



HAL
open science

Coefficients de transport de particules browniennes en solution : approche expérimentale et modélisation.

Thierry Olynyk

► **To cite this version:**

Thierry Olynyk. Coefficients de transport de particules browniennes en solution : approche expérimentale et modélisation.. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001. Français. NNT : . tel-00146787

HAL Id: tel-00146787

<https://theses.hal.science/tel-00146787>

Submitted on 17 May 2007

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI
PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
Matière Condensée, Chimie et Organisation

présentée par Thierry OLYNYK

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse
**Coefficients de transport de particules browniennes
en solution : approche expérimentale et modélisation.**

soutenue le 7 novembre 2001

devant le jury composé de

M. Pierre GOUZERH *Président*
Mme Gilberte CHAMBAUD *Rapporteur*
M. Pascal FRIES *Rapporteur*
M. Michel FOURNIER *Examineur*
M. Pierre TURQ *Examineur*

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire «Liquides Ioniques et Interfaces Chargées» de l'Université P. et M. CURIE, sous la direction de Pierre Turq et en étroite collaboration avec Marie Jardat-Bénichou.

Après quinze années consacrées à l'enseignement secondaire en lycée, puis à la formation des futurs enseignants à l'IUFM de l'Académie de Créteil, elle fut pour moi, une entrée très enrichissante dans le domaine de la recherche scientifique.

Je remercie Pierre Turq qui a toujours montré beaucoup de compréhension face à ma situation d'étudiant salarié. Ses encouragements permanents, ses conseils et sa sympathie m'ont permis de mener cette entreprise à son terme. Il fut tout au long de ce travail un guide indispensable.

Je remercie tout particulièrement Marie Jardat dont la gentillesse, la bonne humeur, mais surtout les compétences scientifiques et pédagogiques, ont été la clef de voûte de ce travail. Ma thèse s'appuie fortement sur celle qu'a soutenue Marie en 1999 et je lui dois la plupart de mes connaissances nouvelles dans le domaine de la simulation numérique de dynamique brownienne. J'ai particulièrement apprécié les efforts qu'elle a fait dans les dernières semaines.

Je remercie également Mme Gilberte Chambaud, MM. Pascal Fries, Michel Fournier et Pierre Gouzerh, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. J'ai eu le plaisir de participer à une collaboration entre mon IUFM et l'Université de Marne-la-Vallée en compagnie de Mme Chambaud.

Plusieurs collaborations ont été nécessaires, tant pour la partie expérimentale que pour la partie théorique de cette thèse.

Je remercie Claude Treiner pour son aide indispensable dans les mesures de conductivités qui ont eu lieu dans son laboratoire.

Je remercie Denise Krulic et Nicolas Fatouros, pour m'avoir appris les techniques de voltammétrie que nous avons utilisées.

Je tiens à remercier également Anne-Laure Rollet qui a réalisé avec moi des mesures

de coefficient d'autodiffusion par RMN au CGRM de Grenoble.

Pierre Levitz et Stéphane Rodts ont également participé en réalisant deux mesures supplémentaires au Centre de Recherche sur la Matière Divisée d'Orléans, je les en remercie.

Je remercie également Delphine Talbot, Mmes Canny et Richet pour leur préparations et leur mesures.

Concernant la partie théorique, je tiens à remercier Jean-François Dufrêche pour sa collaboration concernant les calculs de diffusion mutuelle. Serge Durand-Vidal, Olivier Bernard et Thierry Cartailier m'ont permis d'utiliser leurs programmes, nos discussions m'ont beaucoup apporté, je les remercie.

Je ne voudrais surtout pas oublier de remercier toute l'équipe du laboratoire, qui m'a réservé un accueil chaleureux.

En dehors du laboratoire, mes collègues de l'IUFM ont toujours été conciliants et compréhensifs. Ils m'ont sans cesse encouragé. Je les remercie vivement.

Ma famille et mes amis ont parfois fait les frais du temps pris par ce travail. Ils l'ont toujours fait avec beaucoup de gentillesse. Je tiens à les remercier, tout particulièrement Pascal, qui m'a soutenu quotidiennement.

