimique décrivant le retour à l'équilibre de la réaction (4.2). Ces deux modes de relaxation, qui ne dépendent pas au premier ordre de q , ne sont pas propagatifs. Le troisième mode est diffusif et donne le coefficient de diffusion mutuelle qui est ici pour un électrolyte symétrique

$$D_m = (1 - \lambda) D_m^{NH} + \lambda D_3^0 \quad (4.6)$$

avec D_m^{NH} le coefficient de diffusion mutuelle de Nernst-Hartley donné par (3.1) et

$$\lambda = \frac{2C_3}{2C_3 + C_1}. \quad (4.7)$$

Ainsi, D_m est une moyenne entre le coefficient de diffusion de l'électrolyte dissocié (D_m^{NH}) et celui de la paire, la paire comptant deux fois plus.

4.2 Modes normaux du système non idéal

4.2.1 Flux des particules

Nous utilisons les mêmes équations de départ que celles obtenues à partir de l'équation de Smoluchowski dans le chapitre précédent. La seule différence vient du fait qu'il y a maintenant un troisième constituant ainsi que des termes de cinétique chimique. Pour chaque espèce i , les équations de continuité s'écrivent donc

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div } \mathbf{J}_i = S_i \quad (4.8)$$

où S_i est un terme de réaction chimique qui sera explicité plus loin. Dans le référentiel du solvant, nous avons vu que les flux des particules sont donnés avec une très bonne approximation par

$$\mathbf{J}_i = C_i \sum_k \left(\frac{D_i^0}{k_B T} \delta_{ik} + \Omega_{ik} \right) (-\mathbf{grad} \mu_k + Z_k e \mathbf{E}) \quad (4.9)$$

le gradient du potentiel chimique pouvant s'écrire

$$\mathbf{grad} \mu_i = k_B T \sum_j \left(\frac{\delta_{ij}}{C_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial C_j} \right) \mathbf{grad} C_j. \quad (4.10)$$

Les interactions hydrodynamiques sont décrites ici par le tenseur d'Oseen, ce qui donne pour les Ω_{ik} l'expression

$$\Omega_{ik} = \frac{2}{3\eta} C_k \int_0^\infty h_{ik}^0(r) r \, dr. \quad (4.11)$$

Nous utilisons dans cette équation la fonction de distribution d'équilibre $h_{ik}^0(r)$, ce qui revient à considérer que la relaxation est négligeable.

4.2.2 Écriture du terme de réaction chimique

La difficulté de notre étude vient de l'expression des termes S_i de création des particules mises en jeu dans la réaction chimique. Dans le cas des électrolytes symétriques n - n que nous allons considérer, les S_i sont reliés entre eux par

$$S_1 = S_2 = -S_3 \quad (4.12)$$

Pour résoudre le système et calculer D_m , il faut leur donner une expression explicite. Il est bien sûr impossible d'utiliser la même expression que dans le cas idéal (4.4). Elle ne donnerait pas la bonne loi d'action de masse pour l'équilibre puisqu'elle ne tient pas compte des activités. En effet, désormais, la loi d'action de masse de la réaction d'association (4.2) s'écrit

$$Ky = \frac{C_3^0}{C_1^0 C_2^0} \quad \text{avec} \quad y = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_3} \quad (4.13)$$

où γ_i représente le coefficient d'activité de i .

L'extension la plus évidente des lois cinétiques serait d'écrire les différents termes sous la forme

$$S_1 = -k_1^0 \gamma_1 \gamma_2 C_1 C_2 + k_{-1}^0 \gamma_3 C_3. \quad (4.14)$$

Mais cette écriture grossière ne permet pas de modéliser la cinétique des réactions parce qu'elle n'est pas en accord avec les études expérimentales.

Il manque dans cette expression un facteur essentiel qui est la dépendance des constantes cinétiques avec la concentration. Ce problème a été résolu la première fois par Brønsted [145, 146, 147] en proposant que, dans le chemin de la réaction, les réactifs forment un complexe intermédiaire 12^* en équilibre chimique avec les réactifs. La réaction a donc lieu en deux étapes :



ce qui donne le terme de cinétique chimique de la réaction dans le sens $1 + 2 \rightarrow 3$ suivant :

$$k_1^0 \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_{12^*}} C_1 C_2. \quad (4.16)$$

Il faut donc dans ce modèle faire dépendre la constante de réaction avec l'activité de l'intermédiaire réactionnel. Cela conduit à compliquer l'écriture des lois cinétiques. Leur validité reste d'ailleurs très limitée, puisque l'expression précédente de Brønsted n'est valable que dans le cadre du modèle utilisé [148].

On peut cependant supposer qu'il n'est pas nécessaire de très bien écrire ce terme de cinétique chimique pour obtenir D_m . En effet, la diffusion mutuelle est un processus en réponse linéaire, c'est à dire qu'elle concerne des systèmes très proches de l'équilibre. L'écriture exacte de la cinétique chimique peut donc se faire en réponse linéaire, en utilisant par exemple les lois de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, qui sont valables dans ce cas. Cela reviendrait d'ailleurs à écrire au premier ordre le terme de cinétique chimique sous la forme (4.14).

Il est même assez intuitif de penser que D_m ne doit pas dépendre de l'écriture de la cinétique de la réaction. En effet, le mode diffusif représente la diffusion commune des deux ions (en raison de l'électroneutralité) et de la paire (en raison de la réaction chimique). Le processus a donc lieu pour des temps bien supérieurs au temps de Debye et au temps de relaxation de la réaction chimique. Le détail de celle-ci ne doit donc pas compter. Nous allons donc utiliser l'écriture la plus générale possible de la réaction chimique en écrivant

$$S_1 = S_2 = -S_3 = k_a(C_3 - K_y C_1 C_2) \quad (4.17)$$

où k_a n'est pas une constante mais une fonction des variables intensives du système. Il représente l'écriture exacte inconnue de la cinétique chimique. La seule chose que suppose cette écriture, c'est qu'à l'équilibre, quand la loi d'action de masse est vérifiée, le terme de cinétique chimique est nul. Pour calculer explicitement le coefficient de diffusion mutuelle, il faut donc que celui-ci ne dépende pas de k_a qui n'est pas connue.

4.2.3 Calcul du coefficient de diffusion mutuelle

Nous allons comme dans le cas précédent utiliser la méthode des modes normaux. On considère donc de petits écarts δC_i par rapport aux concentrations d'équilibre C_i^0 :

$$C_i = C_i^0 + \delta C_i. \quad (4.18)$$

Le champ électrique est donné par l'équation de Poisson

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_j C_j Z_j = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_j \delta C_j Z_j. \quad (4.19)$$

La seconde égalité découle directement de l'électroneutralité valable avec les concentrations d'équilibre.

L'équation de conservation (4.8) devient alors, au premier ordre en concentrations δC_i

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta C_i}{\partial t} &= k_B T C_i^0 \sum_k \left(\frac{D_i^0}{k_B T} \delta_{ik} + \Omega_{ik} \right) \sum_j \left(\frac{\delta_{kj}}{C_k^0} + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial C_j} \right) \Delta \delta C_j \\ &+ \frac{e^2}{k_B T \epsilon_r \epsilon_0} C_i^0 \left(D_i^0 Z_i + k_B T \sum_k \Omega_{ik} Z_k \right) \sum_j Z_j \delta C_j = S_i. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Le terme de cinétique chimique est linéarisé en écrivant

$$S_1 = S_2 = -S_3 = k_3 \delta C_3 - k_1 \delta C_1 - k_2 \delta C_2 \quad (4.21)$$

où

$$\begin{aligned} k_1 &= k_a K y \left(C_2^0 + C_1^0 C_2^0 \frac{\partial \ln y}{\partial C_1} \right) \\ k_2 &= k_a K y \left(C_1^0 + C_1^0 C_2^0 \frac{\partial \ln y}{\partial C_2} \right) \\ k_3 &= k_a \left(1 - K C_1^0 C_2^0 \frac{\partial y}{\partial C_3} \right). \end{aligned} \quad (4.22)$$

On obtient alors le système d'équations linéaires

$$\frac{\partial \delta C_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \left(Q_{ij} - D_{ij} \Delta \right) \delta C_j = S_i \quad (4.23)$$

avec

$$D_{ij} = D_i^0 \delta_{ij} + C_i^0 D_i^0 \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial C_j} + k_B T \frac{C_i^0 \Omega_{ij}}{C_j^0} + k_B T C_i^0 \sum_k \Omega_{ik} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial C_j} \quad (4.24)$$

et

$$Q_{ij} = Z_j e^2 \frac{C_i^0}{k_B T \epsilon_r \epsilon_0} (Z_i D_i^0 + k_B T \sum_k Z_k \Omega_{ik}). \quad (4.25)$$

La méthode des modes normaux [74], décrite dans le chapitre précédent est ici assez compliquée car il y a trois constituants. Elle permet de calculer les différents modes du système. On obtient, comme pour le cas idéal, trois modes. Nous allons les expliciter dans le cas d'une association symétrique où la paire est neutre. Le premier mode est celui de Debye. Il est associé à la valeur propre caractéristique

$$s_1 = -Q_{11} - Q_{22} \quad (4.26)$$

et traduit le retour à l'électroneutralité. Notons que cette relaxation électrique n'est modifiée que par les effets hydrodynamiques. Elle ne dépend pas de l'écriture précise de la chimie. Le deuxième mode correspond à la relaxation chimique

$$s_2 = -k_1 - k_2 - k_3 \quad (4.27)$$

qui dépend explicitement de l'écriture de k_a . Il peut être, suivant les électrolytes, plus rapide ou plus lent que le mode de Debye. Dans le cas où il est plus petit, on peut le mesurer par des méthodes conductimétriques.

Le troisième mode

$$s_3 = -D_m q^2 \quad (4.28)$$

est le mode diffusif correspondant à la diffusion mutuelle. Son expression précise (donnée ici dans le cas des électrolytes symétriques où la paire 3 est neutre), s'écrit

$$D_m = (1 - \lambda)D_{12}^* + \lambda D_3^* \quad \text{avec :} \quad \lambda = \frac{k_1 + k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (4.29)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{12}^* = \frac{Q_{11}(D_{21} + D_{22} + D_{31} + D_{32})}{Q_{11} + Q_{22}} + \frac{Q_{22}(D_{11} + D_{12} + D_{31} + D_{32})}{Q_{11} + Q_{22}} \\ \quad + \frac{Q_{31}(D_{21} + D_{22} - D_{11} - D_{12})}{Q_{11} + Q_{22}} \\ D_3^* = D_{33} + \frac{D_{13}(Q_{22} + Q_{32}) + D_{23}(Q_{11} + Q_{31})}{Q_{11} + Q_{22}} \end{array} \right. \quad (4.30)$$

Si ni les interactions hydrodynamiques, ni les coefficients d'activité ne sont pris en compte, on retrouve logiquement les expressions (4.6) et (4.7). Comme dans le cas idéal, le coefficient de diffusion mutuelle D_m est une sorte de moyenne entre le coefficient de diffusion mutuelle des ions libres D_{12}^* et celui de la paire D_3^* . Mais la séparation des deux termes n'est plus totale. On perçoit par exemple dans D_{12}^* l'influence de la paire à cause des coefficients d'activité et des interactions hydrodynamiques. On remarque aussi que, comme on s'y attendait, D_m ne dépend pas de k_a . Il n'est donc bien que fonction de l'équilibre de la réaction chimique mais pas de sa cinétique qui n'a pas besoin d'être explicitée.

4.2.4 Simplification de l'expression de D_m

La méthode des modes normaux donne directement le coefficient de diffusion mutuelle, mais le résultat est loin d'être simple et il est assez différent de celui du cas sans association. Il est possible de le simplifier en considérant non pas les concentrations des trois espèces, mais celle des ions, libres ou associés. On écrit donc

$$C_i^T = C_i + C_3 \quad (4.31)$$

pour $i = 1, 2$. Dans cette expression, C_i^T est la concentration totale de l'ion i , libre ou associé.

Plaçons nous au delà du temps de relaxation de la réaction chimique. Dans ce cas la loi d'action de masse s'écrit au premier ordre en concentrations

$$k_3\delta C_3 - k_1\delta C_1 - k_2\delta C_2 = 0 \quad (4.32)$$

ce qui donne

$$\delta C_3 = \frac{k_1}{k_3}\delta C_1 + \frac{k_2}{k_3}\delta C_2. \quad (4.33)$$

Comme $\delta C_1^T = \delta C_1 + \delta C_3$ et $\delta C_2^T = \delta C_2 + \delta C_3$, on en déduit les relations de passage reliant les concentrations libres et liées :

$$\begin{pmatrix} \delta C_1^T \\ \delta C_2^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + k_1/k_3 & k_2/k_3 \\ k_1/k_3 & 1 + k_2/k_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta C_1 \\ \delta C_2 \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

En inversant la matrice, on peut en déduire les relations inverses

$$\begin{cases} \delta C_1 = (1 - x_1)\delta C_1^T - x_2\delta C_2^T \\ \delta C_2 = -x_1\delta C_1^T + (1 - x_2)\delta C_2^T \\ \delta C_3 = x_1\delta C_1^T + x_2\delta C_2^T \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} x_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \\ x_2 = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \end{cases} \quad (4.35)$$

Il est alors possible de transformer les équations de conservation linéarisées (4.23) à trois constituants en équations à deux constituants en additionnant la conservation de la paire à celle des deux autres. On obtient finalement, après utilisation de (4.35) pour $i = 1, 2$:

$$\frac{\partial \delta C_i^T}{\partial t} + \sum_{j=1}^2 (Q_{ij}^T - D_{ij}^T \Delta) \delta C_j^T = 0 \quad (4.36)$$

avec

$$\begin{cases} D_{ij}^T = D_{ij} + D_{3j} - x_j(D_{ii} + D_{3i} + D_{ij} + D_{3j} - D_{i3} - D_{33}) \\ Q_{ij}^T = Q_{ij} + Q_{3j} \end{cases} \quad (4.37)$$

On peut alors reprendre le calcul en modes normaux qui donne ici

$$D_m = \frac{Q_{11}^T(D_{22}^T - \frac{Z_2}{Z_1}D_{21}^T) + Q_{22}^T(D_{11}^T - \frac{Z_1}{Z_2}D_{12}^T)}{Q_{11}^T + Q_{22}^T}. \quad (4.38)$$

L'écriture des termes en D_{ij}^T peut se simplifier en utilisant la loi d'action de masse. Cela permet d'obtenir l'expression

$$D_{ij}^T = D_i^0 C_i^0 \frac{\partial \beta \mu_i}{\partial C_j^T} + k_B T C_i^0 \sum_{k=1}^3 \Omega_{ik} \frac{\partial \beta \mu_k}{\partial C_j^T} + D_3^0 C_3^0 \frac{\partial \beta \mu_3}{\partial C_j^T} + k_B T C_3^0 \sum_{k=1}^3 \Omega_{3k} \frac{\partial \beta \mu_k}{\partial C_j^T} \quad (4.39)$$

dont les deux premiers termes se rapportent à l'ion libre i et les deux derniers à l'espèce i sous forme de paire.

En utilisant la relation de Gibbs-Duhem et l'équilibre $\mu_3 = \mu_1 + \mu_2$ on peut obtenir une expression plus simple de D_m . Le résultat final est alors :

$$D_m = \frac{Q_{11}^T D_{21}^{*T} + Q_{22}^T D_{12}^{*T}}{Q_{11}^T + Q_{22}^T} \quad (4.40)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{ij}^T = \frac{Z_j e^2}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} \left[C_i (Z_i D_i^0 + k_B T \sum_{k=1}^3 Z_k \Omega_{ik}) + C_3 k_B T \sum_{k=1}^3 Z_k \Omega_{3k} \right] \\ D_{ij}^{*T} = (1 - \alpha) D_i^0 \frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \alpha D_3^0 \left(\frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} \right) \\ \quad + (1 - \alpha) k_B T \left[\Omega_{ii} \frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \Omega_{ij} \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} + \Omega_{i3} \left(\frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} \right) \right] \\ \quad + \alpha k_B T \left[\Omega_{3i} \frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \Omega_{3j} \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} + \Omega_{33} \left(\frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} \right) \right] \end{array} \right. \quad (4.41)$$

avec α le taux d'association et P la pression osmotique. Cette expression est formellement très proche de celle obtenue lorsqu'il n'y avait pas d'association. Dans l'expression de D_{ij}^{*T} , les termes se rapportant à la paire 3 sont dédoublés car le potentiel chimique de la paire est le somme des potentiels chimiques des deux ions.

Les expressions (4.40) et (4.41) sont formellement équivalentes à la formule (4.29) obtenue par la résolution classique des modes normaux. Elles donnent le coefficient de diffusion mutuelle d'un électrolyte *symétrique* dans le référentiel du solvant. Pour calculer D_m dans le cas des électrolytes dissymétriques, il faut reprendre tout le calcul qui est dans ce cas beaucoup plus compliqué, en particulier parce que la paire n'est pas neutre. Nous allons en fait proposer maintenant une autre méthode pour calculer le coefficient de diffusion

mutuelle équivalente à la précédente, mais beaucoup plus rapide.

4.3 Méthode des modes normaux avec des composants de mobilité multiple

4.3.1 Principe

Le paragraphe précédent suggère, par l'écriture du résultat, que tout se passe comme si chaque constituant 1 et 2 se comportait comme une espèce double représentant l'ion libre et la paire, de mobilité différente et de potentiel chimique donné par les lois de la thermodynamique. On peut utiliser cette idée pour calculer D_m beaucoup plus rapidement, dans des cas plus compliqués que celui d'un électrolyte symétrique. Il convient de bien noter que cette méthode n'est applicable que pour des échelles de temps bien supérieures à la durée de la réaction chimique. Par exemple, la valeur du temps de Debye donnée par cette méthode n'a pas de raison d'être valable si la durée de la réaction chimique est supérieure à la durée du retour à l'électroneutralité. En revanche, comme le coefficient de diffusion mutuelle ne dépend pas de la cinétique de la réaction, la valeur calculée sera correcte. Nous retrouverons d'ailleurs dans le cas des électrolytes symétriques la valeur obtenue dans la section précédente.

Considérons les trois espèces 1, 2 et 3. La réaction chimique d'association s'écrit en toute généralité $\nu_1 1 + \nu_2 2 = 3$. Le potentiel chimique de 3 est donné par la relation $\mu_3 = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2$. La concentration totale de chaque espèce $i = 1, 2$ sera dans ce cas $C_i^T = C_i + \nu_i C_3$. On pourra donc écrire

$$C_i^{\text{libre}} = (1 - \alpha_i) C_i^T \quad C_i^{\text{associé}} = \alpha_i C_i^T \quad C_3 = \frac{\alpha_1 C_1^T}{\nu_1} = \frac{\alpha_2 C_2^T}{\nu_2} \quad (4.42)$$

avec α_i le taux de dissociation de l'ion i . α_i étant donné par la loi d'action de masse, il dépend des concentrations.

Le calcul de la section précédente conduit à penser que le flux de l'espèce i , pour des temps plus grands que celui de la réaction chimique, peut s'écrire

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i = & (1 - \alpha_i) C_i^T \frac{D_i^0}{k_B T} [-\mathbf{grad} \mu_i + Z_i e \mathbf{E}] + \alpha_i C_i^T \frac{D_3^0}{k_B T} [-\mathbf{grad} (\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2) + Z_3 e \mathbf{E}] \\ & + C_i^T \sum_{k=1}^3 [(1 - \alpha_i) \Omega_{ik} + \alpha_i \Omega_{3k}] (-\mathbf{grad} \mu_k + Z_k e \mathbf{E}). \end{aligned} \quad (4.43)$$

L'expression du flux de i est ainsi dédoublée en parties libres et associées. Cette séparation ne pose pas de problème pour la partie concernant les potentiels chimiques. On avait vu d'ailleurs que la séparation est d'un point de vue thermodynamique fictive. Elle dépend de la convention que l'on prend pour définir la paire. En revanche, cette décomposition n'est pas du tout arbitraire pour décrire les propriétés dynamiques. La paire ne peut pas être traitée comme l'ion libre car sa mobilité est différente. Notons qu'il n'est pas facile de

justifier cette expression du flux de i à partir de l'équation de Smoluchowski, comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent. Si on veut garder un modèle à deux composants, il faut sûrement introduire dans l'équation de Smoluchowski, soit aussi des mobilités multiples, soit utiliser un traitement hydrodynamique beaucoup plus performant, en allant en particulier au delà de l'approximation de superposition des tenseurs à deux particules.

4.3.2 Expression générale du coefficient de diffusion mutuelle

Grâce à cette écriture des flux, le calcul effectif de D_m est grandement simplifié car nous n'avons que deux espèces. Le calcul des mode normaux ne met en jeu que les valeurs propres d'une matrice 2×2 . En principe, les α_i , Ω_{ij} et $\frac{\partial \beta \mu_i}{\partial C_i^T}$ ne sont pas constants, mais la linéarisation permet d'annuler leurs variations car au premier ordre elles sont multipliées par des termes de forces nuls à l'équilibre.

Le calcul est ainsi assez proche de celui effectué dans le cas des électrolytes symétriques. Dans le cas général d'un électrolyte quelconque, on obtient finalement l'expression

$$D_m = \frac{Q_{11}^T D_{21}^{*T} + Q_{22}^T D_{12}^{*T}}{Q_{11}^T + Q_{22}^T} \quad (4.44)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{ij}^T = \frac{Z_j e^2}{k_B T \epsilon_0 \epsilon_r} \left[(1 - \alpha_i) C_i^T (Z_i D_i^0 + k_B T \sum_{k=1}^3 Z_k \Omega_{ik}) + \alpha_i C_i^T (Z_3 D_3^0 + k_B T \sum_{k=1}^3 Z_k \Omega_{3k}) \right] \\ D_{ij}^{*T} = (1 - \alpha_i) D_i^0 \frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \alpha_i D_3^0 \left(\frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} \right) \\ \quad + (1 - \alpha_i) k_B T \left[\Omega_{ii} \frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \Omega_{ij} \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} + \Omega_{i3} \left(\frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} \right) \right] \\ \quad + \alpha_i k_B T \left[\Omega_{3i} \frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \Omega_{3j} \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} + \Omega_{33} \left(\frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} + \frac{\partial \beta P}{\partial C_j^T} \right) \right] \end{array} \right. \quad (4.45)$$

et $\alpha_i = \nu_i C_3 / C_i^T$ le taux de dissociation.

La méthode proposée est strictement équivalente à la précédente, comme on peut le vérifier dans le cas des électrolytes symétriques. Le résultat, obtenu sous une forme simple, est une généralisation de celui correspondant aux électrolytes dissociés. Un autre intérêt de ce calcul vient du fait qu'il est directement généralisable au cas des associations multiples ; il se ramènerait toujours aux deux espèces 1 et 2, alors que la méthode générale nécessite de calculer le déterminant d'une matrice d'ordre parfois bien supérieur à deux, ce qui ne peut se faire pratiquement que dans le cas idéal.

4.4 Evaluation des différentes grandeurs par MSA

Toutes les grandeurs d'équilibre et de transport nécessaires pour calculer D_m peuvent être obtenues à partir des $g_{ij}(r)$. On pourrait utiliser des méthodes numériques pour décrire le système. Mais ici, le calcul est plus difficile que dans la partie précédente car on a besoin des activités des constituants à cause de la réaction chimique, ce qui se fait par intégration [4] et nécessite donc plusieurs calculs pour un seul point de diffusion mutuelle. Ceci justifie l'utilisation de MSA où l'intégration est faite analytiquement.

4.4.1 Calcul des termes d'activité

La formule générale de D_m contient des dérivées par rapport aux concentrations totales. Il convient donc de les transformer en dérivées par rapport aux concentrations du système à trois composants. De façon générale

$$\frac{\partial \beta P}{\partial C_i^T} = \frac{\partial \beta P}{\partial C_1} \frac{\partial C_1}{\partial C_i^T} + \frac{\partial \beta P}{\partial C_2} \frac{\partial C_2}{\partial C_i^T} + \frac{\partial \beta P}{\partial C_3} \frac{\partial C_3}{\partial C_i^T} \quad (4.46)$$

ce qui fait que nous devons calculer les $\frac{\partial C_k}{\partial C_i^T}$ pour $k = 1, 2, 3$ et $i = 1, 2$. En notant $y = \gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} / \gamma_3$, l'équilibre s'écrit :

$$Ky = \frac{C_3}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2}}. \quad (4.47)$$

La différentiation de cette dernière équation, suivie de l'inversion de matrice donne après calculs l'expression des dérivées recherchées

$$\begin{cases} \delta C_1 = (1 - \nu_1 x_1) \delta C_1^T - \nu_1 x_2 \delta C_2^T \\ \delta C_2 = -\nu_2 x_1 \delta C_1^T + (1 - \nu_2 x_2) \delta C_2^T \\ \delta C_3 = x_1 \delta C_1^T + x_2 \delta C_2^T \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} x_1 = \frac{k_1^*}{\nu_1 k_1^* + \nu_2 k_2^* + k_3^*} \\ x_2 = \frac{k_2^*}{\nu_1 k_1^* + \nu_2 k_2^* + k_3^*} \end{cases} \quad (4.48)$$

les k_i^* étant donnés par

$$\begin{cases} k_1^* = K C_2^{\nu_2} C_1^{\nu_1-1} \left(\nu_1 y + C_1 \frac{\partial y}{\partial C_1} \right) \\ k_2^* = K C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2-1} \left(\nu_2 y + C_2 \frac{\partial y}{\partial C_2} \right) \\ k_3^* = 1 - K C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \frac{\partial y}{\partial C_3} \end{cases} \quad (4.49)$$

Nous avons de cette façon exprimé le coefficient de diffusion mutuelle par une formule entièrement à trois composants.

Utilisons MSA pour calculer les termes en y . On se place dans l'approximation $P_n = 0$. Le paramètre d'écrantage Γ est ainsi défini par l'équation implicite

$$\Gamma^2 = \pi L_B \sum_i C_i \frac{Z_i^2}{(1 + \Gamma \sigma_i)^2} \quad (4.50)$$

avec

$$L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}. \quad (4.51)$$

On peut séparer y en deux termes, coulombien et de sphères dures :

$$y = y^c y^{SD} \iff \ln y = \ln y^c + \ln y^{SD} \implies \frac{\partial y}{\partial C_i} = y \left(\frac{\partial \ln y^c}{\partial C_i} + \frac{\partial \ln y^{SD}}{\partial C_i} \right) \quad (4.52)$$

Les termes coulombiens sont [47] :

$$\ln y^c = -\nu_1 \frac{L_B \Gamma Z_1^2}{1 + \Gamma \sigma_1} - \nu_2 \frac{L_B \Gamma Z_2^2}{1 + \Gamma \sigma_2} + \frac{L_B \Gamma Z_3^2}{1 + \Gamma \sigma_3} \quad (4.53)$$

$$\frac{\partial \ln y^c}{\partial C_i} = -\frac{\partial \Gamma}{\partial C_i} \left(\frac{\nu_1 L_B \Gamma Z_1^2}{1 + \Gamma \sigma_1} + \frac{\nu_2 L_B \Gamma Z_2^2}{1 + \Gamma \sigma_2} - \frac{L_B \Gamma Z_3^2}{1 + \Gamma \sigma_3} \right) \quad (4.54)$$

avec

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial C_i} = \frac{\pi L_B Z_i^2}{2\Gamma(1 + \Gamma \sigma_i)^2 + 2\pi L_B \sum_k \frac{(1 + \Gamma \sigma_i)^2}{(1 + \Gamma \sigma_k)^3} C_k Z_k^2 \sigma_k} \quad (4.55)$$

Les termes de sphères dures, obtenus dans la même approximation qu'au chapitre précédent s'écrivent

$$\ln y^{SD} = -Y_0 \ln(1 - X_3) + \frac{3Y_1 X_2 + 3Y_2 X_1 + Y_3 X_0}{1 - X_3} + \frac{\frac{9}{2} Y_2 X_2^2 + 3Y_3 X_1 X_2}{(1 - X_3)^2} + \frac{3Y_3 X_2^2}{(1 - X_3)^3} \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln y^{SD}}{\partial C_i} = & \frac{W_0 \sigma_i^3 + 3W_1 \sigma_i^2 + 3W_2 \sigma_i + W_3}{1 - X_3} \\ & + \frac{3W_1 X_2 \sigma_i^3 + W_2 (3X_1 \sigma_i^3 + 9X_2 \sigma_i^2) + W_3 (X_0 \sigma_i^3 + 3(\sigma_i X_2 + \sigma_i^2 X_1))}{(1 - X_3)^2} \\ & + \frac{9W_2 X_2^2 \sigma_i^3 + W_3 (6X_1 X_2 \sigma_i^3 + 9X_2^2 \sigma_i^2)}{(1 - X_3)^3} + \frac{9W_3 X_2^3 \sigma_i^3}{(1 - X_3)^4} \end{aligned} \quad (4.57)$$

avec

$$Y_n = \nu_1 \sigma_1^n + \nu_2 \sigma_2^n + \sigma_3^n, \quad W_n = \frac{\pi}{6} Y_n, \quad X_n = \frac{\pi}{6} \sum_k C_k \sigma_k^n. \quad (4.58)$$

4.4.2 Mise en œuvre

Les autres grandeurs nécessaires pour calculer le coefficient de diffusion mutuelle ont déjà été données dans le chapitre précédent dans le cas où l'électrolyte était entièrement dissocié. Dans le cas présent, ils s'obtiennent par une généralisation immédiate en considérant un troisième constituant. Nous n'y reviendrons donc pas.

Le calcul de D_m nécessite la connaissance préalable du taux d'association et du paramètre d'écrantage Γ . Pour les applications numériques, nous les avons calculés grâce à l'équation implicite qui définit Γ et grâce à la loi d'action de masse, en utilisant une méthode de réinjection, les deux grandeurs se calculant simultanément. Les valeurs initiales de la boucle qui ont été choisies sont celles correspondant à une association idéale pour le taux d'association et à la théorie Debye-Hückel pour le paramètre d'écrantage ($\Gamma = \kappa_D/2$).

Il convient de ne pas oublier que tous nos calculs ont été faits dans le référentiel du solvant. Pour comparer avec les données expérimentales obtenues dans le référentiel des volumes, il faut donc utiliser la formule de conversion

$$D_m^{\text{exp}} = \Phi D_m^{\text{calc}} \quad (4.59)$$

avec D_m^{exp} et D_m^{calc} les deux coefficients de diffusion mutuelle, respectivement expérimental et calculé. La fraction volumique Φ est obtenue comme dans le chapitre précédent.