Table des matières

I	Approche expérimentale	17
1	Autodiffusion	23
1.1	Méthodes électrochimiques	23
1.2	RMN	28
1.2.1	Comportement du spin nucléaire dans une expérience de RMN	28
1.2.2	Principe de la RMN impulsionnelle	29
1.2.3	Echo de spin	33
1.2.4	Application à la mesure d'un coefficient d'autodiffusion	33
2	Diffusion mutuelle	39
2.1	La méthode conductimétrique	39
2.2	La méthode interférométrique de Goüy	41
2.3	La méthode chromatographique du tube de Taylor	41
3	Conductivité	45
II	Modélisation	49
4	Dynamique brownienne des brownons réels	53
4.1	Equation de Newton de la mécanique classique	54
4.2	Les différents niveaux de description	55
4.3	L'équation de Smoluchowski	57
4.4	L'équation stochastique du mouvement	58
4.5	La dynamique brownienne classique	59
4.6	Dynamique brownienne smart	60
4.6.1	La méthode Monte Carlo	60

TABLE DES MATIÈRES

4.6.2	La méthode smart Monte Carlo selon ROSSKY <i>et al.</i>	62
4.6.3	La méthode smart Monte Carlo avec prise en compte des interactions hydrodynamiques	62
4.6.4	L'algorithme de dynamique brownienne smart	63
4.7	Les potentiels d'interactions directes	65
4.7.1	Le potentiel coulombien	65
4.7.2	Le potentiel répulsif à courte portée	65
4.7.3	Le potentiel attractif à courte portée de Gurney-Friedman	66
4.8	Les interactions hydrodynamiques	66
4.9	Réalisation de la simulation	70
4.9.1	Paramètres d'espace et nombre de particules	70
4.9.2	Paramètres temporels	70
4.9.3	Configuration initiale	72
4.9.4	Calcul des interactions directes	72
4.9.5	Prise en compte des interactions hydrodynamiques	75
5	Calcul des coefficients osmotique et de transport	77
5.1	Coefficient osmotique	77
5.2	Autodiffusion	77
5.2.1	Obtention de D à partir des positions	78
5.2.2	Obtention de D à partir des vitesses	78
5.3	Conductivité	81
5.4	Diffusion mutuelle	85
5.4.1	Coefficients de diffusion distincts	85
5.4.2	Choix d'un référentiel	86
5.4.3	Calcul des coefficients de diffusion distincts par dynamique brownienne	87
5.4.4	Calcul du coefficient de diffusion mutuelle à partir des coefficients de diffusion distincts	89
5.5	Réalisation pratique des calculs	91
5.5.1	Les programmes de simulation de dynamique brownienne.	91
5.5.2	Le calcul des déplacements quadratiques moyens et des fonctions de corrélation	92
5.5.3	Exploitation des résultats par le programme <i>ExploSmart</i>	92

6	Approche théorique des propriétés d'équilibre et de transport dans les électrolytes	95
6.1	Equations intégrales de la mécanique statistique	96
6.1.1	La fonction de distribution radiale $g(r)$	96
6.1.2	L'équation d'Ornstein et Zernike	96
6.1.3	L'équation HNC	97
6.1.4	L'équation MSA	98
6.2	Modélisation des coefficients de transports par la théorie MSA-transport	98
6.2.1	Calcul des coefficients d'autodiffusion	99
6.2.2	Calcul de la conductivité	100
6.2.3	Calcul du coefficient de diffusion mutuelle	101
III	Systèmes étudiés	103
7	L'ion tungstosilicate	107
7.1	Présentation	107
7.1.1	Structure de l'ion tungstosilicate	107
7.1.2	Propriétés chimiques	108
7.1.3	Détermination de la masse molaire de cristaux d'acide tungstosilicique	110
7.2	Mesure de coefficient d'autodiffusion par SWV	115
7.2.1	Préparation des solutions et mesures	115
7.3	Obtention du coefficient d'autodiffusion à dilution infinie	117
7.4	Mesure des conductivités	119
7.4.1	Préparation des solutions	120
7.4.2	Mesures	120
7.4.3	Résultats	121
7.5	Modélisation	124
7.5.1	Calcul MSA-transport	124
7.5.2	Simulation de dynamique brownienne	125
7.6	Comparaison expérience-modélisation	126
8	Les cryptates de potassium et de baryum	133
8.1	Présentation	133
8.2	RMN	134

TABLE DES MATIÈRES

8.2.1	Détails expérimentaux	134
8.2.2	Résultats	136
8.3	Conductimétrie	139
8.4	Dynamique brownienne	139
8.5	Comparaison expérience-modélisation	144
9	Le chlorure de potassium	149
9.1	Coefficients de diffusion mutuelle obtenus par dynamique brownienne . .	149
9.2	Comparaison avec l'expérience après correction du référentiel	152

Table des figures

1	Expérience mettant en évidence le phénomène de diffusion mutuelle . . .	21
1.1	Montage à 3 électrodes.	25
1.2	Potentiel appliqué lors d'une voltammétrie à signaux de potentiel carrés .	26
1.3	Ajustement d'une courbe de voltammétrie à signaux de potentiel carrés .	27
1.4	Schéma de principe d'un appareil de RMN	29
1.5	Séquence d'écho de spin (séquence de Hahn)	34
1.6	Séquence de Hahn assortie de deux impulsions de gradient de champ de part et d'autre de l'impulsion $(\pi)_y$	35
1.7	Variante de la séquence de Hahn proposée par WU et al. [1]	35
1.8	Succession de signaux obtenus en RMN par une variante de la séquence de Hahn [1]	36
1.9	Représentation $\ln H = f(g_0^2)$ permettant de déterminer un coefficient d'autodiffusion D	37
2.1	Cellule de Harned pour la détermination d'un coefficient de diffusion mutuelle par la méthode conductimétrique; (a) préparation; (b) diffusion . .	40
2.2	Diffusion dans un tube de Taylor.	42
3.1	Équivalent électrique le plus simple d'une cellule conductimétrique	46
3.2	Équivalent électrique d'une cellule conductimétrique selon IVES	46
4.1	Algorithme d'une simulation Monte Carlo	61
4.2	Algorithme d'une simulation smart Monte Carlo	64
4.3	Effet du contact de deux particules sur les molécules du solvant	67
4.4	Interactions hydrodynamiques de deux particules dans un fluide	68
4.5	Conditions aux limites périodiques d'une boîte de simulation, condition minimum image et rayon de coupure.	71

TABLE DES FIGURES

4.6	Première méthode pour le choix des paramètres de la sommation d'Ewald.	74
5.1	DB : écart quadratique moyen en fonction du temps	79
5.2	DB : écart quadratique moyen divisé par $6t$ en fonction de t	80
5.3	DB : fonction d'autocorrélation des vitesses en fonction du temps	81
5.4	DB : intégrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses	82
5.5	DB : détail de la fonction d'autocorrélation des vitesses	83
5.6	DB : fonction d'autocorrélation des courants en fonction du temps	84
5.7	DB : intégrale des fonctions d'autocorrélation des courants et leur moyenne (en gras)	85
5.8	Le programme <i>ExploSmart</i> et sa page permettant de calculer un coefficient d'autodiffusion à partir des déplacements quadratiques moyens.	93
7.1	Structure de Keggin de l'ion tungstosilicate $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	108
7.2	Structure de Keggin de l'ion tungstosilicate : tétraèdre SiO_4 et octaèdres WO_6	109
7.3	Dosage pHmétrique de l'acide tungstosilicique	111
7.4	La cinchonine	112
7.5	Masse molaire et degré d'hydratation de l'acide tungstosilicique par diffé- rents dosages	113
7.6	Autodiffusion de l'ion tungstosilicate : valeurs expérimentales et valeurs calculées après ajustement de D_0	119
7.7	Comparaison des rapports Λ/Λ_0 de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$	127
7.8	Comparaison des conductivités électrolytiques molaires de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$	128
7.9	Comparaison des écarts mesure-calcul de la conductivité des électrolytes $\text{Na}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$, $\text{Na}_8(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{SO}_4)_2$ et $\text{Na}_6(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})\text{Cl}_2$	131
8.1	Formule semi-développée du cryptand 222	134
8.2	Structure du cryptand 222 montrant la cavité dans laquelle un cation peut se loger.	135
8.3	Appareil de RMN : (a) l'aimant supraconducteur dans son enceinte à 4 K, (b) détail du haut de l'aimant, (c) tube contenant l'échantillon.	136
8.4	Spectre RMN de ^{222}KCl dans l'eau lourde	137
8.5	Spectre RMN de $^{222}\text{BaCl}_2$ dans l'eau lourde	138
8.6	Comparaison d'un potentiel cation-anion avec et sans terme de GURNEY.	142
8.7	Comparaison des conductivités de ^{222}KCl dans l'eau lourde	144