4.5 Résultats et discussion

4.5.1 Influence des différents paramètres

Notre modèle de diffusion mutuelle qui considère explicitement la paire d'ions nécessite cinq paramètres ajustables : les tailles des ions et de la paire, la constante d'association, et le coefficient d'autodiffusion de la paire à dilution infinie. Ce nombre est élevé et c'est l'inconvénient majeur de notre modèle. Dans la figure 4.1, nous présentons ce que l'on obtient pour le coefficient de diffusion mutuelle de ZnSO_4 avec les paramètres $\sigma_{\text{Zn}^{2+}} = 1,88 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{SO}_4^{2-}} = 5,16 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{paire}} = 7,04 \text{ \AA}$, $D_{\text{paire}} = 6,97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $K = 214 \text{ L mol}^{-1}$. Les coefficients d'autodiffusion de Zn^{2+} et de SO_4^{2-} à dilution infinie sont respectivement $7,05$ et $6,62 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

L'accord est, pour ces valeurs particulières des paramètres, excellent. La correction de référentiel est négligeable. Le volume molaire partiel de ZnSO_4 reste en effet très faible, la densité de la solution étant à peu près constante. La loi limite en racine carrée de la concentration n'est valable que pour des concentrations très petites, inférieures à $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. La paire se forme assez tôt et impose alors une valeur de D_m plus élevée. Notre modèle, en très bon accord avec les expériences pour des concentrations faibles, ne peut être appliqué au dessus de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. En effet, il prévoit une décroissance du coefficient de diffusion mutuelle assez brutale vers 2 mol L^{-1} , alors qu'elle n'a expérimentalement lieu que vers 3 mol L^{-1} . Ce comportement, qui avait déjà été observé dans le cas sans association est dû aux interactions hydrodynamiques. Aux hautes concentrations, comme on s'y attend,

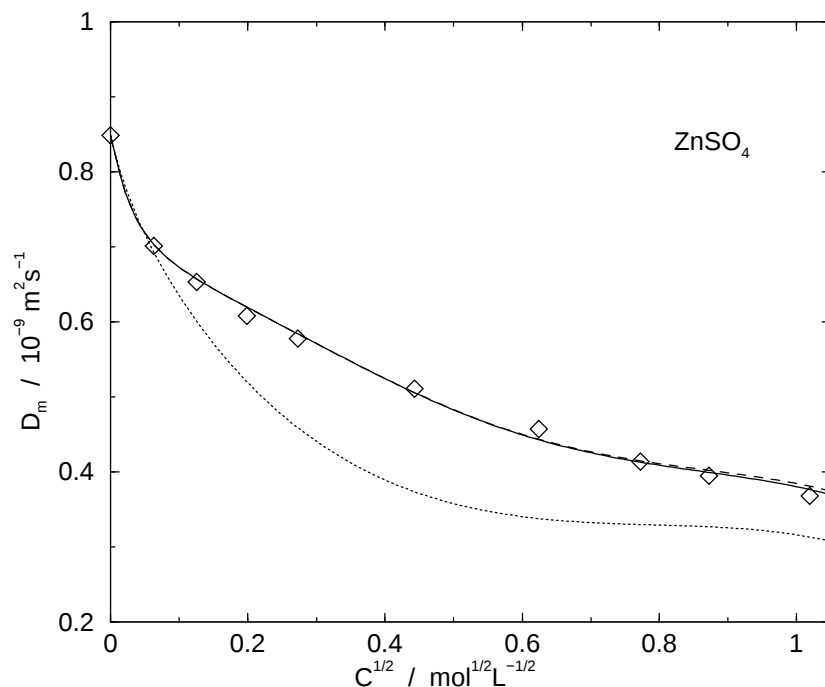


FIG. 4.1 – Coefficient de diffusion mutuelle de ZnSO_4 dans l'eau à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration. Trait plein : théorie. Tirets : théorie dans le référentiel du solvant (c'est à dire sans la correction de référentiel). Pointillés : théorie sans association. $\diamond$: valeurs expérimentales extraites de [140].

notre modèle, basé sur le tenseur d'Oseen, n'est plus valide parce qu'il surestime l'effet électrophorétique.

Afin d'essayer de diminuer le nombre de paramètres du modèle, nous avons ajusté ces différentes grandeurs afin de retrouver D_m dans différentes conditions. Les résultats sont donnés sur la figure 4.2. Sauf pour les deux ajustements avec des rayons moyens, les courbes de diffusion mutuelle obtenues sont toujours très proches des valeurs expérimentales et ne diffèrent pas significativement de celle donnée sur la figure 4.1.

On remarque que les diamètres des ions ne varient pas beaucoup pour les différentes séries d'ajustement. Cela signifie que ce sont des grandeurs déterminantes dans la valeur de D_m et elles ne peuvent pas être arbitrairement fixées. Ces diamètres ioniques sont toujours plus grands que le diamètre cristallographique des ions. Ils traduisent bien une hydratation positive. Pour diminuer le nombre de paramètres ajustables, on pourrait tout d'abord essayer un traitement avec des rayons moyens qui donne de très bons résultats dans le cas de la conductivité [100, 101]. Malheureusement, on constate que pour D_m , cela n'est pas possible. En effet, les ajustements obtenus sont mauvais, même si on se permet d'ajuster tous les autres paramètres. La valeur de K que l'on obtient est d'ailleurs assez différente de celle mesurée par d'autres techniques, ce qui réduit à néant tout espoir d'autocohérence

n	$\sigma_{\text{Zn}^{2+}}$	$\sigma_{\text{SO}_4^{2-}}$	σ_{paire}	D_{paire}	K	Σ
5	2,03 Å	5,59 Å	10,55 Å	6,87 10⁻¹⁰ m².s⁻¹	142 L.mol⁻¹	0,89 %
4	1,98 Å	5,22 Å	8,73 Å	6,73 10⁻¹⁰ m².s⁻¹	200 L.mol ⁻¹	1,1 %
4 (σ moyen)	3,10 Å	3,10 Å	8,80 Å	6,49 10⁻¹⁰ m².s⁻¹	297 L.mol⁻¹	3,1 %
3	1,69 Å	5,74 Å	7,17 Å	6,84 10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹	200 L.mol ⁻¹	1,6 %
2	1,80 Å	5,47 Å	7,28 Å	6,74 10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹	200 L.mol ⁻¹	2,0 %
2	1,88 Å	5,16 Å	7,04 Å	6,97 10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹	214 L.mol⁻¹	2,3 %
2	1,91 Å	5,16 Å	7,07 Å	6,94 10⁻¹⁰ m².s⁻¹	200 L.mol ⁻¹	2,4 %
1	1,91 Å	5,16 Å	7,07 Å	6,94 10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹	200 L.mol ⁻¹	2,4 %
1 (σ moyen)	3,07 Å	3,07 Å	6,13 Å	8,00 10 ⁻¹⁰ m ² .s ⁻¹	200 L.mol ⁻¹	8,5 %

FIG. 4.2 – Paramètres du modèle pour ZnSO_4 en modifiant le nombre des grandeurs ajustées. Les paramètres ajustés sont en caractère gras. Quand ils ne sont pas ajustés, $\sigma_{\text{SO}_4^{2-}}$ est le diamètre cristallographique, K la constante obtenue à partir des mesures de conductivité ou de calorimétrie, σ_{paire} est la somme des diamètres des ions et D_{paire} est donné par la relation de Stokes-Einstein $D_{\text{paire}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma_{\text{paire}}}$. Σ est l'écart type.

de notre modèle. Dans le cas de la conductivité qui dépend essentiellement de la relaxation définie par $g_{+-}(r)$, les auto-corrélations $g_{++}(r)$ et $g_{--}(r)$ ne jouaient qu'un rôle secondaire. Ici en revanche, leur importance est capitale à la fois pour les termes de pression osmotique et les termes d'interactions hydrodynamiques. Si l'on veut réduire le nombre de paramètres ajustables la seule solution n'est donc pas de faire un traitement en rayon moyen, mais de prendre pour un ion son diamètre cristallographique de Pauling en supposant qu'il est très peu solvaté, ce qui est ici le cas de SO_4^{2-} .

On remarque de la même façon dans 4.2 que le coefficient d'autodiffusion de la paire à dilution infinie D_{paire} est un paramètre crucial du modèle. Les valeurs ne changent pas beaucoup : elles sont toutes proches de $6,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (sauf pour les traitements en rayon moyen qui donnent de toute façon de mauvais résultats). Ceci est assez intuitif si l'on se rappelle que dans le cas idéal D_m est simplement une moyenne du coefficient des ions libres et de celui de la paire. Ce dernier est donc d'une importance capitale pour le modèle. En revanche, le diamètre de la paire semble pouvoir prendre des valeurs très différentes. Ceci se comprend assez bien car il n'influence pas au premier ordre en concentration le pourcentage de paires. Ceci est d'autant plus intéressant que l'hypothèse la plus critiquable de notre modèle est le traitement de la paire comme une sphère dure. Apparemment, la forme de cette particule n'influence pas trop la valeur de D_m et l'approximation sphérique paraît donc moins grossière. Si l'on veut limiter le nombre de paramètres, on peut donc utiliser la relation de Stokes-Einstein pour obtenir σ_{paire} ou affirmer que $\sigma_{\text{paire}} = \sigma_3 = \sigma_1 + \sigma_2$.

La constante d'association est comparable à celle obtenue à partir de la conductivité [100] ou à partir des mesures de chaleurs de dilution [6]. Dans le cas où l'on a ajusté les 5 paramètres, la valeur est un peu plus faible. En fait, dans ce cas, quand on regarde la courbe, on constate que les écarts avec les valeurs expérimentales ont lieu pour les faibles concentrations. Il manque donc probablement des mesures de D_m aux faibles concentrations pour obtenir une détermination plus précise dans ce cas. Il est ainsi possible d'utiliser la diffusion mutuelle pour mesurer la constante d'association K . On peut montrer que nos diamètres ioniques sont très proches de ceux calculés par les théories microscopiques de l'association. Si celle-ci est purement électrostatique, elle peut en effet être donnée par

$$\begin{aligned} K &= \int_{\sigma}^{+\infty} \left(e^{l/r} - 1 - \frac{l}{r} - \frac{l^2}{2r^2} - \frac{l^3}{6r^3} \right) 4\pi r^2 dr \\ &= 4\pi l^3 \sum_{i=4}^{+\infty} \frac{(l/\sigma)^3}{i!(i-3)} \end{aligned} \quad (4.60)$$

où $l = \frac{-z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon k_B T}$ et $\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$. Si $\sigma_1 = 2,03 \text{ \AA}$ et $\sigma_2 = 5,59 \text{ \AA}$, cette formule donne la valeur $K = 218 \text{ L.mol}^{-1}$, ce qui est de l'ordre de grandeur de la valeur ajustée ou obtenue par d'autres méthodes.

En conclusion, le moyen le plus simple pour diminuer le nombre de paramètres ajustables est d'ajuster la taille du cation et le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de la paire. Sauf pour le traitement en rayon moyen, on obtient de toute façon un excellent accord avec les valeurs expérimentales, la différence ($< 2\%$) étant d'ailleurs du même ordre de grandeur.

4.5.2 Autocohérence du modèle

Nous avons aussi étudié le coefficient de diffusion mutuelle de MgSO_4 . Le résultat est donné sur la figure 4.3 avec les paramètres $\sigma_{\text{Mg}^{2+}} = 2,15 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{SO}_4^{2-}} = 5,50 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{paire}} = 10,14 \text{ \AA}$, $D_{\text{paire}} = 6,71 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $K = 161 \text{ L mol}^{-1}$. La valeur de la constante est ici exactement celle obtenue par des mesures calorimétriques [6]. Si on applique la procédure décrite précédemment pour diminuer le nombre de paramètres ajustables, le résultat est toujours en très bon accord avec les valeurs expérimentales, l'erreur étant toujours inférieure à 3 %. Les paramètres ajustés sont alors $\sigma_{\text{Mg}^{2+}} = 2,15 \text{ \AA}$ et $D_{\text{paire}} = 7,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ici encore, on remarque que la correction de référentiel est très faible.

Comme pour notre étude du chapitre précédent, on peut tester l'autocohérence du modèle primitif résolu dans notre théorie MSA, en vérifiant si nos paramètres sont capables de retrouver les autres propriétés de transport et d'équilibre. Avec les mêmes paramètres que pour les figures 4.1 et 4.3, la pression osmotique obtenue, qui est donnée dans la figure 4.4 est en assez bon accord avec les valeurs expérimentales.

On peut aussi comparer avec la conductivité. Dans le cas de MgSO_4 , le traitement par MSA [101] permet de retrouver très précisément les valeurs expérimentales avec $\sigma_{\text{Mg}^{2+}} = 1,3 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{SO}_4^{2-}} = 5,2 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{paire}} = 7,0 \text{ \AA}$, et $K = 170 \text{ L mol}^{-1}$, ce qui correspond assez bien à

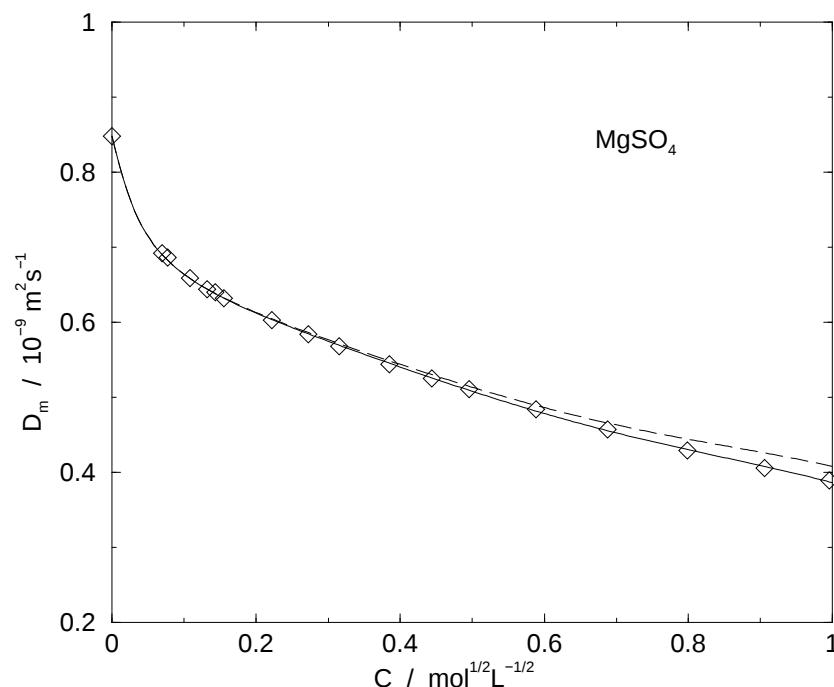


FIG. 4.3 – Coefficient de diffusion mutuelle de MgSO_4 dans l'eau à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration. Trait plein : théorie. Pointillés : théorie dans le référentiel du solvant (c'est à dire sans la correction de référentiel). $\diamond$: valeurs expérimentales extraites de [140].

nos paramètres. Notons que la conductivité n'étant pas influencée par le mouvement de la paire, elle ne dépend pas du coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de celle-ci. Dans le cas de ZnSO_4 , le traitement MSA de la conductivité n'a été proposé qu'en rayon moyen. Il redonne les valeurs expérimentales avec les mêmes paramètres que les nôtres, la taille des ions $\sigma_{\text{Zn}^{2+}} = \sigma_{\text{SO}_4^{2-}} = 3,0 \text{ \AA}$ restant assez proche du diamètre moyen que l'on peut calculer à partir de nos paramètres de diffusion mutuelle. En tout état de cause, l'autocohérence du modèle primitif testée sur plusieurs grandeurs paraît assez bien vérifiée.

4.6 Conclusion

La théorie de la diffusion mutuelle des électrolytes associés que nous avons proposée se fondait sur un traitement explicite de la paire, tant pour les propriétés d'équilibre que pour sa mobilité. En appliquant la théorie MSA pour les calculs des différentes grandeurs, un très bon accord a été trouvé jusqu'à des concentrations élevées pour les électrolytes symétriques qui ont été étudiés. Il serait possible d'appliquer notre théorie à d'autres électrolytes dans l'eau, ou dans d'autres solvants, même si globalement les mesures aux hautes concentrations pour lesquelles notre modèle est particulièrement intéressant, ne sont pas si courantes. Les

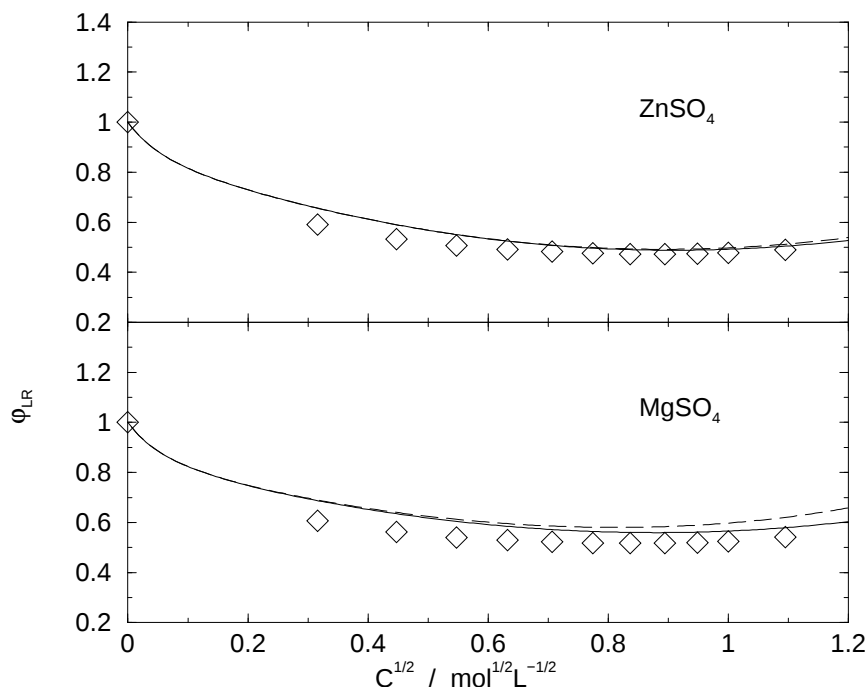


FIG. 4.4 – Coefficient osmotique (au niveau Lewis-Randall) de ZnSO_4 et de MgSO_4 dans l'eau à 25 °C en fonction de la racine carrée de la concentration. Trait plein : théorie MSA. Pointillés : théorie au niveau Mac Millan-Mayer (c'est à dire sans correction). $\diamond$: valeurs expérimentales extraites de [7].

valeurs de la constante d'association que nous avons obtenues se sont révélées être en très bon accord avec celles mesurées par d'autres méthodes. Notre théorie de la diffusion mutuelle propose ainsi une méthode pour mesurer K .

Notre théorie pourrait aussi assez directement être appliquée à la diffusion de constituants plus gros comme celle de micelles formées par l'association de surfactants [149]. Il faudrait néanmoins aller dans ce cas au delà de l'approximation $P_n = 0$. De même, elle pourrait être assez facilement généralisée à la diffusion dans les mélanges d'électrolytes [150, 151, 125, 152], ce qui pourrait être un test encore plus déterminant du modèle primitif.

Rappelons pour conclure que même si nos calculs sont valables dans une très bonne approximation, la théorie qui la fonde (celle du mouvement brownien) et le modèle utilisé (le modèle primitif) sont loin d'être exacts. L'accord avec les données expérimentales (de l'ordre de quelques %) ne peut donc pas être aussi précis que les incertitudes de la mesure.

Chapitre 5

Calcul du coefficient de diffusion mutuelle par dynamique brownienne

Sommaire

5.1	Méthode de la dynamique brownienne	120
5.2	Calcul des coefficients de transport	123
5.3	Résultats et discussion	129

Dans les deux chapitres précédents, nous avons calculé explicitement le coefficient de diffusion mutuelle dans le cadre de l'approximation MSA. Nous proposons ici le moyen de l'obtenir par dynamique brownienne. L'intérêt d'utiliser une telle méthode de simulation est évident : il est alors possible de décrire la dynamique du système quel que soit le modèle microscopique utilisé. On peut ainsi obtenir le transport des ions pour n'importe quel potentiel d'interaction entre les particules. De plus, la dynamique brownienne est une méthode exacte dans son principe, c'est à dire que si on était capable de calculer avec une précision infinie et avec un très grand nombre de particules, on aurait un résultat qui s'approcherait aussi près que l'on veut de la valeur exacte. Elle permet donc de valider nos théories analytiques. Ce chapitre propose une nouvelle méthode de calcul de D_m par dynamique brownienne, en l'appliquant sur l'exemple simple des électrolytes dissociés. Il pourra donc servir d'étape pour la description complète du transport dans des systèmes plus complexes, comme par exemple dans le cas des polyélectrolytes [153].

Nous simulerons ici deux électrolytes simples, KCl et LiCl. Le calcul de grandeurs indépendantes du référentiel, comme le coefficient d'autodiffusion ou la conductivité, par dynamique brownienne, avait déjà été proposé [39, 154, 155, 156, 153]. Nous nous intéresserons ici au problème du référentiel, qui n'a jamais été résolu dans le cas de la dynamique brownienne. Il nous sera alors possible de donner une méthode efficace pour calculer D_m . Cette étude constituera ainsi, par la comparaison des résultats des différentes grandeurs de transport, un test encore plus discriminant du modèle primitif que le précédent, où la méthode analytique de résolution Smoluchowski-MSA nécessitait plusieurs approximations.

5.1 Méthode de la dynamique brownienne

5.1.1 Équation stochastique du mouvement

Algorithme d'Ermak

Nous nous plaçons ici au niveau Smoluchowski. Les seuls paramètres microscopiques du système sont ainsi les positions $\mathbf{r}_i$ des particules i à l'instant t . L'équation du mouvement (2.142) avec la règle de lecture $\alpha = 0$ (choix d'Itô) permet d'obtenir un algorithme explicite, proposé à l'origine par Ermak [110], donnant le déplacement $\Delta \mathbf{r}$ des N particules de la boîte de simulation entre les temps t et $t + \Delta t$:

$$\Delta \mathbf{r} = \left(\beta \bar{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \bar{\mathbf{D}} \right) \Delta t + \mathbf{R} \quad (5.1)$$

avec $\beta = 1/k_B T$. Les particules sont supposées sphériques sans degrés de liberté de rotation. Δt est le pas de temps, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1^T, \mathbf{r}_2^T, \dots, \mathbf{r}_N^T)^T$ est le vecteur à $3N$ dimensions représentant les configurations des ions¹, et $\mathbf{F} = (\mathbf{F}_1^T, \dots, \mathbf{F}_N^T)^T$ sont les forces agissant sur les particules au début du pas de temps, qui dépendent du potentiel d'interaction² choisi.

$\mathbf{R}$ est un déplacement aléatoire obtenu à partir d'une distribution gaussienne

$$W(\mathbf{R}) = \frac{1}{(4\pi\Delta t)^{3N/2}(\det \bar{\mathbf{D}})^{1/2}} \exp \left(-\frac{1}{4\Delta t} \mathbf{R} \cdot \bar{\mathbf{D}}^{-1} \cdot \mathbf{R} \right) \quad (5.2)$$

de moyenne nulle et de variance $\langle \mathbf{R} \mathbf{R}^T \rangle = 2\bar{\mathbf{D}}\Delta t$. Celle-ci modélise donc bien un bruit blanc gaussien. Ce terme de déplacement aléatoire dépend de la matrice de diffusion $\bar{\mathbf{D}}$ prise au temps t , en raison de la règle de lecture $\alpha = 0$. Cet algorithme d'Ermak est équivalent à l'équation de Smoluchowski quand $\Delta t \rightarrow 0$.

Il est ainsi possible de calculer les « trajectoires » des particules à partir des potentiels d'interaction et du tenseur hydrodynamique choisi. La méthode nécessite des calculs assez longs si l'on veut décrire le système au delà du temps de Debye τ_D . Wood et Friedman [157] avaient simulé une solution aqueuse de NaCl en prenant $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$ s et en ne retenant qu'une configuration sur 1000. Pour que la simulation corresponde à une durée supérieure au temps de Debye, il avait fallu calculer plusieurs millions de configurations, ce qui est coûteux en temps.

Algorithme de dynamique brownienne « smart »

Nous avons utilisé l'algorithme de dynamique brownienne « smart » pour diminuer la durée de nos calculs. Il permet d'augmenter le pas de temps utilisé et d'obtenir des trajectoires de longueur suffisante pour calculer les coefficients de transport. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Jardat [39] qui a proposé de généraliser la méthode de Monte Carlo « smart » de Rossky [158] en tenant compte des interactions hydrodynamiques.

¹Nous notons ici $\mathbf{V}^T$ la matrice transposée du vecteur $\mathbf{V}$.

²moyenné sur les configurations du solvant

Le principe consiste à prendre un pas de temps Δt assez grand, mais en rejetant certains déplacements peu probables. En pratique, on calcule à partir de la configuration au temps t une configuration d'essai au temps $t + \Delta t$ grâce à l'algorithme d'Ermak. A partir de celle-ci on peut en déduire une probabilité d'acceptation calculée dans l'ensemble canonique et dont l'expression détaillée est donnée par exemple dans [39]. Cette nouvelle configuration est alors acceptée (on passe alors à un autre pas de temps) ou rejetée, suivant l'algorithme de Metropolis.

La chaîne de Markov que l'on obtient n'est pas biaisée. Les propriétés d'équilibre obtenues sont donc les bonnes. Comme nous sommes ici intéressés par les propriétés de transport, on peut se demander si la dynamique générée par l'algorithme est correcte. En fait, le rejet de déplacements irréalistes revient à éviter en général les configurations les plus répulsives. La méthode ne décrit donc pas précisément la dynamique des particules proches. Mais celle-ci n'est pas le paramètre fondamental du modèle. D'ailleurs, nos calculs MSA supposaient une répulsion dure alors que nos simulations prendront un potentiel mou. De plus, les particules étant chargées, elles subissent le potentiel coulombien qui peut raisonnablement être considéré constant pour des plus grands pas de temps. En pratique, le pas de temps restera suffisamment petit (proche de 10^{-13} s) pour que le taux d'acceptation reste supérieur à 70 %. Heyes et Branka [159] ont montré que pour des systèmes colloïdaux de grande fraction volumique la méthode « smart » conduit à la même dynamique que la méthode de dynamique brownienne classique avec des pas de temps plus courts, comme nous l'avons d'ailleurs vérifié dans le cas de nos électrolytes. Cela justifie donc l'utilisation de l'algorithme pour décrire la dynamique du système.

5.1.2 Interactions entre les particules

Interactions hydrodynamiques

Elles sont introduites dans l'algorithme du mouvement par le tenseur de diffusion $\bar{\mathbf{D}}$ de dimension $3N \times 3N$. Quand elles sont négligées, $\bar{\mathbf{D}}$ est diagonal et constant, les termes diagonaux étant simplement les coefficients d'autodiffusion des particules à dilution infinie (D_i^0 pour l'ion i). Pour les prendre en compte, nous avons utilisé le tenseur de Rotne-Prager [94, 132, 160] :

$$\mathbf{D}_{ij} = D_i^0 \mathbf{I} \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \frac{k_B T}{8\pi\eta r_{ij}^3} \left(\mathbf{I} r_{ij}^2 + \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}^T + \frac{\varsigma_i^2 + \varsigma_j^2}{r_{ij}^2} \left(\frac{1}{3} \mathbf{I} r_{ij}^2 - \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}^T \right) \right) \quad (5.3)$$

avec $\varsigma_i = k_B T / 6\pi\eta D_i^0$ le rayon *de Stokes* de la particule i , δ_{ij} le symbole de Kronecker et r_{ij} la distance entre les particules i et j . Le tenseur de Rotne-Prager est défini positif par construction et sa divergence est nulle.

Cette expression n'est valable que si $\varsigma_i + \varsigma_j < r_{ij}$. Si les particules se recouvrent, nous avons utilisé l'expression généralisée de Bernard [39]. Cela peut arriver car notre potentiel d'interaction est mou et les diamètres du potentiel ne sont pas les mêmes que les diamètres hydrodynamiques.

Les interactions hydrodynamiques n'ont été calculées qu'entre les particules de la boîte, même si les conditions aux limites du système étaient périodiques. A longue distance, le tenseur hydrodynamique décroissant en $1/r$, on aurait pu essayer de prendre en compte l'influence des images de toutes les particules, situées dans les autres boîtes, par une méthode de sommation proche de celle d'Ewald dans le cas des interactions électrostatiques. Nous ne l'avons pas fait pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les interactions hydrodynamiques ne sont pas exactement en $1/r$, car elles ne sont pas isotropes, ce qui fait que leur portée effective est plus courte. Ensuite, un tel calcul ne serait pas physiquement cohérent. Le temps de propagation du mouvement du solvant sur une distance d peut être grossièrement estimé par $\tau = \rho d^2 / \eta$ avec ρ la masse volumique du fluide. Dans le cas d'une échelle de distances de quelques dizaines d'angstrom, ce qui est l'ordre de grandeur de nos tailles de boîtes, τ est de l'ordre de la picoseconde. Comme le pas de temps de la simulation est de l'ordre d'un dixième de picoseconde, cela signifie que les interactions hydrodynamiques n'ont pas le temps d'être transmises au delà de la boîte de simulation. Pour traiter convenablement le problème, il faudrait en fait utiliser un formalisme hydrodynamique dépendant du temps, avec le terme en $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$ dans l'équation de Stokes. La prise en compte des interactions hydrodynamiques avec les images des particules dans les autres boîtes n'est donc pas possible facilement ; elle demanderait d'ailleurs des temps de calculs déraisonnables.

Potentiels d'interaction entre les ions

Nous avons simulé le comportement de solutions de KCl et de LiCl modélisées par un potentiel d'interaction comprenant une partie répulsive en $1/r^{12}$ [23] et une partie coulombienne :

$$V_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B_{ij}e^2}{12(a_i + a_j)} \left(\frac{a_i + a_j}{r} \right)^{12} + \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}. \quad (5.4)$$

où a_i est le rayon de l'ion i . B_{ij} est un paramètre choisi de telle sorte que le minimum du potentiel cation-anion corresponde à la somme des rayons $a_i + a_j$. Nous avons conservé la même règle pour les autres interactions, ce qui fait que dans tous les cas $B_{ij} = 0,01277$.

	K ⁺	Li ⁺	Cl ⁻
calc. MSA	1,475	2,175	1,810
dyn. brown.	1,623	2,44	1,991 (KCl) et 2,03 (LiCl)

FIG. 5.1 – Rayons des ions en angstrom utilisés dans les calculs MSA et dans les simulations de dynamique brownienne pour les solutions aqueuses de KCl et de LiCl à 25 C.

Les rayons des ions sont donnés dans le tableau 5.1. Les rayons utilisés en dynamique brownienne sont légèrement plus grands que ceux obtenus par nos calculs MSA. En effet, le potentiel répulsif de la dynamique brownienne est *mou*. A cause de l'agitation thermique, la distance entre deux particules peut être plus petite que la somme de leur rayon, dans certaines configurations. Pour pouvoir comparer avec des calculs MSA où l'interaction est

ture, il faut donc un peu augmenter la taille des rayons utilisés en dynamique brownienne pour que les potentiels soient similaires. Nous avons ainsi choisi de les prendre plus grands avec le même rapport pour les deux ions. Ce dernier a été choisi pour obtenir des coefficients osmotiques, calculés par HNC, identiques pour nos deux modèles d'interactions (dures et molles) à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. La comparaison aurait été plus facile en utilisant des simulations de dynamique brownienne pour des sphères dures [161, 162], mais elle n'ont jamais été étendues aux cas des particules chargées.

Les interactions coulombiennes ont été calculées en tenant compte des images de toutes les particules dans toutes les boîtes en utilisant la méthode de la sommation d'Ewald [163, 37], les conditions aux limites du système étant périodiques cubiques. Les paramètres de cette sommation ont été ajustés par le critère proposé par Lobaskin et Linse [164].

5.1.3 Mise en œuvre

Nous avons cherché à simuler les solutions aqueuses de KCl et de LiCl à quatre concentrations différentes : 0,5, 1, 1,5, et 2 mol.L^{-1} . Les calculs ont été réalisés avec et sans interactions hydrodynamiques. Le système comprenait 216 ions placés dans une boîte cubique avec des conditions aux limites périodiques. Les interactions répulsives ont été calculées par la convention du minimum image. Cela signifie que chaque particule interagit avec les autres particules de la boîte ou avec leur image située dans une boîte voisine si elle est plus proche. Ces interactions à courte portée étaient coupées si la distance entre les particules était supérieure à la moitié de la boîte. Le pas de simulation qui a varié de 0,1 ps pour $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à 0,03 pour $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$, a été choisi de telle sorte que le taux d'acceptation de l'algorithme « smart » soit toujours supérieur à 70 %. Les grandeurs statiques et dynamiques ont été calculées sur cinq trajectoires successives contenant chacune 50 000 pas de temps et ayant au préalable été équilibrées sur au moins 150 000 pas calculés sans interactions hydrodynamiques.

Le calcul des coefficients de transport nécessite le calcul de fonctions d'autocorrélation. Elles ont été obtenues en utilisant une technique de transformation de Fourier rapide [165] *exacte*.

5.2 Calcul des coefficients de transport

5.2.1 Formules sans référentiel explicite

La dynamique brownienne a déjà permis de calculer les coefficients d'autodiffusion des ions pour différentes concentrations [39]. Dans ce cas, il est possible d'utiliser soit la formule des déplacements quadratiques moyens

$$D_i^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle}{6t} \quad (5.5)$$

soit la formule de type Kubo équivalente, obtenue par la théorie de la réponse linéaire au niveau Smoluchowski [115] :

$$D_i^s = D_i^0 - \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \left(\frac{D_i^0}{k_B T} \right)^2 \langle \mathbf{F}_i(0) \cdot \mathbf{F}_i(t) \rangle. \quad (5.6)$$

Dans ce cas, le problème du référentiel ne se pose pas, puisque D_i^s n'en dépend pas. De même, la conductivité peut être calculée par (2.144).

Pour calculer le coefficient de diffusion mutuelle, on peut commencer par chercher les expressions générales sans se soucier du référentiel. Le problème est ici plus compliqué car D_m n'est pas relié directement aux coefficients d'Onsager L_{ij} . Il faut ainsi passer par une étape de thermodynamique des phénomènes irréversibles pour obtenir son expression. Mais ici le calcul n'a pas besoin d'être refait : il correspond exactement à la partie résolue en modes normaux de notre dérivation de D_m à partir de Smoluchowski dans les chapitres précédents. Il convient juste d'utiliser la correspondance

$$L_{ij} = TC_i \left(\delta_{ij} \frac{D_i^0}{k_B T} + \Omega_{ij} \right). \quad (5.7)$$

On obtient ainsi directement

$$D_m = \frac{Q_1 D_2^* + Q_2 D_1^*}{Q_1 + Q_2} \quad (5.8)$$

avec

$$Q_i = Z_i (Z_1 L_{i1} + Z_2 L_{i2}) \quad (5.9)$$

et

$$D_i^* = \frac{k_B}{C_i} \left(L_{i1} \frac{\partial P}{\partial C_1} + L_{i2} \frac{\partial P}{\partial C_2} \right) \quad (5.10)$$

avec $Z_i e$ la charge de l'espèce³ i , C_i sa concentration et P la pression osmotique de la solution.

Pour calculer D_m , il suffit donc d'obtenir une formule microscopique pour L_{ij} . On a vu que celui-ci était relié aux coefficients d'autodiffusion et de diffusion distincts [166] par

$$L_{ij} = \delta_{ij} \frac{C_i}{k_B} D_i^s + \frac{C_i C_j}{k_B (C_i + C_j)} D_{ij}^d. \quad (5.11)$$

Les trois coefficients de diffusion distincts peuvent être obtenus par la théorie de la réponse linéaire au niveau Smoluchowski [115]. Une application directe donne alors

$$D_{ij}^d = \frac{1}{3} \left[\text{tr} \langle (N_i + N_j) \overline{\mathbf{D}}_{ij} \rangle - \int_0^\infty dt \frac{D_i^0 D_j^0}{(k_B T)^2} \langle (N_i + N_j) \mathbf{F}_i(0) \cdot \mathbf{F}_j(t) \rangle \right], \quad (5.12)$$

³Il convient ici de faire attention à nos notations qui peuvent prêter à confusion. Ici, les lettres i et j représentent les *espèces* des particules. En revanche, dans la section précédente, il s'agissait simplement de leur *numéro*. En pratique, le problème ne se pose pas puisque l'on ne mélange pas de formules microscopiques et macroscopiques.

où les particules i et j sont distinctes, même si elles peuvent être de la même espèce. N_i est le nombre de particules de l'espèce i dans la boîte de simulation. $\overline{\mathbf{D}}_{ij}$ est la sous-matrice 3×3 de $\overline{\mathbf{D}}$ qui contient les éléments $D_{3i-2\dots 3i, 3j-2\dots 3j}$.

Ces formules sont a priori satisfaisantes. On peut par exemple retrouver l'expression (2.144) de la conductivité en utilisant la formule thermodynamique

$$\sigma = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \frac{Z_i Z_j e^2}{T} L_{ij}. \quad (5.13)$$

On pourrait donc croire que cette expression des D_{ij}^d constitue, avec celle des D_i^s , le fondement microscopique qui permet d'obtenir tous les coefficients de transport dérivés de l'approximation diffusive, au niveau Smoluchowski. Malheureusement, il y a un gros problème de divergence : le premier terme de (5.12) diverge. En utilisant pour modéliser les interactions hydrodynamiques le tenseur de Rotne-Prager qui donne le bon comportement aux grandes distances, on montre en effet :

$$\frac{1}{3} \text{tr} \langle (N_i + N_j) \overline{\mathbf{D}}_{ij} \rangle = \frac{k_B T}{6\pi\eta} \langle (N_i + N_j) \frac{1}{r_{ij}} \rangle = \frac{2k_B T}{3\eta} (C_i + C_j) \int_0^\infty r g_{ij}(r) dr. \quad (5.14)$$

À la limite thermodynamique, cette expression diverge puisque $g(r) \rightarrow 1$ quand $r \rightarrow +\infty$. Il n'y a pas de problème pour la conductivité, car cette divergence s'annule en raison de l'électroneutralité, mais le problème est réel pour les autres coefficients de transport.

Nous devons donc éliminer cette divergence. Nous verrons que cela est possible en traitant explicitement la question du référentiel. Le problème est même en fait beaucoup plus général : quel est exactement le référentiel utilisé en dynamique brownienne ? Jusqu'à présent, à notre connaissance, seuls les coefficients d'autodiffusion ou de conductivité ont été calculés par cette technique ; il n'était donc pas nécessaire de répondre à cette question. Mais si nous voulons proposer une méthode acceptable pour calculer D_m , nous ne pouvons l'éviter.

5.2.2 Référentiel dans les simulations de dynamique brownienne

Vitesse moyenne du solvant

Le référentiel utilisé dans les simulations de dynamique brownienne peut être déterminé en calculant la vitesse moyenne du solvant. En notant $\overline{\mathbf{T}}$ le tenseur hydrodynamique, la vitesse du solvant en $\mathbf{r}$ due à la force $\mathbf{F}_i$ sur la particule i située en $\mathbf{r}_i$ est

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{r}) = \overline{\mathbf{T}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{F}_i \quad (5.15)$$

Si $\mathbf{r}$ est suffisamment grand, le tenseur hydrodynamique est égal à la fonction de Green de l'équation de Stokes qui est le tenseur d'Oseen

$$\overline{\mathbf{T}}_{\text{Oseen}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}}{r^2} \right). \quad (5.16)$$

La vitesse moyenne du solvant est définie par

$$\mathbf{v}_0 = \frac{1}{V} \int \sum_i \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{F}_i d^3\mathbf{r} \quad (5.17)$$

où V est le volume de la boîte de simulation. Puisque le système est isolé, la somme des forces agissant sur les particules est nulle ($\sum_i \mathbf{F}_i = 0$). Par conséquent, l'intégration de la vitesse totale donne un résultat nul. Mais cet argument est *trompeur* car il ne signifie pas que les simulations de dynamique brownienne sont réalisées dans le référentiel du solvant.

En effet, la vitesse moyenne du solvant est définie comme la vitesse moyenne *à l'intérieur* du système, c'est à dire *à l'intérieur de la boîte de simulation*. L'intégration de la vitesse totale est certes nulle, mais le champ hydrodynamique à longue distance ne peut pas être négligé, même à la limite thermodynamique, en raison de la longue portée des interactions hydrodynamiques (en $1/r$). Il faut donc enlever la partie extérieure de l'intégrale. La vraie vitesse moyenne du solvant calculée à l'intérieur du système est donc

$$\mathbf{v}_0 = \frac{1}{V} \int_{in} \sum_i \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i) \mathbf{F}_i d^3\mathbf{r} = -\frac{1}{V} \int_{out} \sum_i \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i) \mathbf{F}_i d^3\mathbf{r}. \quad (5.18)$$

où *in* et *out* représentent l'espace intérieur et extérieur de la boîte de simulation.

En calculant la transformée de Fourier de (5.15), nous pouvons calculer celle du champ de vitesse du solvant dans tout l'espace au premier ordre en q :

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{q}) \underset{q \rightarrow 0}{=} \frac{1}{V} \sum_k i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k \left(1 - \frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}}{q^2} \right) \frac{\mathbf{F}_k}{\eta q^2} \quad (5.19)$$

avec q la variable réciproque de r dans l'espace de Fourier. Puisque nous sommes ici intéressés aux grands r ($q \rightarrow 0$), nous avons utilisé le tenseur d'Oseen. Loin du système, il y a donc un champ dipolaire qui ne peut pas être négligé.

Flux des particules dans le référentiel du solvant

La seule façon de dépasser cette difficulté est de se placer explicitement dans le référentiel du solvant, comme nous l'avons fait pour nos calculs analytiques. Dans le cas des descriptions en solvant discret (au niveau Liouville), Raineri et Friedman [167] ont d'ailleurs montré que les simulations de dynamique moléculaire pouvaient être obtenues dans n'importe quel référentiel si celui-ci est considéré explicitement.

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire au niveau Smoluchowski [115], le flux d'une particule de type i quand une force extérieure $\mathbf{F}_j^0$ est appliquée sur toutes les particules de type j est

$$\mathbf{J}_i = \frac{1}{3k_B T V} \left\langle \sum_i^{N_i} \sum_j^{N_j} \left(\text{tr} \bar{\mathbf{D}}_{ij} - \int_0^\infty \frac{D_i^0 D_j^0}{(k_B T)^2} \mathbf{F}_i(0) \mathbf{F}_j(t) dt \right) \right\rangle \mathbf{F}_j^0 \quad (5.20)$$

où $\mathbf{F}_k$ sont les forces internes entre les particules. La vitesse moyenne du solvant est calculée en prenant la transformée de Fourier de (5.15), sauf que désormais une force extérieure $\mathbf{F}_j^0$ est ajoutée sur toutes les particules de type j . On obtient

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{q}) \underset{q \rightarrow 0}{=} \sum_k e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k} \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}}{q^2} \right) \frac{\mathcal{F}_k}{\eta q^2} \quad (5.21)$$

avec $\mathcal{F}_k$ la force sur la particule k qui est simplement $\mathbf{F}_k$, additionnée de la force extérieure $\mathbf{F}_j^0$ si k est une particule de type j . Le premier terme en $q \rightarrow 0$, correspondant au champ de vitesse extérieur au système à la limite thermodynamique, est différent de celui précédemment calculé à cause de la présence de $\mathbf{F}_j^0$. Nous avons

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{q}) \underset{q \rightarrow 0}{=} \sum_{j=1}^{N_j} \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}}{q^2} \right) \frac{\mathbf{F}_j^0}{\eta q^2} \quad (5.22)$$

$$= \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{q}}{q^2} \right) \frac{N_j \mathbf{F}_j^0}{\eta q^2}. \quad (5.23)$$

On reconnaît dans cette expression la transformée de Fourier du tenseur d'Oseen. En retournant dans l'espace direct en r , on obtient le champ hydrodynamique lointain, correspondant à l'écoulement extérieur au système à la limite thermodynamique :

$$\mathbf{v}_0^{out} = \overline{\mathbf{T}}_{Oseen} N_j \mathbf{F}_j^0. \quad (5.24)$$

Le flux $\mathbf{J}_i^S$ des particules de type i dans le référentiel du solvant est obtenu en soustrayant l'intégrale de cette partie extérieure à (5.20)

$$\mathbf{J}_i^S = \mathbf{J}_i - C_i \frac{1}{V} \int_{out} \mathbf{v}_0^{out} d^3\mathbf{r}. \quad (5.25)$$

Cette expression permet ensuite de calculer les expressions microscopiques dans le référentiel du solvant pour les différents coefficients de transport.

Dynamique brownienne dans le référentiel du solvant

En utilisant (5.25), (5.20) et

$$\mathbf{J}_i^S = \left(\delta_{ij} \frac{C_i}{k_B T} D_i^s + \frac{C_i C_j}{k_B (C_i + C_j)} D_{ij}^d \right) \mathbf{F}_j^0, \quad (5.26)$$

nous obtenons les formules de Kubo généralisées à la dynamique brownienne dans le référentiel du solvant. L'expression du coefficient d'autodiffusion (5.6) n'est pas modifiée, ce qui n'est pas surprenant compte tenu du fait que ce coefficient de transport ne dépend pas du référentiel.

L'expression du coefficient de diffusion distinct dépend de la géométrie du système. Si la boîte de simulation est un cube de longueur L , la formule de Kubo est alors

$$D_{ij}^d = \frac{1}{3} \left[\langle (N_i + N_j) \text{tr} \overline{\mathbf{D}}_{ij} - \frac{k_B T \mathcal{J}}{6\pi\eta L} \rangle - \int_0^\infty dt \frac{D_i^0 D_j^0}{(k_B T)^2} \langle (N_i + N_j) \mathbf{F}_i(0) \cdot \mathbf{F}_j(t) \rangle \right] \quad (5.27)$$

avec $\mathcal{J}$ une constante définie par

$$\mathcal{J} = \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \frac{du dv dw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \quad (5.28)$$

$$\simeq 2,380077364. \quad (5.29)$$

Si on utilise le tenseur de Rotne-Prager pour rendre compte des interactions hydrodynamiques, on obtient

$$\langle (N_i + N_j) \text{tr} \overline{\mathbf{D}}_{ij} - \frac{k_B T}{6\pi\eta L} \rangle = \frac{k_B T}{6\pi\eta} \langle (N_i + N_j) \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\mathcal{J}}{L} \rangle \quad (5.30)$$

$$= \frac{2k_B T}{3\eta} (C_i + C_j) \int_0^\infty r h_{ij}(r) dr \quad (5.31)$$

avec $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$. La correction de référentiel remplace ainsi la fonction de corrélation $g_{ij}(r)$ par $h_{ij}(r)$ tant et si bien que l'intégrale converge. Notons que le résultat final est formellement le même que pour nos calculs analytiques.

Lors du calcul pratique de ce terme, il convient d'utiliser une valeur précise de $\mathcal{J}$ parce que les deux termes de (5.30) sont grands si le nombre de particules est important. On remarque qu'en utilisant cette expression de D_{ij}^d avec (5.13), on obtient l'expression (2.144) de la conductivité qui ne contient pas de terme en $\mathcal{J}$, ce qui est logique car celle-ci ne dépend pas du référentiel.

Les expressions que nous venons de démontrer permettent de calculer par dynamique brownienne tous les coefficients de transport reliés à l'approximation diffusive⁴ dans le référentiel du solvant. Pour l'autodiffusion, la conductivité ou les nombres de transport de Hittorf, les résultats peuvent être directement comparés aux expériences, soit parce que ces grandeurs ne dépendent pas du référentiel, soit parce qu'elles sont mesurées dans le référentiel du solvant (nombres de transport). En revanche, pour le coefficient de diffusion mutuelle, il faut se placer dans le référentiel des volumes en utilisant la formule (3.46).

5.2.3 Termes d'équilibre pour le calcul de D_m

Le calcul du coefficient de diffusion mutuelle par dynamique brownienne nécessite de calculer les termes d'équilibre $\frac{\partial P}{\partial C_i}$. Ils peuvent être obtenus par la formule de Lebowitz

$$\frac{\partial P}{\partial C_i} = 1 - 4\pi \sum_j C_j \int_0^\infty c_{ij}(r) r^2 dr \quad (5.32)$$

⁴Ce sont d'ailleurs les seules grandeurs que l'on peut en principe calculer par cette méthode de simulation puisqu'elles ne dépendent que des configurations des ions.

avec $c_{ij}(r)$ la fonction de corrélation directe entre i et j . On aurait pu appliquer cette formule avec les distributions calculées par nos simulations de dynamique brownienne. En fait, nous avons utilisé celles données par HNC avec le même potentiel. Il a en effet été montré que, pour les électrolytes 1-1, les fonctions de corrélation de paire obtenues par HNC et par dynamique brownienne sont strictement identiques [39]. En outre, le calcul de (5.32) par cette équation intégrale se fait facilement dans l'espace de Fourier. Il propose un prolongement naturel des corrélations obtenues par dynamique brownienne aux grandes distances.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Coefficient de diffusion mutuelle

L'ensemble des formules permet de calculer le coefficient de diffusion mutuelle D_m dans le référentiel du solvant. Pour rester cohérents, nous avons calculé les interactions hydrodynamiques en tenant compte du minimum image, c'est à dire que le tenseur hydrodynamique a été calculé en prenant les interactions de chaque particule avec les autres de la boîte ou avec leur image située dans une boîte voisine si elle est plus proche. Pour calculer le coefficient de diffusion mutuelle sans interactions hydrodynamiques, il faut enlever le premier terme de (5.27) qui correspond à l'effet électrophorétique en absence de toute relaxation.

Les calculs demandent un traitement assez long. Il y a pour chaque point de concentration pas moins de 5 fonctions de corrélation à calculer et à intégrer.

Les résultats de nos calculs pour KCl sont présentés sur la figure 5.2. Nous aurions pu ajouter les valeurs expérimentales transposées dans le référentiel du solvant. Nous ne l'avons pas fait pour ne pas alourdir le graphique. De toute façon, ces valeurs sont situées sur la courbe MSA qui constitue notre référence. On remarque que les simulations sont en excellent accord avec les calculs analytiques. Les approximations utilisées dans le calcul MSA sont donc tout à fait justifiées.

Nous avons ajouté sur (5.2) ce que donnent nos simulations quand on néglige la relaxation, c'est à dire quand on annule toutes les fonctions de corrélation dans les formules de D_i^s et D_{ij}^d . Il apparaît que, conformément à nos calculs analytiques qui ne la prend pas en compte, la relaxation est bien négligeable, quelle que soit la concentration, que l'on considère ou non les interactions hydrodynamiques. L'expression de D_m compense les termes de relaxation, alors qu'ils sont bien présents dans les L_{ij} . Les calculs de dynamique brownienne sans relaxation correspondent à la solution exacte de nos calculs analytiques du chapitre précédent (en prenant un potentiel mou). Il apparaît donc que la théorie MSA dans l'approximation $P_n = 0$, avec les corrections hydrodynamiques du second ordre, telle que nous l'avons appliquée, est validée. Un petit écart apparaît néanmoins à la concentration de 2 mol L⁻¹, surtout dans la courbe avec les interactions hydrodynamiques. On remarque là les limites de MSA, mais cette différence s'explique aussi en partie parce que nos potentiels ne sont pas strictement équivalents. Nous avons ajusté notre potentiel mou de la dynamique brownienne pour qu'il redonne le même coefficient osmotique que le po-

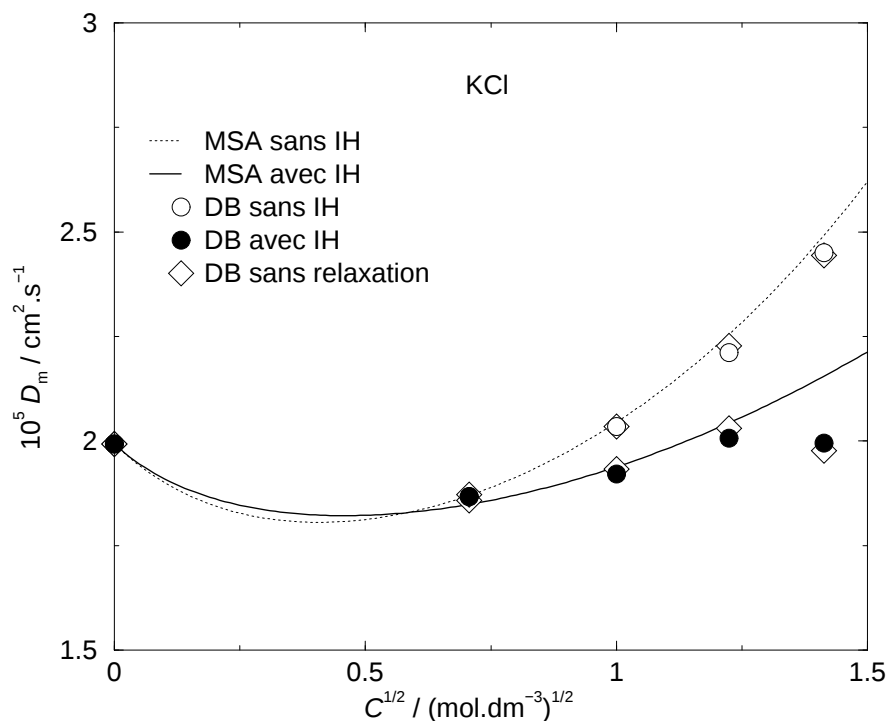


FIG. 5.2 – Coefficient de diffusion mutuelle de KCl dans le référentiel du solvant en fonction de la racine carrée de la concentration. IH signifie interactions hydrodynamiques et DB dynamique brownienne. Les courbes MSA correspondent à notre théorie Smoluchowski-MSA présentée dans les deux chapitres précédents.

tentiel dur à $0,5 \text{ molL}^{-1}$. Pour des concentrations plus élevées, la répulsion molle atteint des configurations où les particules sont plus proches. Il aurait donc fallu réajuster le potentiel pour tous les points de calcul de dynamique brownienne, en augmentant le diamètre mou des particules avec la concentration.

Le cas de LiCl est représenté sur la figure 5.3. Nous n'avons pas pu calculer le coefficient de diffusion mutuelle en tenant compte des interactions hydrodynamiques pour les deux concentrations les plus élevées. Dans ce cas, la matrice de diffusion $\overline{\mathbf{D}}$ que nous avons calculée n'était pas définie positive, ce qui ne permet pas d'appliquer l'algorithme d'Ermak. Pourtant, par construction, le tenseur de Rotne-Prager est défini positif. Cela peut ne plus être vrai pour l'extension de Bernard que nous avons utilisée quand les particules se recouvrent mais nous ne pensons pas que ce soit l'explication. En effet, nous avons utilisé la méthode du minimum image pour le calcul de $\overline{\mathbf{D}}$, en tenant compte ainsi des plus proches voisins pour chaque particule. Certains termes de $\overline{\mathbf{D}}$ peuvent alors correspondre à des ions différents, l'image d'un ion a pouvant être plus proche que a d'un ion b , mais pas plus proche que a d'un ion c . Dans ce cas, il n'est plus garanti que le tenseur de Rotne-Prager soit défini positif. Nous avons réalisé d'autres calculs sans tenir compte du minimum image

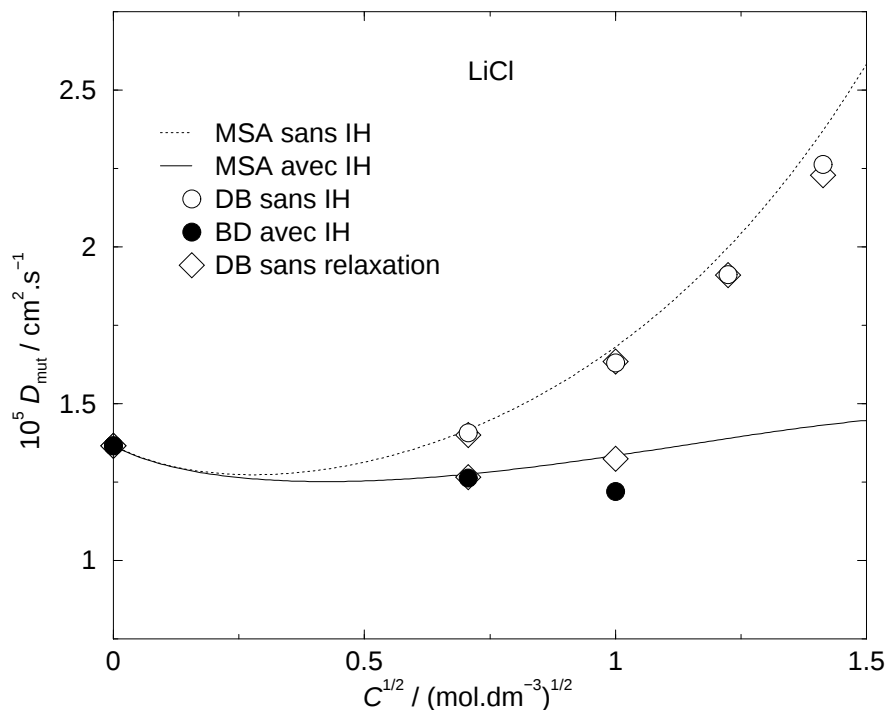


FIG. 5.3 – Coefficient de diffusion mutuelle de LiCl dans le référentiel du solvant en fonction de la racine carrée de la concentration (voir figure 5.2).

pour les deux points de concentration élevée, et dans ce cas la matrice était toujours définie positive⁵.

Nous constatons qu'ici encore les simulations concordent avec les calculs analytiques MSA (et donc avec les expériences). Pour la concentration la plus élevée, les points de dynamique brownienne sont à nouveau légèrement en dessous à cause de la différence entre les deux potentiels, de sphères molles ou dures. Pour le calcul de D_m , la relaxation est à nouveau négligeable. On remarque un faible écart pour le dernier point avec les interactions hydrodynamiques mais on ne peut pas en dire vraiment plus, en raison du problème de la matrice $\bar{\mathbf{D}}$ qui n'est plus définie positive pour les concentrations élevées.

5.3.2 Autocohérence du modèle

Il est intéressant de comparer nos simulations aux expériences et aux théories MSA pour d'autres grandeurs. La pression osmotique MSA est forcément en accord avec nos simulations, puisque nous avons ajusté nos rayons de sphères molles pour qu'ils redonnent les valeurs MSA (au moins pour les concentrations les plus faibles).

⁵Ces points n'ont pas été reportés sur la figure 5.3 car ils ont été calculés avec d'autres rayons. Ils s'agissait en fait d'une première série de calculs avec les rayons MSA, qui sont trop petits pour notre potentiel mou.

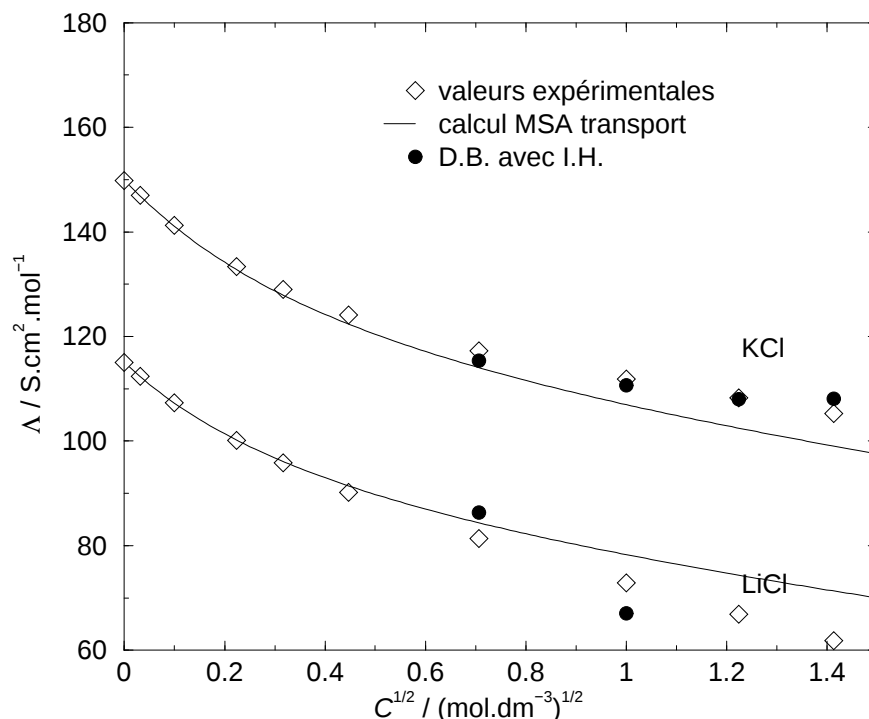


FIG. 5.4 – Conductivité de LiCl et de KCl en fonction de la racine carrée de la concentration. Comparaison entre les simulations, les calculs analytiques MSA et les expériences.

La conductivité molaire est représentée sur la figure 5.4. Nous obtenons un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par dynamique brownienne. On peut remarquer qu'aux concentrations les plus élevées, la simulation de dynamique brownienne fournit de meilleurs résultats que le calcul MSA-transport. Nous avons vérifié que le calcul de la conductivité par les coefficients d'Onsager conduit à des valeurs semblables à celles calculées par l'autocorrélation des courants (2.144). Ceci permet de vérifier la cohérence entre les deux méthodes et l'absence d'erreur dans les calculs et dans les estimations des intégrales des fonctions d'autocorrélations. Pour des raisons qui nous échappent, la statistique sur l'autocorrélation des courants est globalement meilleure que celle sur les corrélations croisées des D_{ij}^d . Ceci est peut être dû au fait que la fonction d'autocorrélation des courants est calculée sur un plus grand nombre de particules.