8.8	Comparaison des conductivités de $^{222}\text{BaCl}_2$ dans l'eau lourde	145
8.9	Comparaison des coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{K}^+$ dans l'eau lourde	146
8.10	Comparaison des coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{Ba}^{2+}$ dans l'eau lourde	147
9.1	Comparaison des potentiels sphères-dures (pointillés) et $1/r^{1/2}$ (trait continu).	150
9.2	Comparaison des conductivités des solutions de chlorure de potassium obtenues par calcul MSA, par simulation de DB et expérimentalement . .	153
9.3	Comparaison des coefficients de diffusion mutuelle des solutions de chlorure de potassium obtenues par calcul MSA, par simulation de DB et expérimentalement	154

TABLE DES FIGURES

Liste des tableaux

4.1	Niveaux de description des différentes simulations	57
7.1	Masse molaire de l'acide tungstosilicique obtenue par pHmètrie	111
7.2	Paramètres de la voltammétrie SWV de l'ion tungstosilicate	116
7.3	Coefficients d'autodiffusion des ions tungstosilicate obtenus par SWV . .	117
7.4	Paramètres utilisées pour les calculs MSA du coefficient d'autodiffusion de l'ion tungstosilicate	118
7.5	Conductivité des solutions d'acide tungstosilicique	123
7.6	Conductivité des solutions de tungstosilicate de sodium	123
7.7	Conductivité des solutions de sulfatate et de tungstosilicate de sodium ($n = 1$)	123
7.8	Conductivité des solutions de sulfatate et de tungstosilicate de sodium ($n = 2$)	124
7.9	Conductivité des solutions de sulfatate et de tungstosilicate de sodium ($n = 3$)	124
7.10	Paramètres communs des simulations de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$	125
7.11	Paramètres des simulations de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$ dépendant de n .	125
7.12	Paramètres des potentiels dans les simulations de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$	126
7.13	Paramètres des ions dans les simulations de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$. .	126
7.14	Rapports charge-surface et constante de formation de paires avec Na^+ selon BJERRUM	129
8.1	Coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{K}^+$ obtenus par RMN à Grenoble (en $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	138
8.2	Coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{Ba}^{2+}$ obtenus par RMN à Grenoble à (en $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	139
8.3	Coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{Ba}^{2+}$ obtenus par RMN (en $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (mesures supplémentaires réalisées à Orléans)	139
8.4	Conductivité des solutions ^{222}KCl dans l'eau lourde	140
8.5	Conductivité des solutions $^{222}\text{BaCl}_2$ dans l'eau lourde	140
8.6	Constantes physiques de l'eau lourde à 25°C	140

LISTE DES TABLEAUX

8.7	Paramètres du potentiel utilisé lors des simulations de D.B. des solutions de cryptates (dans les unités du programme de simulation)	141
8.8	Paramètres des particules utilisées dans les simulations des solutions de sels de cryptates.	143
8.9	Arêtes des boîtes cubiques de simulation des solutions de cryptates. . . .	143
9.1	Rayons des ions utilisés dans les calculs MSA et en dynamique brownienne	150
9.2	Paramètres de la simulation liés à la concentration.	151
9.3	Coefficients d'autodiffusion à dilution infinie des 2 ions	152
9.4	Coefficients de diffusion mutuelle et conductivités obtenus par simulation de dynamique brownienne de solutions aqueuses de chlorure de potassium.	152

Introduction

L'objet principal de ce travail a été de confronter une méthode de simulation numérique des propriétés physico-chimiques de solutions aqueuses – la simulation de dynamique brownienne – avec l'expérimentation.

Les techniques de simulation facilitées par la puissance des ordinateurs sont souvent considérées comme un outil exact de calcul des propriétés de la matière. Cela n'est vrai que si l'on peut décrire exactement les paramètres des particules constituant cette matière et surtout, les interactions existant entre ces particules. La prise en compte de tous ces paramètres dans des systèmes comme les solutions aqueuses d'électrolytes rend les calculs numériques trop longs pour être exploitables. Des méthodes de simulation ont donc été développées qui, au prix de quelques approximations, permettent quand même de calculer des propriétés physico-chimiques de ces solutions avec des temps de calcul raisonnables.

La dynamique brownienne, dans laquelle le solvant est considéré comme un fond continu et les particules de soluté, comme des particules browniennes animées du mouvement du même nom constitue une de ces méthodes.