En conclusion, nous avons montré qu'il était possible de calculer les coefficients de diffusion mutuelle par la méthode de la dynamique brownienne. En outre, les formules de Kubo que nous avons introduites, qui tiennent explicitement compte du référentiel, donnent le moyen d'obtenir tous les coefficients de transport reliés à l'approximation diffusive. La relaxation est négligeable, même pour des concentrations élevées. Notre théorie, qui valide nos calculs analytiques MSA, pourrait s'appliquer à des systèmes plus complexes que les électrolytes, décrits par exemple par des forces qui ne sont pas centrales. On pourrait

aussi simuler des électrolytes associés et comparer le résultat à nos calculs du chapitre précédent. Il faudrait alors introduire explicitement la paire comme une troisième espèce. La dynamique brownienne ne permet pas en revanche de traiter convenablement la cinétique de l'association. Il n'existe pas pour le moment de tenseur hydrodynamique précis quand les particules sont proches. De toute façon, pour de telles configurations, la nature moléculaire du solvant joue probablement un rôle fondamental.

Cette étude par dynamique brownienne vérifie enfin, peut-être plus rigoureusement que nos calculs MSA, l'autocohérence du modèle primitif au niveau Smoluchowski dans le cas des électrolytes. Résolu par la dynamique brownienne qui est une méthode en principe exacte, ce modèle est à même de décrire simultanément les propriétés d'équilibre et de transport des ions, jusqu'à des concentrations élevées.

Chapitre 6

Théorie de couplage de modes pour l'autodiffusion

Sommaire

6.1	Introduction	135
6.2	Principe général du couplage de modes	137
6.3	Calcul de la friction	143
6.4	Résultats et Discussion	149
6.5	Conclusion	154

Jusqu'à présent, notre description du transport dans les électrolytes se plaçait à une échelle mésoscopique qui utilisait les théories du mouvement brownien dès le début du calcul de la dynamique. Le but de ce chapitre est de proposer à l'opposé une théorie microscopique, au niveau Liouville. Le traitement en solvant continu ne sera en effet posé qu'à l'ultime étape de la théorie, quand on utilisera les lois d'équilibre pour calculer le coefficient de transport. En pratique, nous nous intéresserons ici au cas de l'autodiffusion d'un ion i .

6.1 Introduction

Alors que les traitements en solvant continu ont permis d'améliorer considérablement l'étude du transport en solutions aqueuses, il n'existe toujours pas de théorie microscopique satisfaisante dans les électrolytes pour le transport des ions. La théorie du couplage de modes (TCM ou mode-coupling theory (MCT)) a pourtant permis des avancées importantes ces toutes dernières années. En particulier, Chandra et Bagchi [168, 169] ont pu retrouver la loi limite de Falkenhagen-Onsager sur la viscosité. Ils ont aussi proposé une théorie de la conductivité [106, 170, 107] qui n'était malheureusement pas cohérente : ils ajoutaient un terme correspondant aux interactions hydrodynamiques dans l'autodiffusion et ils négligeaient toutes les interactions de particules distinctes, alors que leur importance

se manifeste dès la loi limite. Si leur calcul n'était pas valide pour la description de la conductivité, nous avons en revanche pensé qu'il pourrait servir de point de départ à une théorie microscopique satisfaisante de l'autodiffusion.

Ce coefficient de transport a déjà été étudié par la méthode du couplage de modes par Kollmann et Nägele, [171] mais il s'agissait ici d'une théorie en solvant continu des colloïdes qui ne proposait donc pas une analyse réellement microscopique.

La loi limite de l'autodiffusion obtenue par Onsager [97] ne comporte qu'un effet de relaxation, les interactions hydrodynamiques n'influençant pas ce coefficient au premier ordre. Elle s'écrit

$$D_i = D_i^0(1 - Z_i^2 L_B(\kappa_D - \kappa_{di})/3) \quad (6.1)$$

avec

$$\kappa_{di} = 4\pi L_B \sum_j C_j Z_j^2 \frac{D_j^0}{D_i^0 + D_j^0} \quad (6.2)$$

où κ_D est la longueur inverse de Debye. $Z_i e$, D_i^0 et C_i sont respectivement la charge, le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie et la concentration de l'espèce i . Cette expression est vérifiée expérimentalement pour les très faibles concentrations, malgré les difficultés connues pour mesurer les coefficients d'autodiffusion dans des solutions très diluées [172]. Si la concentration est plus importante, la valeur de D_i varie beaucoup moins et reste à peu près constante, surtout comparée aux variations importantes de la conductivité.

Le traitement d'Onsager est semi-phénoménologique. Il a été amélioré [166, 167, 98, 39] afin d'obtenir le coefficient d'autodiffusion pour des concentrations plus importantes, mais il n'existe pas de théorie réellement satisfaisante¹. L'une des raisons vient du fait que les interactions hydrodynamiques ne sont plus réellement négligeables si les solutions sont trop concentrées. Nous ne prendrons pas en compte celles-ci pour nos calculs, mais il conviendra de garder à l'esprit qu'une théorie réellement satisfaisante pour des solutions très concentrées les considèreraient.

Il n'y a pas non plus de théorie quantitative de la fonction d'autocorrélation des vitesses. La compréhension microscopique de l'autodiffusion des électrolytes ne peut pourtant pas s'en passer [173]. La description de l'autodiffusion sur différentes échelles de temps a ainsi de nombreuses applications [6, 174, 175, 176], en particulier pour l'étude des milieux biologiques. La théorie du couplage de modes, qui a l'avantage d'être une théorie semi-analytique assez peu coûteuse en temps de calcul, a déjà permis de calculer la plupart des coefficients de transport dans les milieux neutres [177]. Son application aux électrolytes pourrait contribuer à mieux comprendre ces différents phénomènes et en particulier à expliquer pourquoi la valeur du coefficient d'autodiffusion mesurée par plusieurs méthodes est différente suivant qu'on l'observe aux temps courts (diffusion de neutrons) ou aux temps longs (RMN ou traceurs) [178].

¹Par exemple, les calculs Fuoss-Onsager-MSA de [98] ne sont pas en très bon accord avec les simulations de dynamique brownienne de [39].

6.2 Principe général du couplage de modes

6.2.1 Comportement des fonctions de corrélation

La théorie de la réponse linéaire [3, 4] écrit les différents coefficients de transport d'un fluide sous la forme d'une intégrale de fonction de corrélation :

$$\Theta = \lambda \int_0^{+\infty} C_{AB}(t) dt \quad (6.3)$$

avec Θ un coefficient de transport, λ un coefficient de proportionnalité et $C_{AB}(t)$ la fonction de corrélation entre deux grandeurs dynamiques réelles A et B , définie par

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(t=0) \rangle = \langle A(t)B(0) \rangle \quad (6.4)$$

Dans le cas du coefficient d'autodiffusion, on a $A = B = v_x$ et $\lambda = 1$, avec v_x la vitesse de la particule suivant Ox . $C_{AB}(t) = Z(t)$ est ainsi la fonction d'autocorrélation des vitesses. Toute la difficulté du calcul d'un coefficient de transport revient donc à calculer sa fonction de corrélation associée.

La méthode la plus simple qui vient à l'esprit est de faire un développement limité en t . On a alors, par exemple dans le cas d'une fonction d'autocorrélation²

$$C_{AA}(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{t^{2n}}{(2n)!} (-1)^n \langle A^{(n)}(0)A^{(n)}(0) \rangle \quad (6.6)$$

avec $A^{(n)}(0)$ les grandeurs dynamiques qui correspondent à l'ensemble des dérivées n ièmes de A prises au temps $t = 0$. On comprend aisément l'intérêt de ce développement en puissances de t . Ce qui rend les fonctions de corrélation difficiles à calculer, par rapport aux grandeurs d'équilibre simples est le fait qu'elles sont une moyenne de deux états du système à *deux temps différents*. En faisant un développement limité, on perd la dépendance en t qui nous gênait. Chaque terme est alors une simple fonction d'équilibre. Pour la fonction d'autocorrélation des vitesses d'un fluide simple, on a ainsi [3]

$$Z(t) = \frac{k_B T}{m} \left(1 - \Omega_0 \frac{t^2}{2} + \dots \right) \quad (6.7)$$

avec Ω_0 la fréquence d'Einstein donnée par

$$\Omega_0 = \frac{C_i}{3m} \iiint \Delta V(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.8)$$

²On a utilisé pour ce calcul la formule de stationnarité

$$\langle \dot{A}(t)B(0) \rangle = -\langle A(t)\dot{B}(0) \rangle \quad (6.5)$$

et le fait que la fonction $C_{AA}(t)$ est paire, à cause de la symétrie par renversement du temps. Notre développement limité ne comporte ainsi que des termes pairs ; $C_{AA}(t)$ doit donc être infiniment dérivable, ce qui est le cas pour la plupart des potentiels, sauf pour ceux qui sont « durs » comme celui des sphères dures.

où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel d'interaction entre les particules. Si on poursuit le développement limité, le terme suivant s'écrit en fonction des densités à trois corps. On obtient ensuite des termes qui dépendent des contributions à quatre corps, cinq corps,... et ainsi de suite suivant l'ordre du développement limité. Cela se généralise à toute fonction de corrélation. Le sens physique de (6.6) est ainsi assez clair. Chaque terme représente des collisions à deux puis trois, quatre, cinq, etc particules, en fonction de l'ordre dans le développement limité.

Cette analyse permet de proposer une méthode très simple pour calculer les coefficients de transport. Il suffit de couper le développement limité aux premiers ordres, quitte à remplacer l'expression générale de la fonction de corrélation par une gaussienne. En intégrant, on obtient alors la valeur recherchée. Cette idée, qui revient à la théorie d'Enskog pour les sphères dures, donne de très bons résultats dans le cas des gaz.

Malheureusement, la situation est très différente dans le cas des liquides. Ce développement néglige en effet un aspect important qui est le comportement des fonctions de corrélation aux grands temps. On a longtemps cru que cette queue décroissait suffisamment vite, par exemple comme une gaussienne, pour pouvoir la négliger. Or on s'est aperçu, en s'aidant des premières simulations de dynamique moléculaire qu'elle pouvait en fait être très longue. Dans le cas de l'autodiffusion, par exemple, il est apparu que, loin d'être gaussienne, la décroissance était proportionnelle à $t^{-3/2}$ [179]. Aux grands temps, le comportement des particules n'est plus représentable en termes de collisions. Il représente un mouvement d'ensemble des particules, d'origine hydrodynamique, dont la contribution pour les phases condensées n'est pas négligeable, comme cela est représenté sur la figure 6.1.

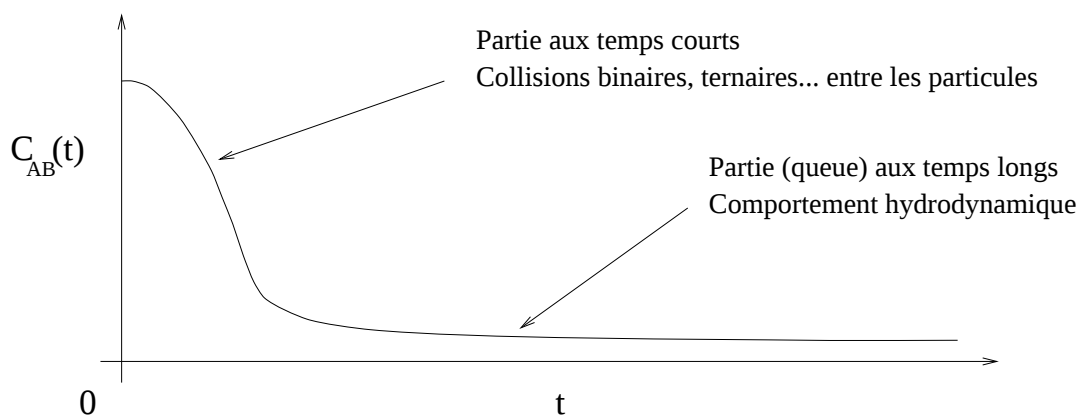


FIG. 6.1 – Principe de la décomposition des fonctions de corrélation dans le calcul des coefficients de transport. Une fonction de corrélation présente deux comportements très différents suivant l'échelle de temps où l'on se place. La forme générale de la courbe peut s'éloigner de celle que l'on a représentée, par exemple en présentant des oscillations ou des valeurs négatives, mais la séparation reste valable.

Le calcul explicite des différents coefficients de transport en phase condensée ne peut

donc pas s'affranchir du calcul de cette queue aux grands temps dans les fonctions de corrélation. Comme elle est due à un comportement collectif du fluide, on ne peut pas la calculer par la méthode du développement limité.

On dispose néanmoins pour les temps longs d'expressions extrêmement intéressantes des différents coefficients de transport. En effet, les grandes échelles de temps et de distance, correspondent à la limite hydrodynamique qui est associée aux faibles longueurs d'ondes k et aux faibles fréquences ω . Dans ce cadre, l'application de la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour décrire les fluctuations du fluide donne les expressions des différentes fonctions de corrélation dans cette limite hydrodynamique [3]. Si on est capable d'en déduire ensuite l'expression générale des $C_{AB}(t)$ aux grands temps, la résolution du problème est alors terminée, puisqu'il suffit d'additionner les deux termes de la fonction de corrélation : le terme aux temps courts (appelé « binaire »³) calculé par le développement limité, et le terme aux temps longs, calculé grâce à la limite hydrodynamique.

Il existe plusieurs façons d'établir une telle décomposition. En fait, la théorie du couplage de modes de l'autodiffusion [177] ne la fait pas sur les fonctions de corrélation mais sur les frictions $\zeta(\omega)$ dépendant de la fréquence. Cette théorie utilise, pour calculer le terme aux temps longs, le formalisme des projecteurs de Mori.

6.2.2 Technique de l'opérateur projection de Mori-Zwanzig

La technique de projection de Mori-Zwanzig permet d'obtenir la relaxation de n'importe quelle variable dynamique A en fonction du temps, sous la forme d'une équation de Langevin⁴. L'expression étant exacte, cela permet, si l'on peut séparer les modes lents et rapides, d'obtenir les fonctions de corrélation nécessaires au calcul des coefficients de transport. Notons que cette méthode a un intérêt beaucoup plus général en physique statistique du non-équilibre, puisqu'elle permet de réconcilier les différentes approches utilisées dont le lien n'est pas forcément évident⁵.

Soit une variable dynamique A (qui peut dépendre de l'espace) que l'on appelle variable pertinente puisque c'est à elle que l'on va s'intéresser. On définit P , l'opérateur de projection sur A , par

$$PB(t) = \frac{\langle B(t)A^*(0) \rangle}{\langle A(0)A^*(0) \rangle} A \quad (6.9)$$

avec $B(t)$ une variable dynamique et A^* le conjugué de A , pour le cas où A serait complexe. Les moyennes $\langle \dots \rangle$ sont réalisées sur l'état initial en $t = 0$, pris à l'équilibre thermody-

³Il représente en effet les collisions des particules principalement à deux corps, les autres termes n'étant pas calculés exactement ou étant dans la partie aux temps longs.

⁴avec des effets de mémoire

⁵Elle permet de retrouver par une même méthode l'ensemble des théories du non équilibre dont les fondements sont à l'origine très différents : théorie de Boltzmann des gaz dilués, approches basées sur des équations de type Fokker-Planck ou Langevin (comme par exemple l'équation de Smoluchowski), techniques de calcul fondées sur les équations maîtresses, réponse linéaire à la Kubo, thermodynamique des phénomènes irréversibles... ceci, dans les cas classique et quantique. Elle constitue ainsi peut-être le candidat le plus sérieux pour établir une théorie générale et rigoureuse de la physique statistique du non-équilibre, analogue à la méthode des ensembles de Gibbs pour l'équilibre [180, 75].

namique (par exemple en se plaçant dans l'ensemble canonique), bien que cette dernière condition ne soit pas obligatoire, toute répartition initiale des probabilités d'état pouvant convenir. Le terme au numérateur représente le produit scalaire de B par A qui est ainsi une simple fonction de corrélation. Le projecteur orthogonal à P est défini par

$$Q = \mathbb{I} - P \quad (6.10)$$

avec $\mathbb{I}$ l'identité. Le sens physique de ces définitions réside en ce que l'on sépare toute variable dynamique $B(t)$ en deux parties. La première est la partie pertinente qui concerne A . Elle est obtenue par l'application de P . La seconde est la partie non pertinente et elle est obtenue grâce à Q

On montre alors à partir de l'équation de Liouville⁶ que l'évolution de A est donnée [3, 75] par l'équation de type Langevin

$$\frac{\partial A(t)}{\partial t} = i\Omega A(t) - \int_0^t \Gamma(t) A(t - \tau) d\tau + F(t) \quad (6.12)$$

avec i le nombre tel que $i^2 = -1$. La fréquence Ω est définie par

$$i\Omega = \frac{\langle \dot{A}A^* \rangle}{\langle AA^* \rangle}. \quad (6.13)$$

La force aléatoire $F(t)$, que l'on appelle ainsi bien que ce ne soit pas forcément une force, est orthogonale à A :

$$F(t) = Q\dot{A}(t) \quad (6.14)$$

car $Q^2 = Q$. La fonction mémoire $\Gamma(t)$ représente l'autocorrélation de la force aléatoire. Elle est ainsi donnée par l'expression

$$\Gamma(t) = \frac{\langle F(t)F^*(0) \rangle}{\langle A(0)A^*(0) \rangle} \quad (6.15)$$

qui est une formule de fluctuation-dissipation. Dans le cas où l'on regarde plusieurs variables pertinentes A , ces expressions se généralisent facilement. Le résultat, écrit sous forme matricielle, est formellement le même [3, 177].

L'équation (6.12) permet, en multipliant par $A(t=0)$ et en moyennant, d'obtenir une expression analogue pour la fonction d'autocorrélation de A :

$$\frac{\partial C_{AA}(t)}{\partial t} = i\Omega C_{AA}(t) - \int_0^t \Gamma(t) C_{AA}(t - \tau) d\tau. \quad (6.16)$$

⁶La méthode la plus simple [177] consiste à utiliser la formule

$$e^{iLt} = e^{iQLt} + \int_0^t e^{iL(t-\tau)} iPLE^{iQL\tau} d\tau \quad (6.11)$$

avec L l'opérateur de Liouville.

On remarque qu'il n'y a plus de terme de force aléatoire car F est orthogonale à A . Calculer le coefficient de transport revient donc à calculer la fonction mémoire⁷. Cela peut se faire facilement dans l'approximation markovienne : on enlève alors les effets de mémoire en remplaçant Γ_t par une distribution de Dirac. Cela n'a un sens que si F est réellement découplée de A . Il faut donc que A soit une variable lente. Le couplage de modes se base sur cette séparation entre variables rapides et lentes.

6.2.3 Théorie de couplage de modes

Principe

L'idée de base du couplage de modes [177] est *d'utiliser des produits de variables lentes pour s'affranchir de l'espace orthogonal des variables rapides*. Le choix des variables lentes n'est pas unique. Une théorie de couplage de modes est associée à chaque choix. On prend généralement des variables *hydrodynamiques*, comme les concentrations et les flux des particules, non seulement parce que ce choix a été validé, par exemple en comparant avec des simulations, mais aussi parce qu'il permet d'obtenir des fonctions de corrélation *connues* à la limite thermodynamique.

Le produit des variables lentes doit être décomposé *en couples*, quitte à faire des approximations⁸. L'intérêt vient du fait qu'il est ensuite possible d'exprimer les résultats en termes de fonctions de corrélation reliées à des coefficients de transport. Celles-ci sont alors remplacées par leur expression à la limite thermodynamique. C'est ici que l'on retrouve la séparation aux temps longs (terme de couplage de modes calculé grâce à la limite thermodynamique) et aux temps courts (terme de collisions binaires).

La théorie du couplage de modes revient ainsi sur elle-même : pour calculer les coefficients de transport, on a besoin de leur valeur... À l'origine, on évitait le problème en utilisant des expressions obtenues par la théorie d'Enskog⁹ ou directement par des simulations de dynamique moléculaire¹⁰ [181]. Mais il est possible d'obtenir une théorie réellement satisfaisante du transport, c'est à dire *autocohérente* puisqu'elle ne considère qu'une seule valeur pour les différents coefficients de transport.

L'autocohérence [177] d'une théorie de couplage de modes est en effet plus facile à réaliser aujourd'hui, grâce à l'utilisation massive de l'informatique. L'idée est de partir d'une valeur à peu près crédible pour les différentes grandeurs inconnues. L'utilisation des formules donne alors une seconde valeur. En réutilisant celle-ci, on peut alors en obtenir une troisième, et ainsi de suite. À la fin, si la formule obtenue par le couplage de modes est mathématiquement contractante, ce qui est généralement le cas, les valeurs des différentes

⁷Il faut aussi connaître Ω mais son calcul ne pose pas de problèmes puisqu'il s'agit d'une simple fonction d'équilibre. Il est d'ailleurs très souvent nul.

⁸On utilise généralement dans ce cas l'approximation dite *gaussienne* qui consiste à écrire la moyenne du produit de quatre variables par le produit de la moyenne de deux. Cela est justifié si les modes se propagent indépendamment l'un de l'autre.

⁹Ceci n'est pas très cohérent car cela revient à dire que pour calculer les corrélations aux temps longs, on ne se sert que de leur valeur aux temps courts.

¹⁰Cela ne permet alors que de tester la cohérence de la théorie, mais sans pouvoir faire de prévisions.

grandeurs ne changent plus. Les formules sont alors stables, et les coefficients de transport sont obtenus de façon *autocohérente*.

Souvent, les expressions nécessitent de connaître non seulement la valeur du coefficient de transport que l'on cherche à calculer, mais aussi l'expression d'autres grandeurs qui lui sont liées. Le calcul autocohérent utilise donc souvent simultanément plusieurs théories de couplage de modes pour les différents coefficients. Il peut ainsi être en pratique assez long : plusieurs minutes (jusqu'à une heure) sur les ordinateurs actuels pour un point du diagramme d'état dans le cas des liquides simples. En quelque sorte, le temps de calcul de ces théories est intermédiaire entre celui des simulations (plusieurs heures) et celui des théories analytiques (quasiment instantané). C'est donc un peu l'équivalent dynamique des équations intégrales numériques comme HNC : le résultat n'est pas exact mais il est suffisamment précis pour donner quantitativement une valeur assez proche.

Ajoutons que les expressions obtenues dépendent aussi des grandeurs d'équilibre comme le facteur de structure $S(k)$. Pour pouvoir appliquer une théorie de couplage de modes, il est donc nécessaire de disposer d'une théorie de l'équilibre la plus précise possible, et si possible analytique. Dans le cas des électrolytes, nous avons utilisé la théorie MSA qui cumule pour les électrolytes dissociés ces deux avantages.

Théorie de l'autodiffusion par couplage de modes

Plusieurs théories de couplage de modes ont été proposées pour calculer le coefficient d'autodiffusion. Nous nous baserons pour notre étude sur la théorie de Sjögren et Sjölander [181] qui est peut-être la plus complète puisque la projection se fait sur tous les modes hydrodynamiques. Elle a récemment été étendue pour calculer la viscosité des mélanges [182, 183] et la dépendance en masse du coefficient d'autodiffusion [184].

L'application de la technique du projecteur de Mori-Zwanzig à la vitesse d'une particule marquée i donne l'équation de Langevin

$$m_i \frac{d}{dt} \mathbf{v}_i(t) = - \int_0^{+\infty} \zeta(t - \tau) \mathbf{v}_i(\tau) d\tau + \mathbf{f}_i(t) \quad (6.17)$$

avec m_i , $\mathbf{v}_i$, la masse et la vitesse de la particule, $\mathbf{f}_i(t)$ la force aléatoire qui s'exerce sur i (c'est ici une vraie force) et $\zeta(t)$ la friction dépendant du temps. On se place généralement dans l'espace de Laplace défini par

$$\zeta(z) = \int_0^{+\infty} \zeta(t) e^{-zt} dt \quad (6.18)$$

où z est la variable de fréquence. La transformée de Laplace de la fonction d'autocorrélation des vitesses, $Z(z)$, est ainsi reliée à celle de la friction par [3]

$$Z(z) = \frac{k_B T}{m_i z + \zeta(z)}. \quad (6.19)$$

Si nous disposons d'une expression explicite de $\zeta(z)$, le coefficient d'autodiffusion D_i de i défini par

$$D_i = \int_0^{+\infty} Z(t) dt \quad (6.20)$$

s'obtient simplement par

$$D_i = Z(z=0) = \frac{k_B T}{\zeta(z=0)} \quad (6.21)$$

à partir de l'expression de la friction ζ .

En utilisant à partir de l'expression de ζ en fonction des projecteurs un formalisme de fonctions de Green projeté sur les modes hydrodynamiques du système, en décomposant l'expression obtenue en terme de collisions binaires et de collisions à plusieurs particules, en renormalisant le terme binaire pour qu'il donne le bon comportement de ζ aux grands temps, on obtient finalement l'expression générale [181, 177]

$$\zeta(z) = \frac{\zeta^B(z) + R_{\rho\rho}(z) - \zeta^B(z)R_{\rho L}(z)}{1 + R_{\rho L}(z) + \zeta^B(z)R_{LL}(z) + [\zeta^B(z) + R_{\rho\rho}(z) - \zeta^B(z)R_{\rho L}(z)]R_{TT}(z)} \quad (6.22)$$

avec $\zeta^B(z)$ le terme de collision binaire que l'on prend sur la forme d'une gaussienne $\zeta^B(z) = \Omega_0 \exp(-t^2/\tau_\zeta)$ avec Ω_0 la fréquence d'Einstein et τ_ζ un temps caractéristique représentant les collisions à trois particules que l'on peut obtenir dans une très bonne approximation à partir des $g(r)$. Les termes en $R_{\lambda\mu}$ représentent les collisions d'ordre supérieur calculées par couplage des modes hydrodynamiques. ρ , T , L sont les indices correspondant respectivement à la densité, et aux deux courants, transverse et longitudinal des particules. Les expressions générales des $R_{\lambda\mu}$ ne nécessitent que la connaissance des propriétés d'équilibre et des facteurs de structure dynamiques que l'on peut obtenir à partir des coefficients de transport. En pratique, on a montré que $R_{\rho L}$ et R_{LL} sont négligeables. L'expression finale se réduit alors à

$$\frac{1}{\zeta(z)} = \frac{1}{\zeta^B(z) + R_{\rho\rho}(z)} + R_{TT}(z). \quad (6.23)$$

L'application de ceci aux solutions d'électrolytes, qui sont des mélanges, n'est pas immédiate. Les expressions générales de $R_{\rho\rho}(z)$ et de $R_{TT}(z)$ doivent être reconsidérées, même si leur sens physique ne change pas.

6.3 Calcul de la friction

6.3.1 Décomposition des différents termes

Dans le cas des électrolytes, le calcul de la friction nécessiterait de reprendre entièrement les calculs microscopiques de Sjögren et Sjölander avec les différences espèces, ce qui ne serait pas très facile, ne serait-ce qu'à cause des modes de rotation du solvant. Le phénomène reste néanmoins le même, et il est valide de conserver la séparation proposée par (6.23). Le

premier terme ($\zeta^B(z) + R_{\rho\rho}(z)$) correspond ainsi aux modes correspondant aux interactions entre l'ion et les particules (solvant ou ions) qui l'entourent. Le second terme tient son origine du couplage entre la vitesse de l'ion et les modes hydrodynamiques associés aux courants.

Pour les électrolytes, cela conduit à écrire la friction totale sous la forme [185, 184]

$$\frac{1}{\zeta(z)} = \frac{1}{\zeta_{\text{mic}}(z)} + \frac{1}{\zeta_{\text{hyd}}(z)}. \quad (6.24)$$

Le terme de friction microscopique $\zeta_{\text{mic}}(z)$ regroupe en fait ici plusieurs termes

$$\zeta_{\text{mic}}(z) = \zeta^B(z) + \zeta_{\rho\rho}(z) + \zeta_{\rho\text{DF}}(z) + \delta\zeta_{\text{mic}}(z) = \zeta_{\text{mic}}^0(z) + \delta\zeta_{\text{mic}}(z) \quad (6.25)$$

avec $\zeta^B(z)$ la contribution binaire et $\zeta_{\rho\rho}(z)$ la friction correspondant aux modes de densités. Ces deux contributions ont été définies au paragraphe précédent. On a rajouté ici $\zeta_{\rho\text{DF}}(z)$ qui représente la friction diélectrique [186, 187] due aux interactions associées à la polarisation du solvant autour de l'ion marqué. Ces trois contributions sont calculables, du moins en principe, dans une théorie pleinement microscopique. Notre but est de garder ici une image de la solution en solvant continu. Nous avons ainsi considéré qu'elles ne dépendaient pas de la concentration et qu'elles correspondaient à une partie de la friction à dilution infinie représentée par les D_i^0 . La dépendance en concentration est donc assurée par le dernier terme, $\delta\zeta_{\text{mic}}(z)$, représentant les interactions de l'ion marqué avec son *atmosphère ionique*, les configurations du solvant étant prises en compte par les termes indépendants de la concentration. Le sens physique de $\delta\zeta_{\text{mic}}(z)$ le rapproche clairement de l'effet de relaxation.

Le second terme de (6.24) représente le couplage entre les modes de courants transverses des particules. Pour les solutions diluées, ce terme hydrodynamique correspond plus précisément au flux du solvant. Dans le cas de la diffusion de particules neutres dans des milieux non polaires, la contribution de ce second terme est largement inférieure à la première [181, 177]. Pour les électrolytes, on considèrera qu'il est indépendant de la concentration. En effet, la dépendance en concentration représente les courants transverses *de charges*. Ceux-ci ne sont pas couplés avec la vitesse de la particule marquée mais seulement avec *l'ensemble* des autres ions. La projection sur le mouvement de l'ion marqué donne donc une contribution nulle. Dans le cas de la conductivité électrique [106], ce terme n'est pas nul car il est couplé avec le courant de charges, ce qui donne l'effet électrophorétique qui est bien négligeable pour l'autodiffusion, au moins aux faibles concentrations.

L'expression générale de ζ se ramène donc simplement au calcul du terme de relaxation (électrostatique) $\delta\zeta_{\text{mic}}(z)$. Les autres termes qui ne dépendent pas de la concentration ne seront pas calculés. Leur contribution à la valeur du coefficient d'autodiffusion D_i donne en effet D_i^0 qui est la valeur à dilution infinie.

6.3.2 Calcul du terme de relaxation

Utilisation de la formule de Kirkwood

Le terme de friction microscopique peut être obtenu en utilisant la formule de Kirkwood [3] qui l'exprime comme une intégrale de la corrélation des forces sur les particules¹¹ :

$$\delta\zeta_{\text{mic}}(t) = \frac{V}{3k_B T} \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}, 0) \rangle \quad (6.26)$$

avec V le volume du système et $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ la force par unité de volume exercée sur la particule en raison des interactions avec tous les autres ions de la solution.

Celle-ci peut être obtenue par la théorie de la fonctionnelle de la densité (dépendant du temps) [188, 189] :

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = k_B T C_s(\mathbf{r}, t) \mathbf{grad} \sum_i \int c_{si}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta C_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}' \quad (6.27)$$

où C représente les concentrations et c la fonction de corrélation directe. L'indice s se réfère au traceur marqué et i (avec plus loin j) aux deux espèces ioniques. Une expression équivalente à l'équilibre a déjà été utilisée quand on a obtenu les équations de la diffusion mutuelle à partir l'équation de Smoluchowski. Elle a permis de retrouver le terme en $\mathbf{grad} \mu_i$.

En reportant cette expression dans (6.26) on obtient alors¹²

$$\delta\zeta_{\text{mic}}(t) = \frac{k_B T}{3(2\pi)^3} \times \sum_{i,j} \sqrt{C_i C_j} \int q^2 c_{si}(q) G_{ij}(q, t) c_{sj}(q) F_s(q, t) 4\pi q^2 dq \quad (6.28)$$

avec $G_{ij}(q, t)$ la fonction de van Hove définie par

$$G_{ij}(q, t) = (N_i N_j)^{-1/2} \langle C_i(\mathbf{q}, t) C_j(-\mathbf{q}, 0) \rangle \quad (6.29)$$

qui représente les corrélation de densité des particules. Dans ces expressions, les transformées de Fourier sont définies par la formule

$$C_i(\mathbf{q}, t) = \int C_i(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6.30)$$

que l'on donne ici en exemple pour les concentrations (densités à un corps). $F_s(q, t)$ est le facteur de structure dynamique (ou fonction de diffusion intermédiaire) « self » qui est défini comme $G_{ij}(q, t)$ mais en ne conservant que les corrélations de la même particule. Il va donc falloir maintenant calculer $G_{ij}(q, t)$ et $F_s(q, t)$.

¹¹Il s'agit simplement de l'application du projecteur de Mori-Zwanzig sur la particule marquée. La formule exacte donne en fait la corrélation des forces projetées sur l'espace orthogonal à la vitesse (voir la formule (6.14)). On peut négliger la projection si la masse des particules est suffisamment importante. Dans notre cas, les modes rapides étant pris en compte par les autres termes de ζ , on peut enlever la projection pour le calcul de $\delta\zeta_{\text{mic}}(z)$.

¹²Il faut utiliser ici l'approximation dite gaussienne qui suppose que la moyenne du produit de deux corrélations est le produit de la moyenne de ces corrélations.

Calcul des facteurs de structure dynamiques

Nous devons donc donner une expression de $G_{ij}(q, t)$ et de $F_s(q, t)$. Pour $F_s(q, t)$, on peut utiliser l'expression [3]

$$F_s(q, t) = e^{-D_s q^2 t} \quad (6.31)$$

avec D_s le coefficient d'autodiffusion de la particule marquée, qui est d'ailleurs la grandeur que l'on cherche à calculer. Cette expression est valable à la limite hydrodynamique pour les temps longs. On peut l'utiliser parce que les phénomènes aux temps courts ne sont pas calculés par le terme de couplage de modes (ils sont dans le terme binaire).

Pour $G_{ij}(k, t)$, l'expression équivalente à la limite hydrodynamique serait beaucoup trop compliquée. Elle dépendrait, de toute façon, d'autres coefficients de transport qu'il faudrait alors calculer par une autre théorie. Le plus simple est d'utiliser la technique des opérateurs de projection de Mori-Zwanzig. On cherche à calculer les corrélations totales entre les particules i et j . Il faut donc l'appliquer au flux total des espèces, défini au niveau microscopique par

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{q}, t) = \sum_{k_i}^{N_i} \mathbf{u}_{k_i}(t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)} \quad (6.32)$$

avec $\mathbf{u}_{k_i}(t)$ la vitesse de la particule k_i de type i en $\mathbf{r}_i(t)$ à t . En utilisant l'expression (6.27) de la force sur les particules on arrive à l'équation de type Langevin [190]

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_i(\mathbf{q}, t) = \frac{k_B T}{m_i} i\mathbf{q} \sum_j [C_i(\mathbf{q}, t) \delta_{ij} - C_i c_{ij}(\mathbf{q}) C_j(\mathbf{q}, t)] - \int_0^t M_i(\mathbf{q}, t - t') \mathbf{J}_i(\mathbf{q}, t') \quad (6.33)$$

où l'on a enlevé le terme de force aléatoire car on veut calculer la fonction d'autocorrélation associée qui de toute façon n'en dépend pas.

Le problème vient du fait que la fonction mémoire $M_i(\mathbf{q}, t)$ n'est pas connue. Nous allons donc enlever la dépendance en $\mathbf{q}$ en écrivant que

$$M_i(\mathbf{q}, t) = \zeta_i(t) \quad (6.34)$$

c'est-à-dire que l'on suppose que la fonction mémoire du flux de particules est égale à celle d'un seul traceur du même type. En écrivant l'équation de conservation des particules de type i dans l'espace de Fourier

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i(\mathbf{q}, t) + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{J}_i(\mathbf{q}, t) = 0. \quad (6.35)$$

En utilisant la transformation de Laplace pour simplifier l'écriture du produit de convolution, on en déduit

$$G_{ij}(q, z) = \frac{S_{ij}(q)}{z + D_i(z)q^2} + \frac{D_i(z)q^2}{z + D_i(z)q^2} \sum_k \sqrt{C_i C_k c_{ik}(q)} G_{kj}(q, z) \quad (6.36)$$

avec $G_{ij}(q, z)$ la transformée de Laplace de la fonction $G_{ij}(q, t)$ recherchée et $D_i(z)$ celle de la fonction d'autocorrélation des vitesses

$$D_i(z) = Z_i(z) \quad (6.37)$$

où $Z_i(z)$ est donné par (6.19) en prenant pour $\zeta(z)$ la friction de l'espèce i . $S_{ij}(q)$ est le facteur de structure partiel que l'on définit ici par

$$S_{ij}(q) = \delta_{ij} + \sqrt{C_i C_j} h_{ij}(q) \quad (6.38)$$

avec $h_{ij}(q)$ la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire totale $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$.

Nous nous sommes donc ramenés à un système d'équations linéaires que l'on peut écrire sous forme matricielle

$$\overline{G} = \overline{C}^{-1} \overline{S} \quad (6.39)$$

avec

$$\overline{G} = \begin{pmatrix} G_{11}(q, z) & G_{12}(q, z) \\ G_{21}(q, z) & G_{22}(q, z) \end{pmatrix} \quad (6.40)$$

$$\overline{S} = \begin{pmatrix} S_{11}(q) & S_{12}(q) \\ S_{21}(q) & S_{22}(q) \end{pmatrix} \quad (6.41)$$

$$\overline{C} = \begin{pmatrix} z + D_1(z)q^2(1 - C_1 c_{11}(q)) & -D_1(z)q^2 \sqrt{C_1 C_2} c_{12}(q) \\ -D_2(z)q^2 \sqrt{C_1 C_2} c_{21}(q) & z + D_2(z)q^2(1 - C_2 c_{22}(q)) \end{pmatrix}. \quad (6.42)$$

Dans le cas d'un *électrolyte symétrique*, on obtient la solution¹³

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \sqrt{C_i C_j} G_{ij}(q, z) &= \frac{1}{Z(q, z)} \left(z \sum_{ij} \sqrt{C_i C_j} S_{ij}(q) \right. \\ &\quad \left. + D_2(z)q^2 \Delta(q) [\sqrt{C_1} S_{11} + \sqrt{C_2} S_{12}]^2 + D_1(z)q^2 \Delta(q) [\sqrt{C_2} S_{22} + \sqrt{C_1} S_{21}]^2 \right) \end{aligned} \quad (6.45)$$

où

$$Z(q, z) = z^2 + z \Delta(q) [D_1(z)q^2 S_{22}(q) + D_2(z)q^2 S_{11}(q)] + D_1(z) D_2(z) q^4 \Delta(q) \quad (6.46)$$

et

$$\Delta(q) = (S_{11}(q) S_{22}(q) - S_{12}(q)^2)^{-1}. \quad (6.47)$$

¹³On utilise pour la démontrer les relations d'Ornstein-Zernicke qui s'écrivent ici

$$1 - C_1 c_{11}(q) = \Delta(q) S_{22} \quad (6.43)$$

$$\sqrt{C_1 C_2} c_{12}(q) = \Delta(q) S_{12}(q) \quad (6.44)$$

avec les relations équivalentes pour $c_{22}(q)$ et $c_{21}(q)$.

Le calcul effectif de $G_{ij}(k, t)$ est ainsi obtenu en appliquant la transformation de Laplace inverse. Afin de faciliter les calculs, nous avons considéré pour simplifier que $D_1(z) = D_1$ et $D_2(z) = D_2$. Cette approximation revient simplement à enlever les effets de mémoire dans l'équation de Langevin de départ (6.33) en remplaçant les $M_i(\mathbf{q}, t) = \zeta_i(t)$ par des distributions de Dirac. Ceci n'est rigoureusement valable que si la masse des particules est très supérieure à celle du solvant, ce qui revient à considérer les ions comme des particules browniennes.

6.3.3 Mise en œuvre

Pour calculer les coefficients d'autodiffusion des deux ions, nous avons simplement besoin de connaître les $h_{ij}(q)$. Nous avons utilisé pour cela la solution MSA du modèle primitif. La solution de Blum [47] qui utilise une factorisation de Baxter-Wertheim donne analytiquement

$$\tilde{G}_{ij}(s) = \int_0^{+\infty} r g_{ij}(r) e^{-sr} dr \quad (6.48)$$

sous la forme de trois termes (coulombien, de sphères dures et croisé). En analysant les transformées de Fourier à trois dimensions et de Laplace, on peut alors montrer que les $h_{ij}(q)$ recherchés s'obtiennent par la formule

$$h_{ij}(q) = -\frac{4\pi}{q} \Im \tilde{G}_{ij}(Iq) \quad (6.49)$$

avec $I^2 = -1$ et $\Im$ la partie imaginaire. Cela revient à utiliser la méthode exposée pour les sphères dures en mélange dans [191] et corrigée dans [192].

L'expression analytique MSA est assez lourde à programmer. Il a donc fallu vérifier la solution, d'autant plus que les formules proposées par Blum dans ses différentes publications ne sont pas toujours les mêmes. Nous avons donc testé notre expression en vérifiant que l'on retrouvait bien la solution Percus-Yevick des sphères dures en mélange. Nous avons aussi comparé avec des solutions de MSA en rayon moyen, ainsi qu'avec d'autres obtenues par résolution numérique. Enfin, le test le plus discriminant a été la vérification de la règle de somme de Stillinger-Lovett [3] qui a montré que les formules données dans [45] étaient partiellement erronées.

Le calcul effectif des coefficients d'autodiffusion est alors possible en utilisant les formules précédentes. Il nécessite de faire une transformation de Laplace inverse numérique, que nous avons effectuée en utilisant l'algorithme de Steffest, qui correspond grosso modo à la méthode de Gauss pour le calcul des intégrales. De plus il y a une double intégrale en q et en t qu'il faut discrétiser. La longueur et le temps de référence choisis ont ici été la longueur et le temps de Debye.

On remarque, comme c'est souvent le cas dans les théories de couplage de modes, que l'expression des coefficients d'autodiffusion est implicite. Il est donc nécessaire de faire une boucle de réinjection pour garantir l'autocohérence. Pour les solutions infiniment diluées, cette dernière est toujours vérifiée. À titre de comparaison, nous avons aussi réalisé des

calculs non autocohérents à partir des valeurs à dilution infinie D_i^0 . On s'est aperçu que, compte tenu de la gamme de concentrations calculée, les résultats étaient quasiment les mêmes, la différence étant de l'ordre du millièème.

6.4 Résultats et Discussion

6.4.1 Coefficients d'autodiffusion

Nous avons appliqué notre théorie aux électrolytes KCl, LiCl et NaCl en solution aqueuse jusqu'à 1 mol L^{-1} . Les seuls paramètres nécessaires à notre modèle sont les diamètres des ions σ_i utilisés dans le calcul des expressions MSA. Nous avons repris ceux de nos théories au niveau Smoluchowski : $\sigma_{K^+} = 2,95 \text{ \AA}$, $\sigma_{Li^+} = 4,35 \text{ \AA}$, $\sigma_{Na^+} = 3,05 \text{ \AA}$ et $\sigma_{Cl} = \sigma_{\text{Pauling}} = 3,62 \text{ \AA}$. Compte tenu du fait que l'on a montré que ces tailles ioniques étaient capables de reproduire différentes propriétés d'équilibre et de transport, il était intéressant de les appliquer aussi pour la description de l'autodiffusion, qui est une grandeur dynamique individuelle. Notre théorie de couplage de modes n'utilise donc aucun paramètre ajustable. Les valeurs expérimentales utilisées ont été extraites de l'analyse critique de Lobo [172].

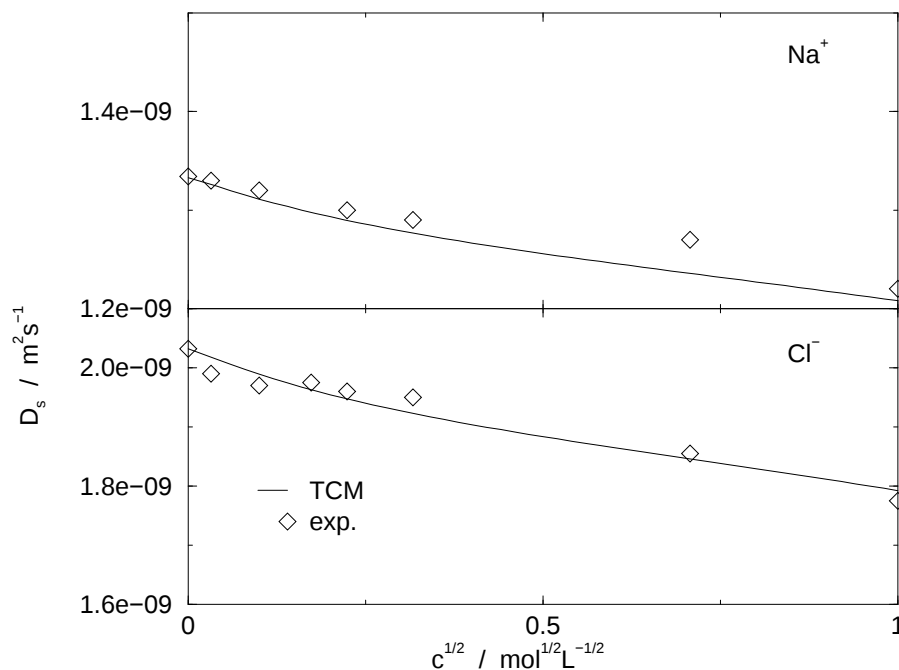


FIG. 6.2 – Coefficient d'autodiffusion de Na^+ et de Cl^- dans des solutions aqueuses de NaCl à 25 °C. Comparaison entre la théorie de couplage de modes (trait continu) et les expériences ($\diamond$).

Dans le cas des solutions de NaCl (figure 6.2), on retrouve bien les points expérimentaux dans le domaine de concentrations étudié. Lors de notre calcul, nous avons utilisé la formule

$$D_i = D_i^0 \left(1 - \frac{D_i^0}{k_B T} \delta\zeta(z=0) \right), \quad (6.50)$$

ce qui revient à considérer que le terme dépendant de la concentration $\delta\zeta(z=0)$ est petit devant le terme à dilution infinie, ce qui est le cas. Cela suppose aussi que le terme correspondant aux modes hydrodynamiques est négligeable. Pour les fluides non chargés, il ne contribue en effet que pour quelques % à la valeur finale de D_i [177]. En outre, nous ne tenons pas compte des éventuelles interactions hydrodynamiques. Notons que pour des solutions très diluées, on peut utiliser les fonctions de corrélation de la théorie de Debye-Hückel dans notre théorie de couplage de modes, ce qui redonne la loi limite d'Onsager (6.1).

Nous avons voulu aussi comparer avec des simulations. En raison des longues queues caractéristiques du mode de relaxation de Debye, les simulations de dynamique moléculaire classique en solvant continu ne permettent pas de calculer le coefficient d'autodiffusion proprement. Nous avons donc repris nos simulations de dynamique brownienne du chapitre précédent, sans interactions hydrodynamiques. Elles permettent en effet d'atteindre des temps suffisamment longs.

Dans le cas de la LiCl (figure 6.3), on remarque que la théorie de couplage de modes est à nouveau en accord avec les valeurs expérimentales. Elle retrouve en outre très bien les simulations. Il serait en revanche assez critiquable de l'utiliser pour de plus fortes concentrations. En effet, dans ce cas il a été montré, en particulier par dynamique brownienne [39], que les interactions hydrodynamiques ne sont plus négligeables. Elles diminuent en effet la relaxation, ce qui augmente la valeur du coefficient d'autodiffusion.

6.4.2 Dépendance temporelle : fonction d'autocorrélation des vitesses et coefficient de diffusion dépendant du temps

La transformée de Laplace de la fonction d'autocorrélation des vitesses s'écrit au premier ordre en $\delta\zeta(z)$

$$Z(z) = \frac{k_B T}{m_i z + \zeta_{\text{mic}}^0(z)} \left(1 - \frac{\delta\zeta(z)}{m_i z + \zeta_{\text{mic}}^0(z)} \right). \quad (6.51)$$

En coordonnées temporelles, on obtient ainsi

$$Z(t) = Z^0(t) + Z_C(t) \quad (6.52)$$

où le premier terme $Z^0(t)$, indépendant de la concentration, est la fonction d'autocorrélation des vitesses à dilution infinie. Sa transformée de Laplace est

$$Z^0(z) = \frac{k_B T}{m_i z + \zeta_{\text{mic}}^0(z)}. \quad (6.53)$$

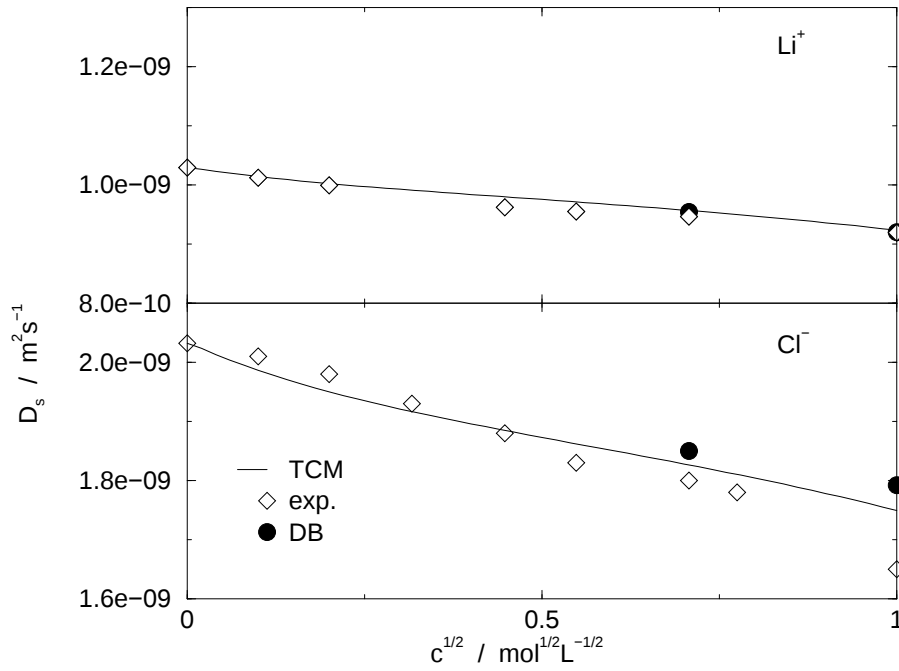


FIG. 6.3 – Coefficient d'autodiffusion de Li^+ et de Cl^- dans des solutions aqueuses de LiCl à 25 °C. Comparaison entre la théorie de couplage de modes (trait continu), les simulations de dynamique brownienne (pointillés) et les expériences ($\diamond$).

Dans l'espace réel, en considérant que $\zeta_{\text{mic}}^0(z)$ est constant (ce qui revient à enlever les termes de mémoire dans l'équation de Langevin), il s'écrit

$$Z^0(t) = \frac{k_B T}{m_i} \exp\left(-\frac{\zeta_{\text{mic}}^0(z=0)}{m_i} t\right). \quad (6.54)$$

Bien évidemment, ce terme, qui peut être calculé par dynamique moléculaire, n'est pas réellement exponentiel et son expression exacte doit prendre en compte explicitement le solvant. Nous ne le précisons pas. On peut en revanche comprendre grâce à l'expression précédente que sa relaxation se fait sur des échelles de temps de l'ordre de $\tau_{\text{vit}} = m_i / \zeta_{\text{mic}}^0$. Il s'agit en effet du temps τ_{vit} , défini dans l'introduction. Il représente le temps de la relaxation des vitesses due aux « frottements » avec les molécules de solvant. Pour les petits ions que nous décrivons, il est typiquement de l'ordre de 0,1 ps. Son intégrale donne le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie.

Le second terme, $Z_C(t)$, dépend de la concentration :

$$Z_C(t) = -\mathcal{L}^{-1} \left[\frac{k_B T}{(m_i z + \zeta_{\text{mic}}^0(z))^2} \delta\zeta(z) \right] \quad (6.55)$$

avec $\mathcal{L}^{-1}$ la transformation de Laplace inverse. Physiquement, le terme de relaxation $\delta\zeta(z)$ varie sur des échelles de temps de l'ordre du temps de Debye $\tau_D^{-1} = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} (D_1 Z_1^2 C_1 + D_2 Z_2^2 C_2)$,

ce qui peut se retrouver à partir de l'expression (dans l'espace de Laplace) que nous avons proposée. τ_D tend vers l'infini si la concentration est petite et il est de l'ordre de 1 ns vers 1 mol L⁻¹. Il reste donc toujours bien supérieur à τ_{vit} . Les deux modes, $Z^0(t)$ et $Z_C(t)$, sont donc largement découplés. On peut donc considérer que lorsque $\delta\zeta(z)$ varie, $\zeta_{mic}^0(z)$ reste constamment à la valeur $\zeta_{mic}^0(z=0)$. Nous obtenons ainsi

$$Z_C(t) = - \int_0^t \frac{k_B T u}{m_i^2} e^{-\zeta_{mic}^0(z=0)u/m_i} \delta\zeta(t-u) du. \quad (6.56)$$

Le terme de relaxation $\delta\zeta(t-u)$ est quasiment constant quand $\frac{k_B T}{m_i^2} e^{-\zeta_{mic}^0(z=0)u/m_i}$ n'est pas nul, puisqu'il varie sur des échelles de temps beaucoup plus longues. On peut donc le sortir de l'intégrale :

$$\begin{aligned} Z_C(t) &= - \int_0^t \frac{k_B T u}{m_i^2} e^{-\zeta_{mic}^0(z=0)u/m_i} du \delta\zeta(t) \\ &= - \frac{k_B T}{\zeta_{mic}^0(z=0)^2} \left[1 - \left(\frac{\zeta_{mic}^0(z=0)t}{m_i} + 1 \right) e^{-\frac{\zeta_{mic}^0(z=0)t}{m_i}} \right] \delta\zeta(t). \end{aligned} \quad (6.57)$$

Comme $e^{-\frac{\zeta_{mic}^0(z=0)t}{m_i}}$ est nul pour $t \gg \tau_D$, $Z_C(t)$ s'écrit finalement

$$Z_C(t) = - \frac{k_B T}{\zeta_{mic}^0(z=0)^2} \delta\zeta(t). \quad (6.58)$$

La séparation des échelles de temps précédente permet donc d'obtenir une expression très simple. En outre, elle ne modifie pas la valeur calculée de D_i^0 puisque l'intégrale de (6.58) redonne bien (6.50).

Cette analyse permet ainsi de séparer $Z(t)$ en deux termes distincts. Le premier, $Z^0(t)$, relaxe sur des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde. Il représente la fonction d'autocorrélation des vitesses à dilution infinie. Le second, $Z_C(t)$, dépend de la concentration et représente l'effet de relaxation. Il est négatif et ne s'amortit sur des temps beaucoup plus longs. A la limite $C \rightarrow 0$ la relaxation est même infiniment lente puisque le temps de Debye diverge. En augmentant la concentration C de l'électrolyte, elle est plus rapide, mais elle est plus importante puisque l'intégrale de $Z_C(t)$ augmente (en valeur absolue).

L'expression (6.58) fait aussi le lien avec les descriptions en solvant continu. En effet, en utilisant la formule de Kirkwood (6.26) on retrouve la formule (5.6) du coefficient d'autodiffusion, c'est à dire

$$D_i^s = D_i^0 - \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \left(\frac{D_i^0}{k_B T} \right)^2 \langle \mathbf{F}_i(0) \cdot \mathbf{F}_i(t) \rangle, \quad (6.59)$$

qui est obtenue par la théorie de la réponse linéaire basée sur l'équation de Smoluchowski. Cela justifie donc a posteriori que l'on ait comparé avec les valeurs obtenues par dynamique brownienne. L'expression (5.6) ne pouvait pas s'interpréter simplement en termes d'autocorrélation des vitesses puisque celles-ci n'apparaissent pas dans une description au

niveau Smoluchowski. Notre analyse en couplage de modes indique qu'en fait cette théorie en solvant continu permet le calcul du terme en $Z_C(t)$, tout en n'explicitant pas $Z^0(t)$. Ici nous avons explicitement calculé la fonction de corrélation de (5.6), ce qui permet la comparaison.

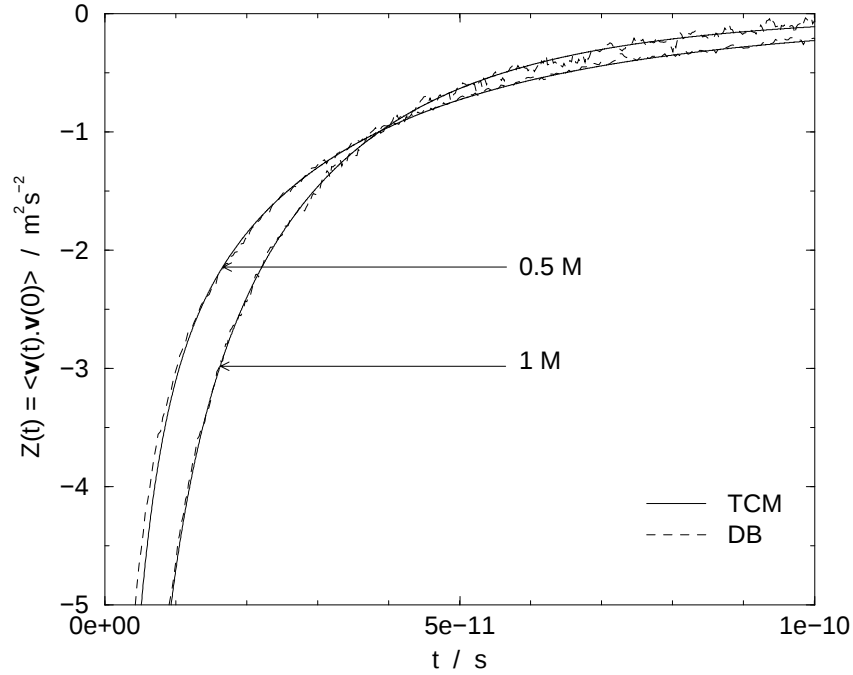


FIG. 6.4 – Fonction d'autocorrélation des vitesses $Z_C(t)$ de Cl^- pour des solutions de KCl de concentrations $C = 0,5 \text{ M}$ et $C = 1 \text{ M}$. Comparaison entre la théorie de couplage de modes (trait continu) et les simulations de dynamique brownienne (pointillés).

Deux exemples de fonctions d'autocorrélation des vitesses $Z_C(t)$ (terme de relaxation seulement) sont représentés sur la figure 6.4. On retrouve le fait que la relaxation est d'autant plus rapide que la concentration est importante. L'accord avec les simulations de dynamique brownienne est excellent.

6.4.3 Coefficient d'autodiffusion aux temps courts

La théorie de couplage de mode proposée permet donc de calculer précisément la réponse temporelle lors de l'autodiffusion. Une grandeur intéressante pour caractériser ce processus de transport est le coefficient d'autodiffusion dépendant du temps défini par

$$D_i(t) = \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{6} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \int_0^t Z(s) ds \quad (6.60)$$

avec $\mathbf{r}(t)$ la position d'un ion i au temps t . $D_i(t)$ représente ainsi la diffusion du traceur en fonction du temps.

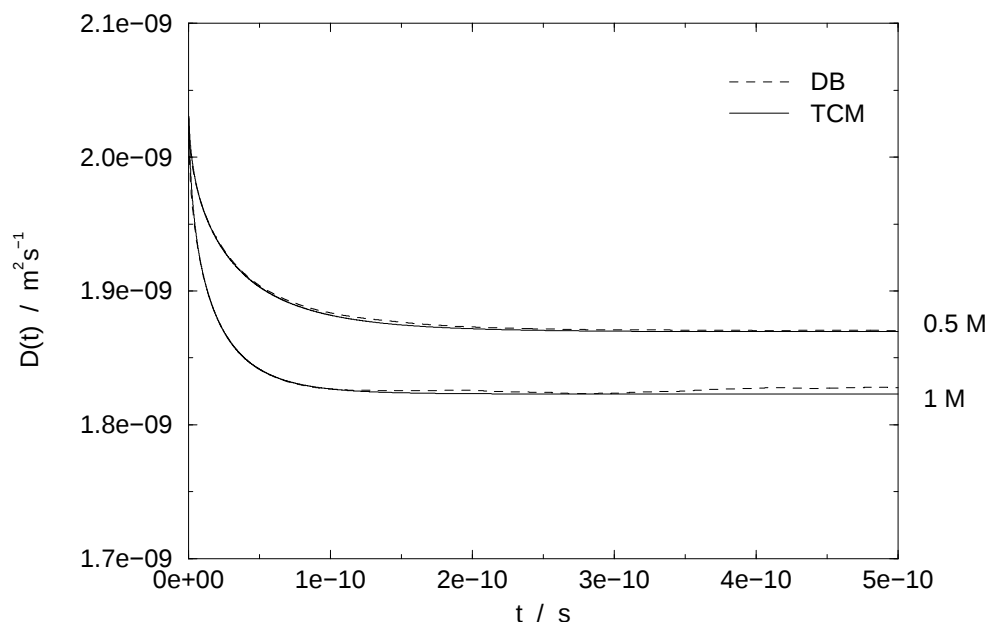


FIG. 6.5 – Coefficient d'autodiffusion de Cl^- dans des solutions de KCl de concentrations $C = 0,5 \text{ M}$ et $C = 1 \text{ M}$. Comparaison entre la théorie de couplage de modes (trait continu) et les simulations de dynamique brownienne (pointillés).