Il a déjà été montré que la simulation de dynamique brownienne permettait de calculer deux coefficients de transport, le coefficient d'autodiffusion et la conductivité électrique, dans le cas d'électrolytes simples, de charges unitaires, symétriques en taille ou non.

Nous nous proposons de faire évoluer cette technique dans deux directions :

- en choisissant des systèmes plus complexes pour lesquels on calculera les 2 coefficients de transports déjà éprouvés sur des systèmes simples ;
- en calculant un troisième coefficient de transport, le coefficient de diffusion mutuelle, sur le plus simple des systèmes déjà étudiés.

Le premier système plus complexe que nous avons choisi est un électrolyte très dissymétrique en charge et en taille : le tungstosilicate de sodium. L'ion tungstosilicate est en effet un ion de charge -4 dont le rayon dépasse 0,5 nm, grossièrement sphérique et

rigide.

Nous avons étudié les propriétés de cet électrolyte seul et en présence de sel ajouté expérimentalement et par modélisation.

Le second système complexe que nous avons choisi a été partiellement étudié dans notre laboratoire. Il s'agit de sels de cryptate. Ces électrolytes 1-1 et 2-1 sont eux aussi dissymétriques en taille.

Les coefficients de transport de ces deux systèmes n'ont pas tous été mesurés expérimentalement. Nous les avons donc déterminés par différentes méthodes expérimentales :

- la voltammétrie à signaux carrés de potentiel ;
- la RMN à gradient de champ ;
- la conductimétrie.

Enfin, nous avons mis au point le calcul du coefficient de diffusion mutuelle par simulation de dynamique brownienne et appliqué cette méthode au cas du chlorure de potassium en solution aqueuse.

Ce mémoire est divisé en trois grandes parties.

La première est consacrée à l'étude des techniques expérimentales nous ayant permis de mesurer les coefficients d'autodiffusion par voltammétrie et par RMN du proton à gradient de champ. Nous y avons également exposé brièvement les techniques de mesure du coefficient de diffusion mutuelle car elles révèlent un point important pour l'approche théorique : le référentiel dans lequel on fait les mesures est différent de celui dans lequel on fait les simulations.

Dans la seconde partie, nous expliquons notre méthode de simulation de dynamique brownienne et la façon dont on en déduit les coefficients de transports. Elle fournit également des explications sur les méthodes théoriques que nous avons par ailleurs utilisées, essentiellement pour ajuster des paramètres utiles aux simulations.

Enfin, dans la troisième partie, nous présentons les trois systèmes étudiés et donnons le détail des protocoles expérimentaux qui nous ont permis de mesurer les coefficients de transport que nous n'avons pu trouver dans la littérature scientifique. Nous y fournissons également le résultat des calculs par simulation et les confrontons aux résultats expérimentaux.

Première partie

Approche expérimentale

La diffusion de la matière est le phénomène irréversible observé dans un mélange quand l'un des constituants migre d'une région où il est concentré vers une région où il est moins concentré.

Lorsqu'on met en contact deux solutions d'un même soluté (un colorant par exemple) à des concentrations différentes (la couleur est plus intense dans l'une que dans l'autre), le soluté tend à passer de la région la plus concentrée à la région la moins concentrée alors que le solvant se déplace bien sûr en sens inverse (la couleur devient progressivement uniforme).

A l'échelle microscopique, le phénomène de diffusion trouve son origine dans l'agitation thermique des particules. Il est très général et a lieu même en l'absence de différence de concentration. En effet, l'agitation thermique donne aux molécules constituant un fluide un mouvement aléatoire incessant. Pour une particule donnée, ce mouvement aléatoire, isotrope, est tel que la moyenne dans le temps des déplacements projeté sur un axe Ox quelconque est nulle. Par contre, la moyenne dans le temps des carrés de ces déplacements n'est pas nulle. Elle est proportionnelle au temps d'observation et est donnée par la loi d'Einstein :

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_t = 2Dt \quad (1)$$

où Δx est la projection d'un petit déplacement aléatoire, t le temps pendant lequel on observe ces multiples déplacements. Le coefficient D apparaissant dans cette loi est le coefficient d'autodiffusion de la particule considérée. L'unité de D dans le système international d'unités (S.I.U.) est le $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans un liquide le mouvement incessant d'une particule par agitation thermique n'est pas indépendant de celui de ses voisines puisque ces particules sont au contact les unes des autres. Dans le cas d'une solution colloïdale par exemple on distingue les particules du solvant des particules du soluté, plus grandes et plus lourdes. Dans ce cas, le mouvement des particules du soluté est dû également aux chocs permanents reçus par ces particules de la part des particules du solvant. Ces particules, contrairement à celles du solvant, sont parfois observables au microscope. C'est pourquoi ce mouvement a été observé dès 1827 par le botaniste BROWN à qui il a donné le nom de mouvement *brownien*. Le phénomène a été interprété en 1905 par EINSTEIN et en 1906 par SMOLUCHOWSKI.