Les courbes obtenues (figure 6.5) présentent des allures très intéressantes. Pour des temps petits (plus grands que τ_{vit} mais plus petits que τ_{D}), la valeur du coefficient d'autodiffusion est proche de celle à dilution infinie. L'effet de relaxation n'apparaît que pour des temps supérieurs à τ_{D} , ce qui fait diminuer $D_i(t)$ jusqu'à sa valeur limite D_i . Cet effet peut expliquer le fait que les coefficients d'autodiffusion des ions mesurés par diffusion de neutrons (par temps de vol) sont supérieurs à ceux obtenus par diffusion de traceurs ou par RMN [178]. En effet, le temps caractéristique des expériences de neutrons est de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes. On est dans ce cas bien en deçà du temps de Debye et la relaxation de l'atmosphère ionique n'a pas le temps de s'établir. Les valeurs que l'on obtient ne prennent donc pas entièrement en compte l'effet de relaxation. Cela explique pourquoi elles sont supérieures à celles mesurées par les autres techniques qui observent le processus sur des temps plus longs.

6.5 Conclusion

La théorie de l'autodiffusion que nous avons proposée présente plusieurs caractéristiques intéressantes. Tout d'abord elle est en accord avec les expériences et les simulations jusqu'à des concentrations importantes, de l'ordre de 1 mol L^{-1} . En outre, comme nous avons utilisé les mêmes diamètres que précédemment, cela justifie à nouveau l'utilisation

du modèle primitif qui est capable de décrire l'autodiffusion en restant cohérent avec les autres coefficients de transport (et d'équilibre). Enfin, comme la relaxation de l'atmosphère ionique a lieu sur des échelles de temps importantes, on comprend pourquoi les différentes méthodes expérimentales mesurent des valeurs différentes. En particulier, la diffusion de neutron observe le système sur des temps trop courts et le coefficient de diffusion obtenu est plus élevé que sa valeur mesurée sur des temps plus importants.

La limitation principale de la théorie de couplage de modes que nous avons proposée vient du fait qu'elle ne prend pas en compte les interactions hydrodynamiques qui sont importantes aux hautes concentrations. Pour l'autodiffusion, cela pourrait se faire assez directement : il suffirait par exemple d'ajouter dans la fonction mémoire $M_i(\mathbf{q}, t)$ de l'expression (6.33) des termes de tenseurs hydrodynamiques. En revanche, pour les autres coefficients de transport, la tâche paraît plus ardue, puisqu'il faut alors réécrire explicitement le formalisme tensoriel utilisé dans les modélisations en solvant continu en termes de fonctions d'autocorrélation. Cela nécessite d'utiliser une théorie de couplage de mode différente, capable de décrire les D_{ij}^d , tout en prenant en compte la notion de référentiel.

Notre théorie permet de comprendre qualitativement pourquoi les interactions hydrodynamiques, négligeables pour les faibles concentrations, ont tendance à légèrement augmenter la valeur de D_i . En effet, elles diminuent le temps de Debye (voir par exemple l'équation (3.65)), ce qui limite la durée de la relaxation de l'atmosphère ionique et augmente la valeur effective du coefficient d'autodiffusion.

Chapitre 7

Dynamique des ions en milieu confiné : exemple de l'argile

Sommaire

7.1	Introduction	157
7.2	Propriétés d'équilibre : approches mésoscopique et microscopique	160
7.3	Transport des ions dans l'espace interfoliaire : électroosmose et conductivité	167
7.4	Conclusion	175

Jusqu'à présent, nous nous étions intéressés à la dynamique des ions en solutions libres. On ne saurait pourtant se contenter de telles théories pour tous les milieux. En effet, dans de nombreux cas, la structure microscopique particulière rend nécessaire de prendre en compte les conditions aux limites explicitement. Pour ces systèmes, les descriptions précédentes ne suffisent plus. Il faut les modifier en ajoutant dans le modèle le détail microscopique du milieu qui influence le transport des ions.

Nous proposons dans ce chapitre un premier exemple d'application de nos méthodes en milieu confiné. Nous nous intéresserons ici au cas de l'argile montmorillonite hydratée qui constitue un bon modèle de référence pour de tels systèmes.

7.1 Introduction

7.1.1 Géométrie du système

Les minéraux argileux, qui sont des constituants majeurs des sols, peuvent retenir l'eau par capillarité ou par gonflement. Ils existent ainsi dans des états très différents, de l'état colloïdal très dilué jusqu'aux matériaux nanoporeux, en fonction de la teneur en eau. Nous nous focaliserons ici au cas des systèmes assez compacts, où le rapport $V_{\text{eau}}/V_{\text{tot}}$ n'est

pas trop important. Dans ce cas, l'argile conserve sur de larges distances sa structure microscopique en feuillets.

Leur étude s'impose parce qu'ils sont impliqués dans de nombreux procédés industriels : dans le génie civil, bien sûr, qui doit être capable de connaître le mieux possible l'état des sols, mais aussi dans plusieurs applications technologiques. Leurs propriétés acides et leur grande surface spécifique en font d'excellents catalyseurs hétérogènes dans différentes réactions organiques. Leur propriétés de rétention vis-à-vis des ions et des molécules organiques permet aussi d'envisager leur utilisation pour résoudre le problème du stockage des déchets chimiques ou radioactifs.

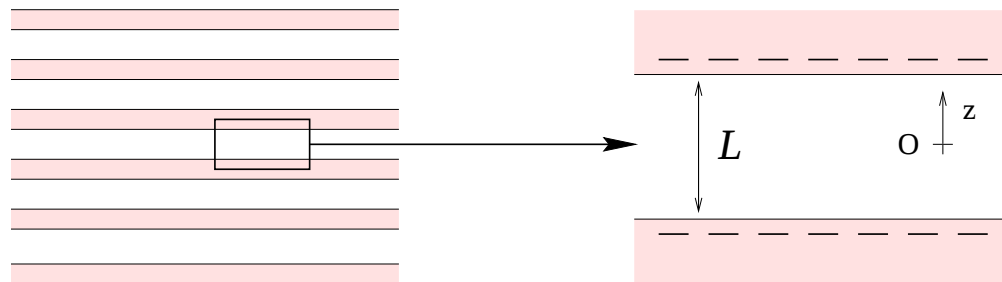


FIG. 7.1 – Géométrie d'une argile montmorillonite hydratée. Les feuillets sont séparés par une solution aqueuse. Ils sont négativement chargés en surface. Cette charge est compensée par les contre-ions positifs de la solution.

La structure de l'argile montmorillonite à l'échelle microscopique, qui consiste en un empilement de feuillets séparés par une solution aqueuse, est représentée sur la figure 7.1. Pour une montmorillonite idéale, les feuillets de formule $(\text{Si}_{7,75}\text{Al}_{0,25})(\text{Al}_{1,5}\text{Mg}_{0,5})\text{Na}_{0,75}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, sont composés d'une couche d'aluminium hexacoordonnée avec l'oxygène, incluse entre deux couches de silicium tétracoordonnée avec l'oxygène. La substitution de $0,25 \text{ Si}^{4+}$ et de $0,5 \text{ Al}^{3+}$ par respectivement $0,25 \text{ Al}^{3+}$ et $0,5 \text{ Mg}^{2+}$ leur confère globalement une charge négative compensée par le contre-ion Na^+ (ou Ca^{2+} dans les sols).

Entre les feuillets se situe la solution aqueuse plus ou moins importante suivant la proportion d'eau ajoutée. Pour une argile faiblement hydratée, elle se structure en monocouche ou en bicouche de solvant, le gonflement se faisant par paliers (gonflement cristallin). Ensuite, la séparation entre les feuillets L devient suffisamment importante et justifie un traitement de la solution par un modèle continu (gonflement osmotique). Si l'argile est beaucoup plus gonflée, le parallélisme des feuillets peut être perdu ; cela arrive typiquement pour des distances interfoliaires L de l'ordre d'une centaine d'angströms.

Sur des échelles plus importantes, les feuillets se regroupent dans des disques plats dont la structure n'est plus régulière et nécessite un traitement spécifique [193, 194].

Plusieurs facteurs comme la structure microscopique de l'argile et son taux d'hydratation sont impliqués dans le stockage des éléments dans l'argile. Quand ils ne sont pas

adsorbés à la surface de la particule d'argile, les ions peuvent bouger entre les disques (en restant souvent à leur surface), ou à l'intérieur, entre les feuillets. Nous chercherons à décrire ici le transport des ions entre deux feuillets d'argiles, séparés par une distance L suffisamment grande pour autoriser un traitement en solvant continu. Notre étude constitue donc une étape dans la description complète des argiles hydratées qui doit aussi prendre en compte la dynamique des ions qui ne sont pas dans les espaces interfoliaires.

Cadre de notre étude

La structure et le transport de la solution interfoliaire ont déjà été décrits par des simulations de type Monte-Carlo ou de dynamique moléculaire pour différents contre-ions. Les ions Li^+ [195, 196], Na^+ [195, 197, 198, 199, 200], K^+ [195, 201, 202] et Cs^+ [203, 204] ont ainsi été étudiés. Ces simulations microscopiques décrivaient l'eau et les feuillets au niveau atomique. Malheureusement, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et ne peuvent donner les grandeurs de transport que sur des échelles de temps très courtes (de l'ordre de la nanoseconde tout au plus).

Nous avons donc développé un modèle mésoscopique plus simple pour décrire le mouvement des ions dans l'eau confinée. Les feuillets d'argile sont ainsi modélisés par des plans infinis uniformément chargés et l'eau est décrite comme un solvant continu. Un tel modèle qui utilise l'équation de Poisson-Boltzmann a déjà été utilisé pour calculer les grandeurs d'équilibre [205]. Les distributions ioniques entre les feuillets ont été comparées avec des simulations de Monte-Carlo en solvant continu [206]. On a pu ainsi montrer que ce type de traitement était satisfaisant pour des distances interfoliaires moyennes ou larges. Un modèle similaire de solution d'électrolyte confinée entre deux plans chargés a été utilisé pour étudier les phases lamellaires de bromure de didodecyldiméthylammonium, et s'est révélé être en bon accord avec des expériences d'adsorption atomique [207].

Nous proposons ici de généraliser ce type de traitement pour l'étude de la dynamique. Nous justifierons tout d'abord notre modèle en comparant les distributions ioniques calculées par l'équation de Poisson-Boltzmann à celles obtenues par des simulations en solvant *discret* de type Monte-Carlo. Ceci nous permettra ensuite de déterminer plusieurs propriétés de transport (l'électroosmose et la conductivité) en fonction de la concentration du sel ajouté et de la distance entre les feuillets L . Nos calculs en solvant continu, forcément basés sur des approximations, ne pourront pas décrire une argile trop ou trop peu hydratée. Mais elle permet de donner le comportement du système quand les feuillets sont suffisamment éloignés et quand ils restent bien parallèles, tout en pouvant s'appliquer à d'autres milieux confinés qui ont la même symétrie que l'argile. Notre modèle propose ainsi d'appliquer les théories MSA du transport à des systèmes plus complexes que précédemment. Une étude théorique assez proche avait été proposée dans le cas des membranes Nafion et avait réussi

à reproduire la conductivité expérimentale de façon satisfaisante [208].

7.2 Propriétés d'équilibre : approches mésoscopique et microscopique

7.2.1 Distributions ioniques

Dans notre modèle, les feuillets seront modélisés par des plans infinis uniformément chargés séparés par L et dont la charge de surface est $\sigma = 0,0161/2e \text{ \AA}^{-2}$. L'eau dans l'espace interfoliaire de longueur L sera traitée comme un continuum de viscosité $\eta = 0,8910^{-3} \text{ Pa s}$ et de constante diélectrique $\epsilon_r = 78,3$ à $298,15 \text{ K}$. Le contre-ion sera Na^+ et le sel ajouté NaCl . L'électrolyte sera modélisé avec un rayon moyen pour ses deux ions. Le centre du repère sera placé au milieu des deux feuillets.

Modèle mésoscopique

Si on note $C_i(z)$ la concentration de l'ion i avec Oz la direction perpendiculaire au feuillet, la distribution des ions peut être obtenue par une loi de Boltzmann

$$C_i(z) = M_i \exp\left(-\frac{V_i(z)}{k_B T}\right) \quad (7.1)$$

avec $V_i(z)$ l'énergie électrostatique $V_i(z) = e_i \psi(z)$. $e_i = Z_i e$ est la charge de i et $\psi(z)$ est le potentiel électrostatique. La symétrie du système impose que C_i ne dépende que de z . La valeur de M_i est obtenue en intégrant $C_i(z)$:

$$\int_{-L/2}^{+L/2} C_i(z) dz = M_i \int_{-L/2}^{+L/2} \exp\left(-\frac{e_i \psi(z)}{k_B T}\right) dz = L C_i^0 \quad (7.2)$$

où C_i^0 est la concentration moyenne de i . En remplaçant cette expression de C_i dans l'équation de Poisson $\Delta\psi = -\sum_i e_i C_i(r)/\epsilon_0 \epsilon_r$, on arrive à l'équation de Poisson-Boltzmann

$$\Delta\psi = -\sum_i \frac{e_i M_i}{\epsilon_0 \epsilon_r} \exp\left(-\frac{e_i \psi}{k_B T}\right). \quad (7.3)$$

Il est intéressant de noter que l'équation de Poisson-Boltzmann peut être obtenue en minimisant la fonctionnelle de la densité [69]

$$\mathcal{F}[C_i] = \sum_i \int_{-L/2}^{+L/2} k_B T C_i(z) [\ln(\lambda_i^3 C_i(z)) - 1] dz + \frac{1}{2} \int_{-L/2}^{+L/2} \sum_i Z_i e C_i(z) \psi(z) dz \quad (7.4)$$

où λ_i est la longueur d'onde de de Broglie de l'espèce i . L'équation de Poisson-Boltzmann est ainsi la théorie la plus simple des milieux inhomogènes chargés, puisque les coefficients

d'activité des différents constituants sont tous pris égaux à 1. On peut aussi retrouver cette expression en écrivant que les forces thermodynamiques sur les particules sont nulles à l'équilibre.

En posant $\phi = e\psi/k_B T$, on obtient :

$$\Delta\phi = -4\pi L_B \sum_i Z_i M_i e^{-Z_i \phi} \quad (7.5)$$

avec $L_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T$ la longueur de Bjerrum. La symétrie du système implique $d\phi/dz(z=0) = 0$ qui est l'une des conditions aux limites. L'autre est reliée aux charges de surface, par le théorème de Gauss ou par la conservation du nombre de contre-ions. ϕ est défini à une constante additive près. M_i dépend du choix de cette constante. En effet, si ϕ est changé en ϕ' avec $\phi = \phi' + \phi_0$ les concentrations deviennent

$$C_i = M_i e^{-Z_i \phi} = M_i e^{-Z_i \phi_0} e^{-Z_i \phi'} = M'_i e^{-Z_i \phi'} \quad (7.6)$$

Il est donc possible de choisir soit la constante, soit l'un des deux M_i .

Quand il n'y a pas de sel ajouté, l'équation (7.5) peut être résolue analytiquement¹. La concentration des contre-ions est donnée par

$$C_1(z) = C(z) = \frac{1}{2\pi Z^2 L_B} \frac{\alpha^2}{\cos^2(\alpha z)} \quad (7.7)$$

avec $\alpha \tan(\alpha L/2) = 2\pi Z L_B \sigma / e$. En présence de sel ajouté, $\psi(z)$ et $C_i(z)$ ne peuvent être déterminés que numériquement.

Les distributions des ions calculées par cette équation de Poisson-Boltzmann ont déjà été validées en comparant avec des simulations de Monte-Carlo en solvant continu (modèle primitif) [206]. La seule différence est due à de petites oscillations qui viennent s'ajouter à la solution et qui dépendent de la taille des ions.

Pour des distances interfoliaires L faibles (< 10 Å), les simulations en solvant discret montrent que les distributions ioniques présentent de telles oscillations, qui sont en fait presque des pics. Elles sont dues à la nature moléculaire des ions et du solvant. Si l'argile est très peu hydratée, la structure de l'eau en mono- ou bicouche, particulièrement stables, empêche toute modélisation raisonnable en solvant continu. Si l'espace interfoliaire est suffisamment grand, on peut s'attendre à ce que ces caractéristiques s'atténuent.

Pour préciser cette idée et valider notre approche en solvant continu, nous avons comparé les distributions calculées par l'équation de Poisson-Boltzmann avec celles obtenues par des simulations de Monte-Carlo en solvant discret pour des valeurs de distances interfoliaires plus grandes (> 20 Å). Le modèle utilisé pour ces simulations prend en compte la structure moléculaire de la montmorillonite et du solvant. Il permet ainsi de tester la précision de notre modèle mésoscopique simple basé sur l'équation de Poisson-Boltzmann.

¹Il suffit de multiplier par la dérivée de ϕ et d'intégrer (méthode de Newton).

Simulations en solvant discret

La structure de la montmorillonite utilisée dans nos simulations était la structure idéale $\text{Na}_{0,75}[\text{Si}_{7,75}\text{Al}_{0,25}](\text{Al}_{3,5}\text{Mg}_{0,5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ déduite des études de diffraction par rayons X [209, 210]. La boîte de simulation était formée de deux demi-feuillets contenant chacun huit unités élémentaires de l'argile. Les charges des atomes sur les feuillets étaient celles de Skipper [211]. Les interactions de Van der Waals étaient prises en compte par des potentiels de Lennard-Jones dont les paramètres ont été donnés par Smith [204].

L'eau était décrite par le modèle SPC/E [212]. Le choix de ce modèle était dicté par le fait qu'il est capable de bien décrire la structure des ions en solution, mais surtout parce qu'il donne une constante diélectrique $\epsilon_r^{\text{SPC/E}} = 81 \pm 5$ très proche de la valeur expérimentale ($\epsilon_r = 78,3$) [213]. Dans le modèle mésoscopique basé sur l'équation de Poisson-Boltzmann, le solvant n'est décrit que par cette grandeur d'équilibre, si bien que sa valeur est fondamentale pour établir la comparaison.

Le calcul Monte-Carlo a été équilibré dans l'ensemble (N, P, T) pour obtenir une distance interfoliaire qui corresponde à une pression de 1 bar. Le système comportait 300 molécules d'eau. Après cet équilibrage, la valeur de la distance entre les feuillets était de 35,5 Å. En enlevant l'épaisseur entre les feuillets, on obtient la distance L entre les deux plans. Nous avons enlevé une distance de 2,1 Å à L pour calculer les distributions par l'équation de Poisson-Boltzmann. Cela correspond à la taille de l'ion Na^+ qui l'empêche de s'approcher de la surface. Pour vérifier que nous n'avions pas simulé un état métastable, nous avons calculé ensuite la distribution par dynamique moléculaire (avec les mêmes potentiels), ce qui a donné un résultat identique.

Comparaison des distributions des ions

Les distributions des ions et leur intégrale, déterminées par les deux techniques (Poisson-Boltzmann et Monte-Carlo), sont données sur les figures 7.2 et 7.3.

On remarque la présence d'oscillations dans les simulations à solvant discret. Les deux pics marqués sur les côtés près des plans représentent les ions qui sont très fortement liés à la surface. Leur mobilité est très faible. L'équation de Poisson-Boltzmann sous-estime leur intensité. Les simulations en solvant discret oscillent autour de la courbe Poisson-Boltzmann. Cette structure moléculaire ne vient pas de la taille des ions. Les simulations de Monte-Carlo en solvant continu [206] produisent en effet des oscillations beaucoup plus faibles. Le petit nombre de contre-ions (6) dans la boîte de simulation ne permettrait d'ailleurs pas d'en avoir autant. Elles sont dues à la structure moléculaire *du solvant*. La période des oscillations est proche de la distance moyenne entre deux atomes d'oxygène dans l'eau libre (2,7 Å). En quelque sorte, malgré la taille assez importante de l'espace interfoliaire, l'eau conserve encore partiellement sa structure en couches. Le traitement par Poisson-Boltzmann en solvant continu moyenne ces oscillations ; les deux modèles sont ainsi en très bon accord, surtout au milieu.

On peut s'affranchir de ces oscillations en s'intéressant à l'intégrale de ces distributions représentée sur la figure 7.3. Cette dernière grandeur est peut être plus importante encore

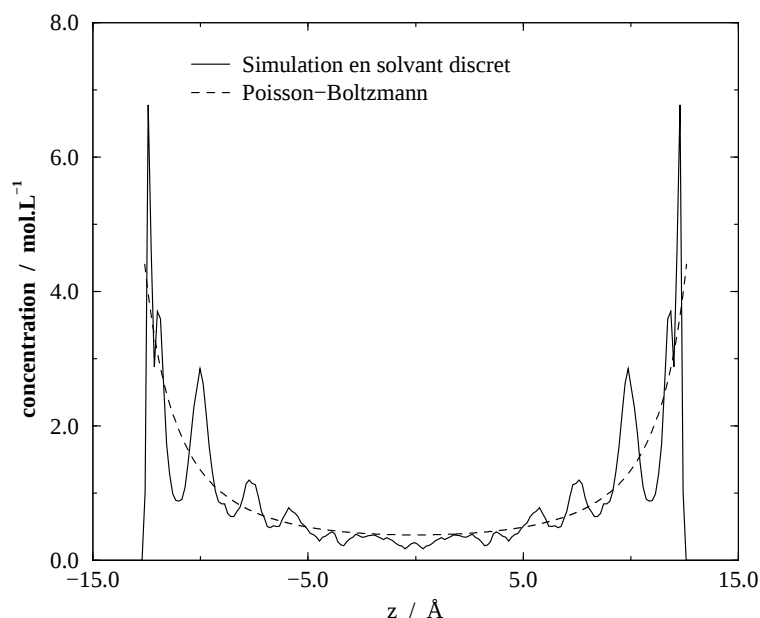


FIG. 7.2 – Distributions des contre-ions obtenues par les simulations de Monte-Carlo en solvant discret et par le modèle de Poisson-Boltzmann en solvant continu. Les distributions sont symétriques entre 0 et 12,3 Å. Cela correspond à la moitié de la boîte moins la taille des feuillets (6,45 Å / 2) et le rayon de Na^+ (2,1 Å).

que les distributions en elles-mêmes. En effet, les propriétés de transport sont généralement reliées à l'intégrale de la concentration (voir par exemple l'équation (7.30)). L'accord entre les deux modèles est ainsi excellent. Cela justifie une description du transport dans la montmorillonite en solvant continu. Le modèle mésoscopique est d'autant plus acceptable que l'espace interfoliaire est grand. On peut considérer qu'il est applicable si $L > 20$ Å, même si nous avons calculé dans notre étude les propriétés jusqu'à $L = 10$ Å à titre de comparaison.

On pourrait croire que la différence de structure entre les deux modèles puisse expliquer ces différences entre les distributions ioniques obtenues. En effet, dans les simulations microscopiques, les feuillets ont une épaisseur et sont périodiquement reproduits par la sommation d'Ewald dans toutes les directions, alors que dans le modèle mésoscopique il n'y a, a priori, que deux feuillets sans épaisseur. En fait, cette différence entre les conditions aux limites n'en est pas une. À cause du théorème de Gauss, le champ créé par les autres feuillets s'annule. De même l'épaisseur de ceux-ci n'influence pas le champ électrique. La solution de l'équation de Poisson-Boltzmann est donc aussi valable pour un ensemble fini ou infini de feuillets de n'importe quelle taille.

En conclusion, même si le modèle mésoscopique est d'autant plus précis que la distance interfoliaire est importante et n'est donc pas très justifiable pour une argile trop compacte, l'accord entre les deux distributions pour des séparations de feuillets intermédiaires est très

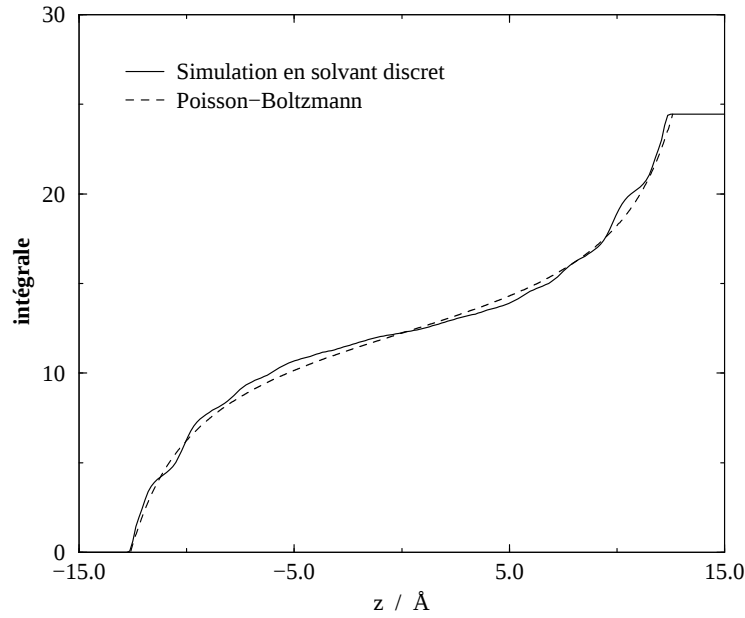


FIG. 7.3 – Intégrale des distributions ioniques pour nos deux modèles.

bon. Cela permet d'appliquer l'équation de Poisson-Boltzmann pour les argiles hydratées. Il avait déjà été remarqué que, pour l'argile, celle-ci était en accord avec les simulations de Monte-Carlo en solvant continu [202]. Elle est aussi en bon accord avec les simulations à solvant discret, du moins si aucun sel n'est ajouté.

7.2.2 Effet Donnan

Quand un sel, par exemple NaCl est ajouté dans l'eau en contact avec l'argile il pénètre entre les feuillets. A l'équilibre, les concentrations extérieures C_{ext} et intérieures C_{int} ne sont pas égales : $C_{int} \neq C_{ext}$. C'est l'effet Donnan. Entre les feuillets, la concentration moyenne du cation (le contre-ion) C_1^0 et la concentration moyenne de l'anion C_2^0 sont données par

$$C_1^0 = \frac{2\sigma}{LZe} + C_{int} \quad (7.8)$$

$$C_2^0 = C_{int} \quad (7.9)$$

Pour comparer avec les expériences, il est nécessaire d'évaluer l'effet Donnan parce que la concentration interne C_{int} est souvent inconnue. La relation entre C_{int} et C_{ext} se détermine en égalisant les deux potentiels chimiques, externe et interne du sel : $\mu_{ext}^s = \mu_{int}^s$.

L'expression du potentiel chimique de l'ion i dans l'espace interfoliaire qui est compatible avec l'approximation de Poisson-Boltzmann est

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln C_i(z) + Z_i e \psi(z). \quad (7.10)$$

En utilisant (7.1) et $Z_1 = -Z_2 = Z$, on obtient alors le potentiel chimique du sel dans l'argile

$$\mu_{int}^s = \mu_1^0 + \mu_2^0 + k_B T \ln M_1 M_2. \quad (7.11)$$

Dans la solution externe, le potentiel chimique du sel étant

$$\mu_{ext}^s = \mu_1^0 + \mu_2^0 + 2k_B T \ln C_{ext}. \quad (7.12)$$

l'équilibre de Donnan s'écrit

$$M_1 M_2 = C_{ext}^2. \quad (7.13)$$

Comme ϕ est défini à une constante additive près, nous pouvons choisir [207] $M_1 = C_{ext}$. On a alors $M_2 = C_{ext}$.

Ce choix permet de simplifier l'équation de Poisson-Boltzmann

$$\frac{d^2 \phi}{dz^2} = \frac{\kappa_{ext}^2}{Z} \sinh(Z\phi) \quad (7.14)$$

où $\kappa_{ext} = \sqrt{8\pi L_B Z^2 C_{ext}}$ est la longueur d'écran de Debye externe. En résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann, nous sommes alors capables de calculer C_{int} en fonction de C_{ext} . Le rapport C_{int}/C_{ext} en fonction de C_{ext} est donné sur la figure 7.4 pour différentes distances interfoliaires L .

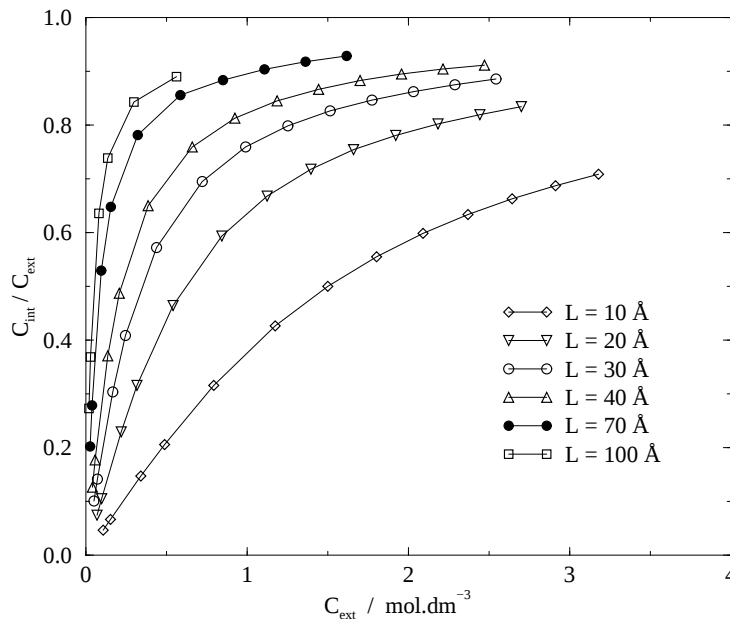


FIG. 7.4 – Rapport entre les concentrations internes et externes en fonction de C_{ext} .

Pour L petit, C_{int}/C_{ext} reste à peu près linéaire quand C_{ext} tend vers 0, ce qui montre une loi limite de la forme $C_{int} \propto C_{ext}^2$. Pour des distances interfoliaires plus larges, C_{int}/C_{ext}

se rapproche d'une fonction en palier (fonction de Heaviside). Ces comportements peuvent se retrouver analytiquement.

Si la concentration de sel ajouté est faible ($\kappa_{ext}L \ll 1$), on peut considérer qu'au premier ordre ϕ n'est pas modifié. Pour une argile fortement chargée $F = \pi Z L L_B \sigma / e \geq 1$, un développement de la solution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann [207] donne alors

$$\frac{C_{int}}{C_{ext}} = \frac{\kappa_{ext}^2 L^2}{8\pi^2} \left(1 + \frac{3}{F}\right). \quad (7.15)$$

Pour la montmorillonite décrite dans la première section de ce chapitre, $\sigma/e \simeq 0,008 \text{ Å}^{-2}$. Si le sel ajouté est un électrolyte 1-1, comme $L_B \simeq 7 \text{ Å}$ pour les solutions aqueuses à 25 °C, on a effectivement $F \geq 1$ si L est supérieur à 5 Å, ce qui est clairement le cas ici.