Nous avons modélisé les phénomènes de transport en considérant les particules de soluté comme des particules browniennes.

Pour le cas des électrolytes on distingue plusieurs types de diffusion : l'autodiffusion et la diffusion mutuelle.

L'autodiffusion concerne un seul ion de l'électrolyte à la fois. Elle est observée par

exemple lorsque la concentration d'un ion diminue à la surface d'une électrode du fait d'une réaction d'oxydoréduction alors qu'elle reste constante au sein de la solution. L'ion ainsi consommé diffuse du sein de la solution vers la surface de l'électrode. L'autodiffusion peut aussi être étudiée à l'aide des traceurs radioactifs. En effet si on met en contact deux solutions d'électrolyte à la même concentration, l'une d'entre elles contenant une faible proportion d'ions de même type marqués isotopiquement, on observe l'autodiffusion de ces ions marqués vers la solution ne les contenant pas initialement. L'interprétation microscopique que nous avons donnée précédemment est bien celle de l'autodiffusion.

Lorsqu'un électrolyte diffuse à cause d'une différence de concentration, le mouvement des particules a une cause supplémentaire. En effet, si un ion subit un petit déplacement aléatoire comme nous l'avons vu, cela modifie les forces électrostatiques subies par tous les ions de son voisinage et par lui-même. Il aura par exemple tendance à entraîner avec lui les ions de charge opposée. A une échelle un peu plus grande, les cations et les anions diffusent forcément collectivement, même si leurs coefficients d'autodiffusion sont très différents. Les cations et les anions s'entraînent mutuellement, les plus rapides accélèrent le mouvement des plus lents et vice versa. On définit un coefficient de diffusion mutuelle pour l'électrolyte, différent des coefficients d'autodiffusion de chacun de ses ions. Dans les deux cas, la diffusion est bien un phénomène de transport de la matière.

Les coefficients de diffusion sont aussi définis à partir des lois régissant la diffusion observée sous l'effet d'un gradient de concentration.

Imaginons une expérience dans laquelle une solution d'un électrolyte quelconque à une concentration C_1 se trouverait au contact d'une solution du même électrolyte à la concentration C_2 proche de C_1 (fig. 1).

Les ions vont alors diffuser *ensemble* de la région la plus concentrée vers la région la moins concentrée. Bien que ce phénomène ait lieu en général dans les trois dimensions de l'espace, il est possible expérimentalement de le restreindre à une seule dimension (par l'usage de capillaires, par exemple). Appelons alors Ox l'axe le long duquel la matière se déplace par diffusion, et orientons cet axe positivement dans le sens de la diffusion de l'électrolyte. Le flux de matière J est défini comme étant la quantité de matière traversant une surface plane perpendiculaire à l'axe Ox par unité de surface et par unité de temps. Dans le système international d'unités, J s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Si C est la concentration de la substance, la diffusion étant due à des variations de C le long de l'axe Ox , on peut définir le gradient de concentration par la grandeur $\frac{\partial C}{\partial x}$.