Dans le cas des concentrations en sel ajouté importantes, ou pour des distances interfoliaires élevées ($\kappa_{ext}L \gg 1$), les effets des deux plans peuvent être découplés, si bien que l'on peut utiliser une approximation de superposition :

$$\phi(z) = \phi_0(z - L/2) + \phi_0(z + L/2) \quad (7.16)$$

où $\phi_0(z)$ est le potentiel calculé par l'équation de Poisson-Boltzmann avec une simple surface chargée en $z = 0$:

$$\tanh \frac{Z\phi_0}{4} = \gamma e^{-\kappa_{ext}z} \quad (7.17)$$

où γ est un facteur d'intégration donné par $\gamma = \sqrt{1 + 1/ZE} - 1/ZE$ avec $E = 2\pi L_B \sigma / \kappa_{ext} e$. En supposant que $C_1(0) = C_2(0) = C_{ext}$ et $\phi = 0$ en $z = 0$, c'est à dire en supposant que les plans sont suffisamment éloignés l'un de l'autre pour que la concentration de l'électrolyte soit homogène au milieu, nous obtenons :

$$C_{int} = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} C_2(z) dz = \frac{C_{ext}}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-Z\phi(z)} dz \quad (7.18)$$

ce qui donne, compte tenu de (7.16) et de (7.17) :

$$\frac{C_{int}}{C_{ext}} = 1 - \frac{\gamma}{1 + \gamma} \frac{8}{\kappa_{ext}L}. \quad (7.19)$$

Dans toute la gamme de concentration, le rapport de l'effet Donnan C_{int}/C_{ext} peut être alors obtenu par un développement de Padé :

$$\frac{C_{int}}{C_{ext}} \simeq \frac{A(\kappa_{ext}L)^2}{1 + AB\kappa_{ext}L + A(\kappa_{ext}L)^2} \quad (7.20)$$

où $A = (1 + 3/F)/(8\pi^2)$ and $B = 8\gamma/(1 + \gamma)$. Cette approximation redonne les lois correspondant aux deux cas limites. Dans le domaine des concentrations intermédiaires, cette formule analytique redonne la valeur numérique donnée par l'équation de Poisson-Boltzmann avec une erreur de 5 – 10%. Notons qu'il a déjà été vérifié que l'effet Donnan

calculé par l'équation de Poisson-Boltzmann est en accord quantitatif avec les simulations de Monte-Carlo (en solvant continu) dans l'ensemble grand canonique et avec les données expérimentales [207], dans un cas similaire.

En résumé, on peut calculer la concentration interne de sel à partir de la concentration externe, ce qui permet ensuite de déterminer les distributions des ions. Il est alors possible d'obtenir les propriétés de transport. Ajoutons que cette étude pourrait être poursuivie par le calcul de la distance interfoliaire d'équilibre en écrivant que la répulsion électrostatique des feuillets, représentée par la pression osmotique, est équilibrée par la force d'attraction de Van der Waals que l'on pourrait modéliser par une simple constante d'Hamaker [20].

7.3 Transport des ions dans l'espace interfoliaire : électroosmose et conductivité

7.3.1 Électroosmose

Dans ce paragraphe, nous proposons de calculer l'électroosmose dans l'argile, en adaptant la méthode de Smoluchowski [214] à notre milieu poreux. L'électroosmose est l'effet électrocinétique correspondant au mouvement d'ensemble de la solution sous l'effet d'un champ électrique extérieur. La vitesse hydrodynamique $\mathbf{v}_s$ de la solution vérifie l'équation de Stokes

$$\eta \Delta \mathbf{v}_s + \mathbf{F}_v - \mathbf{grad} P = 0. \quad (7.21)$$

avec $\text{div} \mathbf{v}_s = 0$ si le fluide est incompressible. $\mathbf{grad} P$ est le gradient de pression et $\mathbf{F}_v$ la force extérieure par unité de volume. Si le champ électrique est dirigé suivant l'axe Oy , le champ de vitesse électroosmotique induit vérifie $\mathbf{v}_s = v_s(z)\mathbf{e}_y$, où $\mathbf{e}_y$ est le vecteur unitaire de l'axe Oy .

La projection suivant l'axe y donne alors

$$\eta v_s''(z) + \rho_{el} E = 0. \quad (7.22)$$

La densité de charge électrique ρ_{el} peut être obtenue par l'équation de Poisson $\psi''(z) = -\frac{\rho_{el}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$. Ainsi

$$\eta v_s''(z) - \epsilon_0 \epsilon_r \psi''(z) E = 0. \quad (7.23)$$

En notant $\phi = e\psi/k_B T$, avec les conditions aux limites $\mathbf{v}_s(z) = \mathbf{0}$ pour $z = \pm L/2$, on obtient en intégrant

$$\mathbf{v}_s(z) = \frac{e}{4\pi\eta L_B} [\phi(z) - \phi(L/2)] E \mathbf{e}_y. \quad (7.24)$$

S'il n'y a pas de sel ajouté, $\phi(z) = \frac{2}{Z} \ln \cos \alpha z$, si bien que

$$\mathbf{v}_s(z) = \frac{e}{2\pi\eta Z L_B} \ln \frac{\cos \alpha z}{\cos \alpha L/2} E \mathbf{e}_y. \quad (7.25)$$

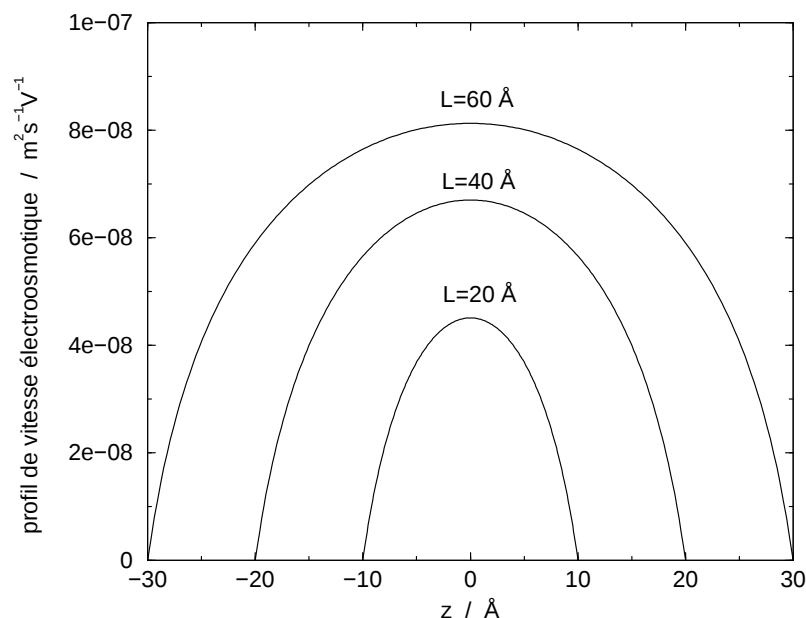


FIG. 7.5 – Profils de vitesse électroosmotique sans sel ajouté pour différentes distances interfoliaires.

Les profils de vitesse électroosmotique sans sel ajouté sont représentés pour différentes distances interfoliaires sur la figure 7.5. L'électroosmose est d'autant plus importante que les plans sont éloignés.

Si l'on ajoute du sel, les vitesses électroosmotiques calculées à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann nécessitent une résolution numérique. La variation du profil de vitesse électroosmotique est représentée sur la figure 7.6 pour une distance interfoliaire $L = 40 \text{ Å}$ et pour différentes concentrations. Si la teneur en sel est importante, le profil à peu près parabolique sans sel ajouté est remplacé par un plateau qui correspond à la décroissance rapide du potentiel électrostatique dans la double couche. On augmente alors l'écrantage électrostatique et l'électroosmose est réduite.

7.3.2 Conductivité

Conductivité spécifique

La conductivité a plusieurs contributions dont l'ordre de grandeur varie avec la concentration. Sans sel ajouté, elle est due à la conductivité intrinsèque du contre-ion et à l'effet électroosmotique. Notons que la conductivité intrinsèque du contre-ion n'est rien d'autre

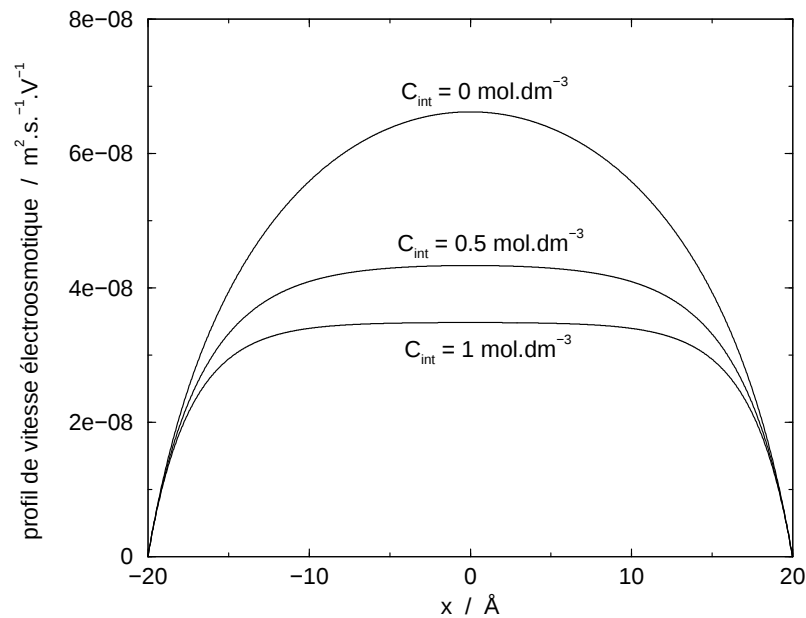


FIG. 7.6 – Profils de vitesse électroosmotique pour différentes concentrations de sel ajouté. La distance interfoliaire considérée est de 40 Å.

que sa conductivité dans le *référentiel du solvant*² :

$$\chi = \chi_{int} + \chi_{e.o.} \quad (7.26)$$

L'atmosphère ionique n'est pas perturbée par le mouvement possible des anions. Il n'y a donc pas d'effet de relaxation. La mobilité intrinsèque du contre-ion dépend fortement du détail de la surface et elle est donc difficilement modélisable en solvant continu. Nous supposons donc qu'elle est constante pour chaque distance interfoliaire L et qu'elle suit strictement la relation de Nernst-Einstein

$$D/u = k_B T / Ze = RT / Z\mathcal{F} \quad (7.27)$$

avec D le coefficient de diffusion du contre-ion et u sa mobilité intrinsèque de surface. On pourrait l'obtenir expérimentalement. Cette conductivité intrinsèque sera notre valeur de référence par rapport à laquelle tous les autres effets seront évalués. Elle ne peut pas être correctement calculée, sauf par des simulations en solvant discret. Elle contient en effet la conductivité de surface dans la double couche.

La conductivité électroosmotique admet différentes valeurs en fonction de la distance interfoliaire. Si aucun sel n'est ajouté, elle peut être directement évaluée en faisant la

²Il s'agit en fait plutôt du référentiel du centre de masse, mais les deux coïncident si la solution est suffisamment diluée.

moyenne de la vitesse électroosmotique dans l'espace entre les feuillets :

$$\chi_{e.o.} = \frac{e^2 \alpha^2}{4\pi^2 Z^2 L_B^2 \eta} \left[\frac{\tan(\alpha L/2)}{\alpha L/2} - 1 \right]. \quad (7.28)$$

Dans le cas où l'on rajoute un électrolyte, une nouvelle contribution apparaît. La conductivité du sel doit en effet être ajoutée aux deux conductivités, intrinsèque et électroosmotique. De plus, ces deux dernières conductivités sont modifiées par la présence de sel et doivent donc être réévaluées. Nous négligerons ici les modifications de la conductivité intrinsèque, qui reste essentiellement un phénomène de surface.

La contribution du sel peut être obtenue en considérant qu'il s'agit de l'extension de la mobilité intrinsèque à l'électrolyte ajouté. L'augmentation de la force ionique donne des contributions non idéales similaires à celles des solutions libres, qui peuvent donc être obtenues de la même façon en introduisant des facteurs de non idéalité qui peuvent être représentés par la théorie MSA [208]. Nous avons ainsi

$$\chi = \chi_{int} + \chi_{sel} + \chi_{e.o.} \quad (7.29)$$

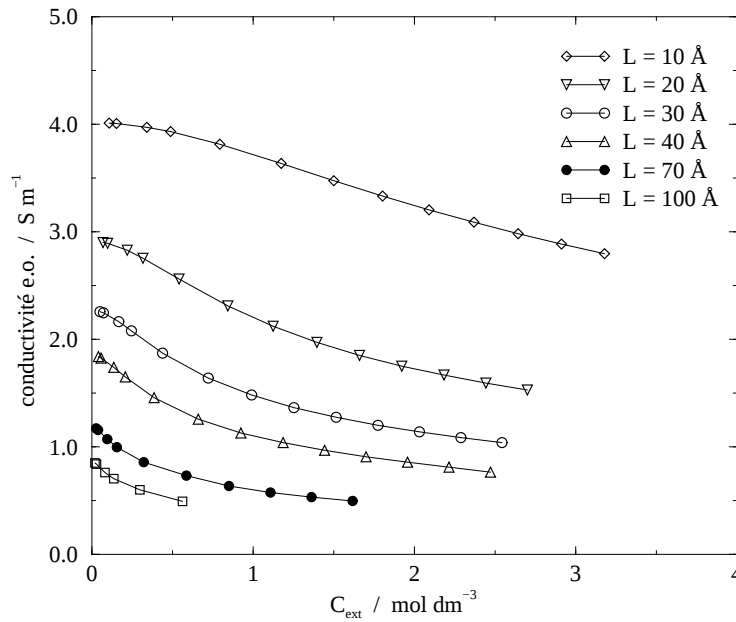


FIG. 7.7 – Conductivité électroosmotique spécifique en fonction de la concentration externe pour différentes distances interfoliaires.

En présence d'électrolyte ajouté, la contribution électroosmotique est donnée par

$$\chi_{e.o.} = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \left(\sum_i Z_i e C_i(z) \right) u_s(z) dz \quad (7.30)$$

avec $u_s(z) = v_s(z)/E$. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la variable pertinente n'est pas la concentration interne de sel ajouté, mais la concentration externe. Nous avons donc utilisé C_{ext} comme variable pour estimer la conductivité électroosmotique spécifique pour différentes distances interfoliaires (figure 7.7). La conductivité spécifique électroosmotique est plus importante pour les faibles L et elle décroît légèrement avec la concentration du sel.

La contribution de sel a été calculée par la théorie MSA transport utilisée dans les solutions libres. Il s'agit là aussi de la conductivité du sel dans le référentiel du solvant, le mouvement de celui-ci ayant été pris en compte dans le terme de conductivité électroosmotique. Il faudrait pour être plus précis tenir compte explicitement du confinement, mais nous pensons que pour des distances interfoliaires suffisamment grandes, les deux effets principaux (électrophorétique et de relaxation) ne sont pas trop modifiés. Nous avons calculé cette contribution pour un modèle de NaCl avec un diamètre moyen des deux ions de 3,3 Å. Le résultat est représenté sur la figure 7.8.

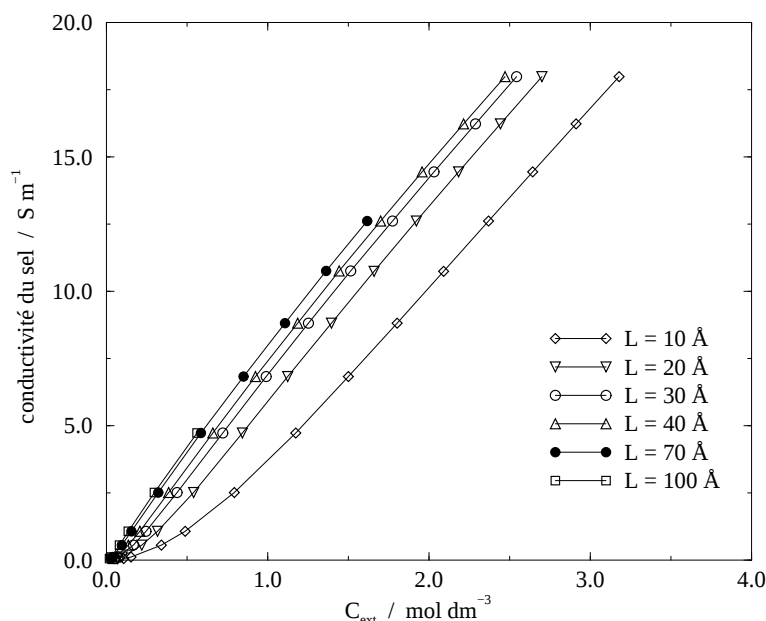


FIG. 7.8 – Conductivité spécifique du sel en fonction de la concentration externe pour différentes distances interfoliaires.

La conductivité spécifique MSA varie presque linéairement avec la concentration externe, sauf pour les petites distances interfoliaires ou les petites concentrations, en raison de l'effet Donnan.

En additionnant les deux contributions, on obtient la concentration spécifique totale (sans le terme de conductivité intrinsèque du contre-ion). Les faibles distances interfoliaires donnent une conductivité relativement importante en absence de sel ajouté, en raison de l'importance du courant électroosmotique. Le résultat est représenté sur la figure 7.9. Il y

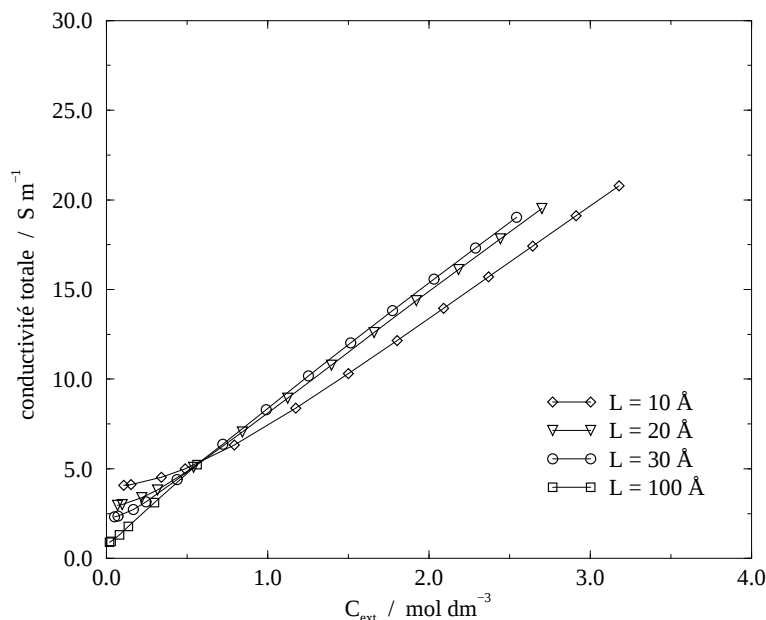


FIG. 7.9 – Conductivité spécifique totale (sans la contribution intrinsèque du contre-ion qui n'est pas calculée) en fonction de la concentration externe pour différentes distances interfoliaires.

a clairement deux domaines sur la courbe. Pour des faibles concentrations, l'électroosmose est l'effet prédominant. La conductivité est alors d'autant plus importante que la distance interfoliaire est petite. À l'opposé, pour des concentrations plus élevées, la conductivité du sel dépasse la conductivité électroosmotique et la somme est alors plus importante pour les larges distances L . Le point d'intersection entre ces deux comportements est obtenu pour $\kappa_{ext}L \simeq 1$, ce qui donne, compte tenu des distances L considérées $C_{ext} \simeq 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Conductivité équivalente

La linéarité de la conductivité spécifique avec C_{ext} est simplement due au fait que le nombre d'ions présents dans la solution interfoliaire est proportionnel à la concentration extérieure (si celle-ci est suffisamment élevée). Comme dans la théorie des solutions libres, la déviation par rapport à ce comportement idéal peut être exprimée en termes de conductivités équivalentes

$$\Lambda = \frac{\chi}{ZC_{ext}} \quad (7.31)$$

La théorie MSA du transport est ici particulièrement utile parce qu'elle est capable de décrire la conductivité de l'électrolyte jusqu'à des concentrations molaires. La conductivité équivalente du sel est représentée sur la figure 7.10.

Pour des concentrations petites, la conductivité équivalente du sel tend vers une valeur nulle. Ce comportement est très différent de celui des solutions libres. Le coion est en

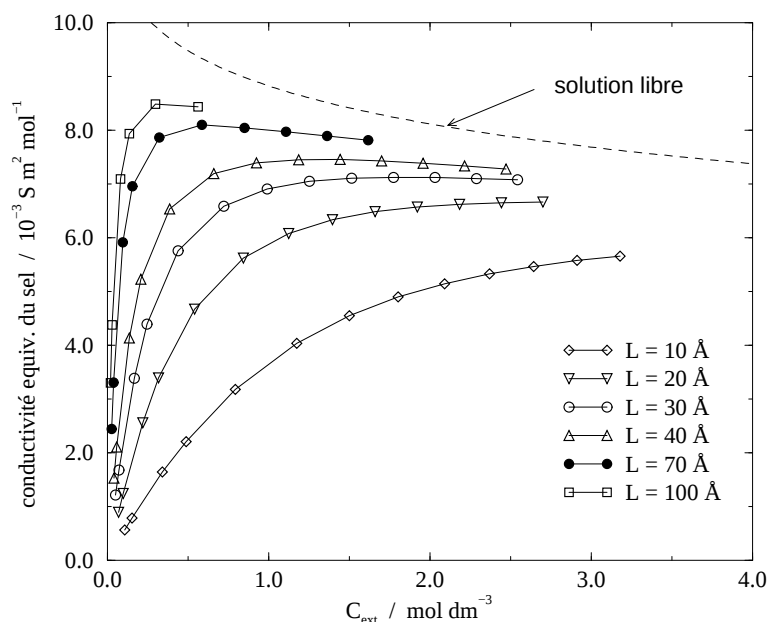


FIG. 7.10 – Conductivité équivalente du sel en fonction de la concentration externe pour différentes distances interfoliaires.

effet repoussé par les sites chargés de la montmorillonite et le sel ne peut pas pénétrer. Ensuite, la valeur atteint à peu près un plateau. Mais celui-ci dépend de la distance entre les feuillets et ne s'approche de celui de la solution libre que pour des distances interfoliaires très grandes et des concentrations élevées. Si la valeur de L est suffisamment importante, il y a dans le domaine intermédiaire un maximum de la conductivité du sel.

En rajoutant la contribution électroosmotique, nous obtenons la figure 7.11. Dans tous les cas, la conductivité équivalente décroît au début très rapidement avec la concentration externe pour se rapprocher ensuite de la concentration du sel. Elle diverge même pour les faibles concentrations externes. En fait, cette divergence ne signifie pas grand chose, elle vient simplement de l'électroosmose du contre-ion qui n'est pas nulle pour $C_{\text{ext}} = 0$. En pratique, cela signifie simplement que l'on aura du mal à mettre en évidence le début de la courbe 7.10 puisque la contribution du sel, infiniment petite, est noyée dans la contribution électroosmotique infiniment grande.

Lois limites

Il est intéressant de remarquer que les lois limites d'Onsager en racine carrée de la concentration ne sont pas valables pour les milieux confinés. En effet, ni $\Lambda_{e.o.}$ ni Λ_{sel} ne varient linéairement en fonction de la racine carrée de la concentrations externe C_{ext} pour des faibles quantités de sel ajouté, en raison de l'effet Donnan. La concentration interne

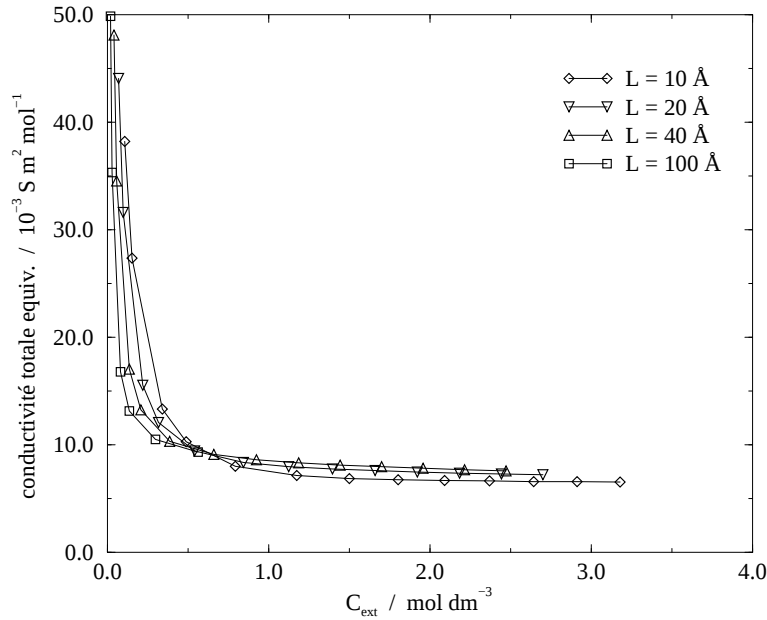


FIG. 7.11 – Conductivité équivalente totale (sans la contribution intrinsèque du contre-ion qui n'est pas calculée) en fonction de la concentration externe pour différentes distances interfoliaires.

est donnée par la formule (7.15) qui est équivalente à

$$C_{int} = \frac{L^2 Z^2 L_B}{\pi} \left(1 + \frac{3}{F} \right) C_{ext}^2 = \xi C_{ext}^2. \quad (7.32)$$

En utilisant la solution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann sans sel ajouté, nous obtenons la loi limite pour la conductivité électroosmotique

$$\chi_{e.o.} = \chi_{e.o.}^0 - G C_{ext}^2 \quad (7.33)$$

où $\chi_{e.o.}^0$ est donné par (7.25) et G est une constante positive analytiquement connue. La présence de sel ajouté fait donc décroître la conductivité électroosmotique. Pour de faibles C_{ext} , la conductivité du sel peut être obtenue à partir de la loi limite d'Onsager des solutions libres

$$\frac{\chi_{sel}}{Z C_{int}} = A - B \sqrt{C_{int}} = A - B \sqrt{\xi C_{ext}} \quad (7.34)$$

où A et B sont des constantes positives connues. La conductivité spécifique définie avec les concentrations externes est alors

$$\Lambda_{sel} = \frac{\chi_{sel}}{Z C_{ext}} = A \xi C_{ext} - B \xi^{3/2} C_{ext}^2. \quad (7.35)$$

Par conséquent, la conductivité totale équivalente varie *linéairement* en C_{ext} pour des faibles concentrations.

7.4 Conclusion

Nous avons ainsi proposé un modèle mésoscopique pour le transport des ions dans l'argile montmorillonite. L'avantage de cette description, outre sa simplicité, vient du fait qu'elle est directement transposable à d'autres systèmes avec la même géométrie, les seuls paramètres du modèle étant la distance interfoliaire L , la charge de surface, la concentration du sel, la taille des ions, la constante diélectrique ainsi que la viscosité du solvant. Compte tenu des approximations nécessaires pour le justifier, notre étude est valable pour de grandes distances interfoliaires (pour justifier le modèle à solvant continu) et pour des concentrations de sel pas trop importantes, jusqu'à $2\text{-}3 \text{ mol L}^{-1}$ (pour pouvoir appliquer la théorie du transport MSA).

La comparaison avec les simulations en solvant discret montre que la limite d'application se situe vers $20 \text{ \AA}$, compte tenu du très bon accord avec les distributions ioniques pour cette distance, sauf en ce qui concerne la présence d'oscillations qui ne sont pas dues à la taille des ions mais à celle des molécules de solvant. Cette étude justifie l'application de l'équation de Poisson-Boltzmann, au moins en l'absence de sel ajouté.

L'intérêt de notre approche vient du fait qu'elle permet ensuite de calculer facilement les propriétés d'équilibre et de transport. Nous l'avons fait pour l'électroosmose et la conductivité. Ces deux grandeurs dépendent fortement de la distance interfoliaire. Les lois limites qui caractérisent les solutions libres ne sont pas valables dans l'argile avec les concentrations externes, (qui est le paramètre fixé expérimentalement) en raison de l'effet Donnan.

L'étape suivante de notre étude pourrait être la comparaison avec les expériences, comme il a été prévu de le faire. Néanmoins, la comparaison n'est pas évidente pour plusieurs raisons.

- Tout d'abord, expérimentalement, la distance interfoliaire L et la concentration externe en sel ajouté C_{ext} ne sont pas indépendantes. Le gonflement de l'argile dépend en effet du sel ajouté. On pourrait en fait assez facilement prendre cela en compte dans notre modèle en écrivant que l'interaction électrostatique répulsive entre les feuillets est équilibrée par l'attraction de Van der Waals que l'on peut modéliser par une simple constante d'Hamaker. Ceci ne donnerait néanmoins pas forcément de très bon résultats. Le gonflement dépend en effet non seulement de la concentration du sel mais aussi de la nature des ions qui se fixent différemment sur les feuillets suivant leur nature. De plus il dépend aussi de la façon dont l'argile a été préparée. Aussi, le calcul effectif de L se prête mal à une modélisation en solvant continu.
- Ensuite, notre modèle ne donne pas la conductivité intrinsèque du contre-ion. Celle-ci qui représente essentiellement un phénomène de surface doit être ajustée par rapport à l'expérience.
- Enfin, la structure aux grandes échelles de distances dans l'argile n'est plus en feuillets. Ceux-ci se regroupent en disques plats de taille, de forme et d'orientation différentes. La conductivité des ions se fait aussi en surface ou dans la solution libre qui entoure l'argile. Nous n'avons calculé que la conductivité³ dans les feuillets et

³Celle-ci est en fait dans les feuillets un tenseur diagonal dont la composante suivant Oz est nulle et

il faut utiliser un autre modèle pour en déduire la conductivité globale de l'argile hydratée.

Ainsi, la comparaison quantitative de notre théorie avec les expériences nécessite un traitement particulier.

Il est bien sûr possible d'étendre notre travail à d'autres milieux confinés où les comparaisons avec les expériences sont peut-être plus faciles. On pourrait aussi utiliser d'autres descriptions de l'équilibre que celles basées sur l'équation de Poisson-Boltzmann, en utilisant par exemple des fonctionnelles de la densité plus précises. Mais compte tenu de la comparaison avec les simulations, pour aller réellement au delà de l'approximation de Poisson-Boltzmann, il faudrait tenir compte explicitement du solvant.

La description du transport pourrait aussi être améliorée. On pourrait ainsi utiliser une théorie au niveau Smoluchowski où le traitement du confinement serait explicite, en tenant compte de celui-ci dans la relaxation ou en utilisant des tenseurs hydrodynamiques qui tiennent compte des conditions aux limites particulières. Le résultat ne serait cependant pas forcément analytique. Il pourrait être aussi instructif de développer une théorie du transport au niveau Liouville, en solvant discret. Ceci permettrait d'interpréter plus facilement les simulations. On pourrait ainsi s'attacher à retrouver le traitement à la Smoluchowski de l'électroosmose qui pourrait s'écrire par des formules ressemblant à celles de Kubo.

dont les termes suivant Ox et Oy ont été donnés par notre modèle.

Chapitre 8

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons développé une modélisation autocohérente de la dynamique des ions dans les solutions d'électrolytes. Pour cela, nous avons proposé une approche globale en utilisant l'approximation sphérique moyenne (MSA) du modèle primitif des électrolytes pour représenter les fonctions de distribution d'équilibre en solvant continu.

La description du transport dans les solutions concentrées nécessite de tenir compte explicitement de la notion de référentiel que nous avons explicitée. Les progrès des modélisations en solvant continu avaient déjà montré l'importance du choix du niveau de référence pour la description des propriétés d'équilibre :

- Niveau Mac Millan-Mayer pour la théorie, exprimée en concentrations molaires.
- Niveau Lewis-Randall pour les résultats expérimentaux, exprimés en molalités.

Dans le cas de la dynamique, de la même manière, nous avons montré qu'on retrouvait une telle différence de référentiel :

- Pour la théorie, la modélisation en solvant continu au niveau de l'équation de Smoluchowski se fait dans le référentiel du solvant, tant pour les calculs analytiques que pour les simulations. Même si cette équation n'est pas directement écrite dans ce référentiel, le traitement des interactions hydrodynamique impose de s'y placer explicitement pour éliminer physiquement les problèmes de divergence.
- Pour les résultats expérimentaux, le référentiel dépend de la grandeur mesurée. Parfois, on peut directement utiliser la valeur calculée par la théorie en solvant continu, soit parce que le coefficient est explicitement mesuré dans le référentiel du solvant (nombre de transport), soit parce qu'il est indépendant du référentiel (conductivité ou autodiffusion).

En revanche, le coefficient de diffusion mutuelle est mesuré dans le référentiel des volumes. Un facteur de conversion, qui s'obtient simplement à partir des mesures de densité, doit alors être pris en compte si l'on s'intéresse aux solutions concentrées.

Nous avons aussi explicité le lien entre la théorie analytique MSA-transport et la dynamique aux temps courts (de la picoseconde à quelques nanosecondes). Les fonctions d'autocorrélation permettant d'obtenir les coefficients de transport en dynamique brownienne ont été explicitées et nous avons vérifié la validité de cette approche dans le cas

de la diffusion mutuelle. L'utilisation du couplage de modes a aussi permis d'élucider le problème de l'autodiffusion aux temps courts qui est plus rapide qu'aux temps longs, en raison de la lenteur du mode de relaxation.

Les théories de transport MSA ont ainsi pu être appliquées avec des diamètres ioniques identiques. Par un seul jeu de tailles ioniques, il est possible de décrire l'ensemble des propriétés dynamiques (conductivité, diffusion mutuelle, autodiffusion) et d'équilibre (pression osmotique) des ions. Cela signifie que nous disposons d'une description des électrolytes dissociés et associés en solvant continu correcte, cohérente, et applicable pour des solutions concentrées (jusqu'à 2 M).

De nombreuses extensions sont évidemment possibles. Nos théories pourraient se généraliser à d'autres grandeurs de transport, qui ne sont pas directement reliées à l'approximation diffusive, comme par exemple la viscosité dynamique. Nous avons d'ailleurs commencé l'étude de ce coefficient, en particulier par couplage de modes¹. Nous envisageons également de vérifier les prédictions de notre modèle dynamique pour la variation des coefficients d'autodiffusion aux temps courts. Pour les électrolytes, ce travail pourra être étendu à la conductivité, en donnant en quelque sorte l'équivalent microscopique du travail de Debye-Onsager-Falkenhagen.

Nos théories sont aussi susceptibles d'être étendues plus ou moins directement à d'autres systèmes. La viscosité, l'autodiffusion, la conductivité et la diffusion mutuelle, ainsi que les coefficients d'activité ou osmotique des « gros » électrolytes pourraient par exemple être analysés. Ces modélisations en solvant continu sont aussi applicables à divers problèmes de milieux poreux chargés, comme la dynamique des contre-ions dans les argiles. Le développement de ces méthodes aux milieux confinés et aux phénomènes électrocinétiques est une voie nouvelle qui doit encore être validée par les expériences.

Les théories de couplage de modes peuvent jeter un pont entre les modèles à solvant continu et les modèles à solvant discret grâce à leur prise en considération des fonctions de corrélation et de leur dépendance temporelle. Nous serons ainsi en mesure de rendre compte de la dynamique des systèmes coulombiens (solutions mais aussi sels fondus) dans une très large gamme de temps et de concentrations.

Concluons en précisant que ce travail a donné lieu à plusieurs publications : deux pa-

¹Pour la viscosité des solutions de petits électrolytes concentrés, une approche en solvant discret semble incontournable.

rués², quatre acceptées³, une soumise⁴ et deux en préparation⁵ ainsi qu'à plusieurs communications de congrès dont les comptes-rendus ont été publiés⁶. En outre, afin de permettre l'utilisation commode des outils que nous avons élaborés, nous nous proposons de mettre rapidement à la disposition du public scientifique les programmes relatifs à la conductivité, à la diffusion mutuelle, aux coefficients d'activité et osmotique sur le site Internet⁷ du laboratoire LI2C.

²A.-L. Rollet, M. Jardat, J.-F. Dufrêche, P. Turq et D. Canet.
Multiscale dynamics in ionic media.
J. Mol. Liq., **92**, 53-65 (2001)

J.-F. Dufrêche, V. Marry, O. Bernard, P. Turq.
Models for electrokinetic phenomena in montmorillonite.
Coll. Surf. A **195**, 171-180 (2001)

³J.-F. Dufrêche, M. Jardat, A.-L. Rollet, P. Turq.
Ionic dynamics in electrolyte solutions : from models to experimental values.
à paraître au J. Mol. Liq.

J.-F. Dufrêche, O. Bernard, P. Turq.
Transport equations for concentrated electrolyte solutions : reference frame, mutual diffusion.
à paraître au J. Chem. Phys.

J.-F. Dufrêche, O. Bernard, P. Turq.
Mutual diffusion coefficients in concentrated electrolyte solutions.
à paraître au J. Mol. Liq.

J.-F. Dufrêche, O. Bernard, P. Turq, A. Mukherjee, B. Bagchi.
Ionic self-diffusion in concentrated electrolyte solutions.
à paraître à la Phys. Rev. Lett.

⁴J.-F. Dufrêche, M. Jardat, T. Olynyk, P. Turq.
Mutual diffusion coefficients of charged particles in solution from Brownian dynamics simulation.
soumis au J. Chem. Phys.

⁵J.-F. Dufrêche, O. Bernard, P. Turq.
Mutual diffusion in associated electrolyte solutions.
en préparation

J.-F. Dufrêche, M. Jardat, P. Turq, B. Bagchi.
Mode-coupling theory of time dependant self-diffusion coefficient in electrolyte solutions.
en préparation

⁶A.-L. Rollet, M. Jardat, J.-F. Dufrêche, P. Turq D. Canet.
Transport properties in ionic media.
Mat Res. Soc. Symp. Proc. **651**, T9.5.1-T9.5.6 (2001)

V. Marry, J.-F. Dufrêche, O. Bernard, P. Turq.
Electrokinetic phenomena in montmorillonite.
Mat Res. Soc. Symp. Proc. **651**, T7.1.1-T7.1.6 (2001)

⁷[http : //www.ccr.jussieu.fr/li2c/](http://www.ccr.jussieu.fr/li2c/)

Bibliographie

- [1] W. G. McMILLAN J. E. MAYER, *J. Chem. Phys.* **13**, 276 (1945).
- [2] H. L. FRIEDMAN, *A Course in Statistical Mechanics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1985.
- [3] J.-P. HANSEN I. R. McDONALD, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, 1986.
- [4] D. A. MCQUARRIE, *Statistical Mechanics*, HarperCollins, 1976.
- [5] B. DIU C. GUTHMANN D. LEDERER B. ROULET, *Physique Statistique*, Hermann, 1996.
- [6] J. M. G. BARTHEL H. KRIENKE W. KUNZ, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Springer, 1998.
- [7] R. A. ROBINSON R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, 1970.
- [8] G. N. LEWIS M. RANDALL, *Thermodynamics*, MacGraw-Hill, New-York, 1923.
- [9] H. S. HARNED B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*, Reinhold, New-York, 1958.
- [10] H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **32**, 1351 (1960).
- [11] H. L. FRIEDMAN, *J. Sol. Chem.* **1**, 387 (1972).
- [12] E. BICH W. EBELING H. KRIENKE, *Z. phys. Chemie, Leipzig* **257**, 549 (1976).
- [13] H. KRIENKE, *Zur Statistischen Theorie der Ionenlösungen in Thermodynamischen Gleichgewicht*, PhD thesis, Rostock Universität, 1971.
- [14] P. FAIGL, *Ein Beitrag zur Statistischen Thermodynamik verdünnter wässriger Elektrolytlösungen*, PhD thesis, Rostock Universität, 1978.
- [15] G. NÄGELE, *Physics Reports* **272**, 215 (1996).
- [16] P. GONZÁLES-MOZUELOS M. D. CARBAJAL-TINOCO, *J. Chem. Phys.* **109**, 11074 (1998).
- [17] R. VAN ROIJ J.-P. HANSEN, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3082 (1997).
- [18] R. VAN ROIJ M. DIJKSTRA J.-P. HANSEN, *Phys. Rev. E* **59**, 2010 (1999).
- [19] R.J. HUNTER, *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press (New-York), 1992.
- [20] J. ISRAELACHVILI, *Intermolecular & Surfaces Forces*, Academic Press, 1992.

- [21] H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **76**, 1092 (1982).
- [22] S. A. ADELMAN, *J. Chem. Phys.* **64**, 724 (1976).
- [23] P. S. RAMANATHAN H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **54**, 1086 (1971).
- [24] A. R. ALTENBERGER, *J. Phys. A : Math. Gen.* **14**, 957 (1981).
- [25] D. C. BRYDGES PH. A. MARTIN, *J. Phys. IV France* **10**, Pr5 (2000).
- [26] M. BAUS J.-P. HANSEN, *Physics Reports* **59**, 1 (1980).
- [27] B. P. LEE M. E. FISHER, *Europhys. Lett.* **39**, 611 (1997).
- [28] J. M. CAILLOL D. LEVESQUE J. J. WEIS, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4039 (1996).
- [29] P. J. CAMP G. N. PATEY, *J. Chem. Phys.* **111**, 9000 (1999).
- [30] Y. ZHOU S. YEH G. STELL, *J. Chem. Phys.* **102**, 5785 (1995).
- [31] Y. ZHOU G. STELL, *J. Chem. Phys.* **102**, 5796 (1995).
- [32] B. P. LEE M. E. FISHER, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2906 (1996).
- [33] M. E. FISHER B. P. LEE, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3561 (1996).
- [34] A. G. MOREIRA M. M. TELO DA GAMA M. E. FISHER, *J. Chem. Phys.* **110**, 10058 (1999).
- [35] R. R. SINGH K. S. PITZE, *J. Chem. Phys.* **92**, 6775 (1990).
- [36] K. C. ZHANG M. E. BRIGGS R. W. GAMMON J. M. H. LEVELT SENGERS, *J. Chem. Phys.* **97**, 8692 (1992).
- [37] M. P. ALLEN D. J. TILDESLEY, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford University Press, 1989.
- [38] W. KUNZ, Étude de la structure et de la dynamique de solutions d'électrolytes simples dans différents solvants, Mémoire d'habilitation, 1992.
- [39] M. JARDAT O. BERNARD P. TURQ G. R. KNELLER, *J. Chem. Phys.* **110**, 7993 (1999).
- [40] L. BELLONI, Statique et dynamique dans les solutions de polyélectrolytes sphériques, Thèse d'état, 1987.
- [41] L. BELLONI, *J. Chem. Phys.* **98**, 8080 (1993).
- [42] J. J. SALACUSE G. STELL, *J. Chem. Phys.* **77**, 3714 (1982).
- [43] E. WAISMAN J. L. LEBOWITZ, *J. Chem. Phys.* **56**, 3086 (1971).
- [44] C. W. OUTHWAITE V. C. L. HUTSON, *Mol. Phys.* **29**, 1521 (1975).
- [45] L. BLUM, Primitive Electrolytes in the Mean Spherical Approximation, in *Theoretical Chemistry : Advances and Perspectives*, edited by H. EYRING D. HENDERSON, volume 5, pp. 1-66, Academic Press, 1980.
- [46] L. BLUM, *Mol. Phys.* **30**, 1529 (1975).
- [47] L. BLUM J. S. HØYE, *J. Phys. Chem.* **81**, 1311 (1977).

- [48] L. BLUM, *J. Phys. Chem.* **92**, 2969 (1988).
- [49] F. VERICAT J. RAUL GRIGERA, *J. Phys. Chem.* **86**, 1030 (1982).
- [50] A. A. HUMFFRAY, *J. Phys. Chem.* **87**, 5521 (1983).
- [51] L.L. LEE, *J. Chem. Phys.* **78**, 5270 (1983).
- [52] R. TRIOLO J. R. GRIGERA L. BLUM, *J. Phys. Chem.* **80**, 1858 (1976).
- [53] S. WATANASIRI M. R. BRULÉ L. L. LEE, *J. Phys. Chem.* **86**, 292 (1982).
- [54] W. EBELING K. SCHERWINSKY, *Z. phys. Chemie, Leipzig* **264**, 1 (1983).
- [55] J.-P. SIMONIN L. BLUM P. TURQ, *J. Phys. Chem.* **100**, 7704 (1996).
- [56] J.-P. SIMONIN, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4313 (1997).
- [57] J.-P. SIMONIN O. BERNARD L. BLUM, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4411 (1998).
- [58] T. CARTAILLER P. TURQ L. BLUM N. CONDAMINE, *J. Phys. Chem.* **96**, 6766 (1992).
- [59] H. KRIENKE J. BARTHEL, *J. Mol. Liq.* **78**, 123 (1998).
- [60] H. FALKENHAGEN W. EBELING, Equilibrium Properties of Ionized Dilute Electrolytes, in *Ionic Interactions*, edited by S. PETRUCCI, pp. 1–60, Academic Press, 1971.
- [61] L. BLUM O. BERNARD, *J. Stat. Phys.* **79**, 569 (1995).
- [62] O. BERNARD L. BLUM, *J. Chem. Phys.* **104**, 4746 (1996).
- [63] L. BLUM M. F. HOLOVKO I. A. PROTSYKEVYCH, *J. Stat. Phys.* **79**, 569 (1996).
- [64] D. G. MILLER, *J. Phys. Chem.* **70**, 2639 (1966).
- [65] P. C. HEMMER H. HOLDEN S. KJELSTRUP RATKJE, editor, *The collected works of Lars Onsager*, World Scientific, 1995.
- [66] C. VIDAL G. DEWEL P. BORCKMANS, *Au-delà de l'équilibre*, Hermann, 1994.
- [67] S. R. DE GROOT P. MAZUR, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Dover, 1983.
- [68] D. JOU J. CASAS-VÁZQUEZ G. LEBON, *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer, 1996.
- [69] D. HENDERSON, editor, *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Dekker, 1992.
- [70] T. BIBEN J.-P. HANSEN J.-L. BARRAT, *J. Chem. Phys.* **98**, 7330 (1993).
- [71] J.-F. DUFRÊCHE J.-P. SIMONIN P. TURQ, *J. Mol. Liq* **79**, 137 (1999).
- [72] J.-F. DUFRÊCHE J.-P. SIMONIN P. TURQ, *J. Phys. IV France* **10**, Pr5 (2000).
- [73] R. PIAZZA T. BELLINI V. DEGIORGIO, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4267 (1993).
- [74] P. TURQ J. BARTHEL M. CHEMLA, *Transport, Relaxation and Kinetic Processes in Electrolyte Solutions*, Springer-Verlag, 1992.
- [75] B. J. BERNE R. PECORA, *Dynamic Light Scattering*, Dover, 2000.
- [76] L. LANDAU E. LIFCHITZ, *Physique théorique Tome 6 Mécanique des fluides*, Mir, 1989.

- [77] J. G. KIRKWOOD R. L. BALDWIN P. J. DUNLOP L. J. GOSTING G. KEGELES, *J. Chem. Phys.* **33**, 1505 (1960).
- [78] R. D. MOUNTAIN, *Rev. Mod. Phys.* **38**, 205 (1966).
- [79] P. C. MARTIN S. YIP, *Phys. Rev.* **170**, 151 (1968).
- [80] N. K. AILAWADI A. RAHMAN R. ZWANZIG, *Phys. Rev. A* **4**, 1616 (1971).
- [81] R. KUBO M. TODA N. HASHITSUME, *Statistical Physics II*, Springer, 1991.
- [82] R. KUBO, *Rev. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).
- [83] H. G. HERTZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem* **81**, 656 (1977).
- [84] H. G. HERTZ K. R. HARRIS R. MILLS L. A. WOOLF, *Ber. Bunsenges. physik. Chem* **81**, 664 (1977).
- [85] L. A. WOOLF, *J. Phys. Chem.* **82**, 960 (1978).
- [86] A. GEIGER H. G. HERTZ R. MILLS, *J. Sol. Chem.* **10(2)**, 83 (1978).
- [87] H. G. HERTZ R. MILLS, *J. Phys. Chem.* **82**, 952 (1978).
- [88] F. O. RAINERI H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **91**, 5633 (1989).
- [89] F. O. RAINERI H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **91**, 5642 (1989).
- [90] F. O. RAINERI E. O. TIMMERMAN, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **82**, 1339 (1986).
- [91] F. O. RAINERI E. O. TIMMERMAN, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **82**, 1351 (1986).
- [92] F. O. RAINERI E. O. TIMMERMAN, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **84**, 423 (1988).
- [93] L. ONSAGER R. M. FUOSS, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932).
- [94] J. ROTNE S. PRAGER, *J. Chem. Phys.* **50**, 4831 (1969).
- [95] L. ONSAGER, *Phys. Z.* **27**, 388 (1927).
- [96] R. M. FUOSS F. ACCASCINA, *Electrolytic Conductance*, Interscience, 1959.
- [97] L. ONSAGER, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **46**, 241 (1945).
- [98] O. BERNARD W. KUNZ P. TURQ L. BLUM, *J. Phys. Chem.* **96**, 398 (1992).
- [99] O. BERNARD W. KUNZ P. TURQ L. BLUM, *J. Phys. Chem.* **96**, 3833 (1992).
- [100] A. CHHIH P. TURQ O. BERNARD J. M. G. BARTHEL L. BLUM, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 1516 (1994).
- [101] P. TURQ L. BLUM O. BERNARD W. KUNZ, *J. Phys. Chem.* **99**, 822 (1995).
- [102] S. DURAND-VIDAL J.-P. SIMONIN P. TURQ, *J. Phys. Chem.* **99**, 6733 (1995).
- [103] A. R. ALTENBERGER H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **78**, 4162 (1983).
- [104] H. L. FRIEDMAN F. O. RAINERI M. D. WOOD, *Chem. Scr.* **29A**, 49 (1988).
- [105] T. S. THACHER J.-I. L. LIN C. Y. MOU, *J. Chem. Phys.* **81**, 2053 (1984).

- [106] A. CHANDRA B. BAGCHI, *J. Chem. Phys.* **110**, 10024 (1999).
- [107] A. CHANDRA B. BAGCHI, *J. Chem. Phys.* **112**, 1876 (2000).
- [108] N. G. VAN KAMPEN, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, 1992.
- [109] P. TURQ F. LANTELME H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **66**, 3039 (1977).
- [110] D. L. ERMAK, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).
- [111] T. J. MURPHY J. L. AGUIRRE, *J. Chem. Phys.* **57**, 2098 (1972).
- [112] J. M. DEUTCH I. OPPENHEIM, *J. Chem. Phys.* **54**, 3547 (1971).
- [113] P. M. V. RÉSIPOIS, *Electrolyte Theory*, Harper & Row, 1968.
- [114] G. WILEMSKI, *J. Stat. Phys.* **14**, 153 (1976).
- [115] B. U. FELDERHOF R. B. JONES, *Physica* **119A1**, 591 (1983).
- [116] W. EBELING R. FEISTEL G. KELBG R. SÄNDIG, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **3**, 11 (1978).
- [117] P. MAZUR W. VAN SAARLOOS, *Physica A* **21**, 115 (1982).
- [118] G. K. BATCHELOR, *J. Fluid. Mech.* **74**, 1 (1976).
- [119] H. FALKENHAGEN W. EBELING W. D. KRAEFT, Mass Transport Properties of Ionized Dilute Electrolytes, in *Ionic Interactions*, edited by S. PETRUCCI, pp. 61–116, Academic Press, 1971.
- [120] H. J. V. TYRELL K. R. HARRIS, *Diffusion in Liquids*, Butterworths, 1984.
- [121] I. YU. KLUGMAN, *Russian Journal of Electrochem.* **34**, 984 (1998).
- [122] N. YOSHIDA, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 413 (1982).
- [123] M. J. PIKAL, *J. Phys. Chem.* **75**, 663 (1971).
- [124] V. M. M. LOBO A. C. F. RIBEIRO S. G. C. S. ANDRADE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 713 (1995).
- [125] D. G. LEAIST N. CURTIS, *J. Sol. Chem.* **28**, 341 (1999).
- [126] O. BERNARD T. CARTAILLER P. TURQ L. BLUM, *J. Mol. Liq.* **73,74**, 403 (1997).
- [127] V. M. M. LOBO J. L. QUARESMA, *Electrochimica Acta* **35**, 1433 (1990).
- [128] L. J. GOSTING L. ONSAGER, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6066 (1952).
- [129] R. LU. G. LEAIST, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 111 (1998).
- [130] D. G. LEAIST J. GOLDIK, *J. Sol. Chem.* **30**, 103 (2001).
- [131] D. G. LEAIST L. HAO, *J. Sol. Chem.* **21**, 345 (1992).
- [132] H. YAMAKAWA, *J. Chem. Phys.* **51**, 436 (1970).
- [133] P. ATTARD, *J. Chem. Phys.* **91**, 3072 (1989).
- [134] E. MEERON, *J. Chem. Phys.* **27**, 238 (1957).
- [135] E. E. SALPETER, *Ann. Phys. (N.-Y.)* **5**, 183 (1958).

- [136] L. VERLET, *Nuov. Cim.* **18**, 77 (1960).
- [137] P. NOVOTNY O. SÖHNEL, *J. Chem. Eng. Data* **33**, 49 (1988).
- [138] J.-P. SIMONIN, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 3519 (1996).
- [139] J. F. HINTON E. S. AMIS, *Chem. Rev.* **71**, 627 (1971).
- [140] V. M. M. LOBO, *Electrolyte Solutions, Data on Thermodynamic and Transport Properties*, volume I-II, Coimbra Editora, Lisbon, Portugal, 1984.
- [141] F. FRANKS, editor, *Water a Comprehensive Treatise*, volume 3, Plenum Press, 1973.
- [142] R. H. STOKES R. A. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1870 (1948).
- [143] G. K. BATCHELOR, *J. Fluid. Mech.* **52**, 245 (1972).
- [144] P. TURQ L. ORCIL J.-P. SIMONIN, *Pure & Appl. Chem.* **59**, 1083 (1987).
- [145] J. N. BRÖNSTED F. DELBANCO, *Z. Anorg. Chem.* **144**, 248 (1925).
- [146] J. N. BRÖNSTED R. LIVINGSTON, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 435 (1927).
- [147] R. LIVINGSTON, *J. Chem. Educ.* **7**, 2887 (1930).
- [148] J.-P. SIMONIN H. HENDRAWAN, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4286 (2001).
- [149] O. ANNUNZIATA L. COSTANTINO G. D'ERRICO L. PADUANO V. VITAGLIANO, *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 8 (1999).
- [150] D. G. LEAIST P. A. LYONS, *Aust. J. Chem.* **33**, 1869 (1980).
- [151] D. G. LEAIST P. A. LYONS, *J. Phys. Chem.* **85**, 1756 (1981).
- [152] D. G. LEAIST M. A. KANAKOS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1015 (2000).
- [153] M. J. T. C. P. TURQ, *J. Chem. Phys.* **115**, 1066 (2001).
- [154] M. JARDAT S. DURAND-VIDAL P. TURQ AND G. R. KNELLER, *J. Mol. Liq.* **85**, 45 (2000).
- [155] M. JARDAT O. BERNARD C. TREINER P. TURQ, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8462 (1999).
- [156] T. OLYNYK M. JARDAT D. KRULIC P. TURQ, *to appear in J. Phys. Chem. B*.
- [157] M. D. WOOD H. L. FRIEDMAN, *Zeit. Phys. Chem. N. F.* **155**, 121 (1987).
- [158] P. J. ROSSKY J. D. DOLL H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **69**, 4628 (1978).
- [159] D. M. HEYES A. C. BRAŃKA, *Mol. Phys.* **94**, 447 (1998).
- [160] J. GARCIA DE LA TORRE V. A. BLOOMFIELD, *Quat. Rev. Biophys.* **14**, 81 (1981).
- [161] B. CICHOCKI, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **537**, 66 (1987).
- [162] B. CICHOCKI K. HINSEN, *Physica A* **166**, 473 (1990).
- [163] D. FRENKEL B. SMIT, *Understanding Molecular Simulations*, Hardcover, 1996.
- [164] V. LOBASKIN P. LINSE, *J. Chem. Phys.* **109**, 3530 (1998).
- [165] G. R. KNELLER V. KEINER M. KNELLER M. SCHILLER, *Computer Physics Communication* **91**, 191 (1995).

- [166] E. C. ZHONG H. L. FRIEDMAN, *J. Phys. Chem.* **92**, 1685 (1988).
- [167] F. O. RAINERI M. D. WOOD H. L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.* **92**, 649 (1989).
- [168] A. CHANDRA B. BAGCHI, *J. Chem. Phys.* **113**, 3226 (2000).
- [169] A. CHANDRA B. BAGCHI, *J. Phys. Chem.* **104**, 9067 (2000).
- [170] A. CHANDRA B. BAGCHI, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 4082 (1999).
- [171] M. KOLLMANN G. NÄGELE, *Europhys. Lett.* **52**, 474 (2000).
- [172] R. MILLS V. M. M. LOBO, *Self-diffusion in Electrolyte Solutions*, Physical Sciences Data 36, Elsevier, 1989.
- [173] A. CHANDRA DONGQING WEI G. N. PATEY, *J. Chem. Phys.* **99**, 2083 (1993).
- [174] J. B HUBBARD P. G. WOLYNES, in *Chemical Physics of Solvation part. D*, edited by R. R. DOGONADZE ET AL. , Elsevier, 1988.
- [175] M. K. KROPMAN H. J. BAKKER, *Science* **291**, 2118 (2001).
- [176] A. CHANDRA, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 768 (2000).
- [177] B. BAGCHI S. BHATTACHARYYA, Mode Coupling Theory Approach to the Liquid-State Dynamics, in *Advances in Chemical Physics*, edited by I. PRIGOGINE AND STUART A. RICE, volume 116, pp. 67–221, John Wiley & Sons, 2001.
- [178] W. KUNZ P. TURQ M.-C. BELLISENT-FUNEL P. CALMETTES, *J. Chem. Phys.* **95**, 6902 (1991).
- [179] R. ZWANZIG M. BIXON, *Phys. Rev. A* **2**, 2005 (1970).
- [180] R. BALIAN, *Am. J. Phys.* **67**, 1078 (1999).
- [181] L. SJÖGREN A. SJÖLANDER, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **12**, 4369 (1979).
- [182] G. SRINIVAS A. MUKHERJEE B. BAGCHI, *J. Chem. Phys.* **114**, 6220 (2001).
- [183] A. MUKHERJEE G. SRINIVAS B. BAGCHI, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5926 (2001).
- [184] S. BHATTACHARYYA B. BAGCHI, *Phys. Rev. E* **61**, 3850 (2000).
- [185] S. BHATTACHARYYA B. BAGCHI, *J. Chem. Phys.* **106**, 1757 (1997).
- [186] B. BAGCHI, *J. Chem. Phys.* **95**, 467 (1991).
- [187] B. BAGCHI, *J. Chem. Phys.* **109**, 3989 (1998).
- [188] A. CHANDRA B. BAGCHI, in *Advances in Chemical Physics*, edited by I. PRIGOGINE AND STUART A. RICE, volume 80, p. 1, John Wiley & Sons, 1991.
- [189] M. S. WERTHEIM, *J. Chem. Phys.* **65**, 2377 (1976).
- [190] A. CHANDRA D. JANA S. BHATTACHARJEE, *J. Chem. Phys.* **104**, 8662 (1996).
- [191] L. BLUM G. STELL, *J. Chem. Phys.* **71**, 42 (1979).
- [192] L. BLUM G. STELL, *J. Chem. Phys.* **72**, 2212 (1980).
- [193] S. KUTTER J.-P. HANSEN M. SPRIK, *J. Chem. Phys.* **112**, 311 (2000).
- [194] M. DIJKSTRA J.-P. HANSEN P.A. MADDEN, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2236 (1995).

- [195] E. S. BOEK P. V. COVENEY N. T. SKIPPER, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12608 (1995).
- [196] F.-R. C. CHANG N. T. SKIPPER G. SPOSITO, *Langmuir* **13**, 2074 (1997).
- [197] A. DELVILLE, *Langmuir* **8**, 1796 (1992).
- [198] S. KARABORNI B. SMIT W. HEIDUNG J. URAI E. VAN OORT, *Science* **271**, 1102 (1996).
- [199] A. V. C. DE SIQUIERA N. T. SKIPPER P. V. COVENEY E. S. BOEK, *Mol. Phys.* **92**, 1 (1997).
- [200] N. T. SKIPPER G. SPOSITO F.-R. C. CHANG, *Clays Clay Miner.* **43**, 294 (1995).
- [201] F.-R. C. CHANG N. T. SKIPPER G. SPOSITO, *Langmuir* **271**, 1201 (1998).
- [202] A. DELVILLE, *J. Phys. Chem.* **97**, 9703 (1993).
- [203] R. M. SHROLL D. E. SMITH, *J. Chem. Phys.* **111**, 9025 (1999).
- [204] D. E. SMITH, *Langmuir* **14**, 5959 (1998).
- [205] A. DELVILLE, *Langmuir* **6**, 1289 (1990).
- [206] A. DELVILLE P. LASZLO, *New J. Chem.* **13**, 481 (1989).
- [207] M. DUBOIS T. ZEMB L. BELLONI A. DELVILLE P. LEVITZ R. SETTON, *J. Chem. Phys.* **96**, 2278 (1992).
- [208] A. LEHMANI O. BERNARD P. TURQ, *J. Stat. Phys.* **96**, 379 (1997).
- [209] E. MAEGDEFRAU U. HOFFMAN, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **98**, 299 (1937).
- [210] G. W. BRINDLEY G. BROWN, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980.
- [211] N. T. SKIPPER F.-R. C. CHANG G. SPOSITO, *Clays Clay Miner.* **43**, 285 (1995).
- [212] H. J. C. BERENDSEN J. R. GRIGERA T. P. STRAATSMA, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
- [213] D. VAN DER SPOEL P. J. VAN MAAREN H. J. C. BERENDSEN, *J. Chem. Phys.* **108**, 10220 (1998).
- [214] S. DURAND-VIDAL J.-P. SIMONIN P. TURQ, *Electrolytes at Interfaces*, Kluwer Academic Publishers, 2000.