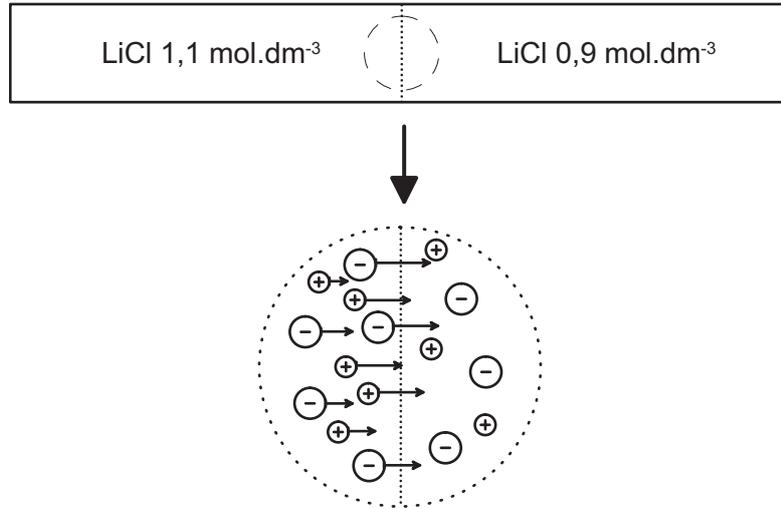


FIG. 1 – Expérience mettant en évidence le phénomène de diffusion mutuelle

On définit alors le coefficient de diffusion D de la matière considérée par la relation :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

Le signe $-$ rend la valeur de D positive, puisque la matière diffuse dans le sens inverse du gradient.

Dans le cas d'un électrolyte, avec l'expérience décrite ci-dessus, le coefficient D est le coefficient de diffusion mutuelle. Les notations D ou D_s (de l'anglais *self*) seront réservées aux coefficients d'autodiffusion et D_m sera utilisée pour les coefficients de diffusion mutuelle.

La relation de définition 2 peut être généralisée à un système à 3 dimensions selon ¹ :

$$\mathbf{J} = -D \mathbf{grad} C \quad (3)$$

La conductivité électrique d'une solution électrolytique est aussi un phénomène de transport. Il est observé lorsqu'on soumet une solution ionique à un champ électrique et qu'on peut mesurer l'intensité du courant électrique la traversant. Comme la diffusion mutuelle, il s'agit d'un phénomène collectif.

¹Dans les équations, les symboles en caractères gras représentent des vecteurs ou des matrices.

La conductivité électrolytique ² κ d'une solution s'obtient en mesurant la conductance G d'un petit volume de solution selon :

$$\kappa = k.G \quad (4)$$

En première approximation, si la conductance G est mesurée entre 2 plaques parallèles de surface s mises face à face et séparées d'une longueur l , la constante k vaut

$$k = \frac{l}{s} \quad (5)$$

La conductance G s'exprime en siemens (S) dans le système international d'unités et la conductivité électrolytique κ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ donc.

Il est souvent intéressant de considérer la conductivité électrolytique molaire :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C}$$

où C est la concentration de l'électrolyte. C n'a de sens qu'après avoir défini l'électrolyte par une formule brute. Ainsi, dans l'exemple d'une solution de chlorure de calcium, on écrira CaCl_2 si C est la concentration des ions Ca^{2+} ou bien $\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$ si C est la concentration des ions chlorure (on noterait alors $\Lambda(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2)$ sa conductivité électrolytique molaire). Λ s'exprime en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le S.I.U.

Tous ces phénomènes de transport, liés de près à l'agitation thermique sont dépendants de la température. En général, les coefficients de diffusion comme la conductivité électrique, augmentent lorsque la température augmente.

Nous présentons dans les chapitres qui suivent les différentes méthodes expérimentales permettant de mesurer les trois types de coefficients de transport que nous venons de décrire.

²Le vocabulaire et les notations utilisés dans ce mémoire sont ceux recommandées par l'IUPAC. Ainsi, κ est la notation recommandée pour la conductivité en chimie, alors que γ est la notation recommandée en physique.

Chapitre 1

Autodiffusion

La méthode expérimentale employée pour déterminer le coefficient d'autodiffusion d'un ion en solution dépend de la nature et des propriétés physico-chimiques de cet ion. On peut citer par exemple :

- les méthodes voltampérométriques, lorsque l'ion est électroactif ;
- un suivi de la radioactivité dans un tube capillaire lorsqu'on peut marquer isotopiquement le noyau d'un ion ;
- la RMN si l'on possède un noyau de spin non nul en abondance suffisante, un noyau d'atome d'hydrogène, par exemple

Nous présentons ici les deux méthodes que nous avons nous-mêmes mises en oeuvre.

Parmi les systèmes étudiés, l'ion tungstosilicate est un oxydant pouvant être réduit réversiblement à la surface d'une électrode. Nous avons donc utilisé la voltammétrie à signaux carrés de potentiels pour déterminer son coefficient de diffusion dans un électrolyte support.

Par contre, les ions cryptates comportant de nombreux atomes d'hydrogène, on a pu employer la RMN du proton pour mesurer leurs coefficients d'autodiffusion lorsqu'ils étaient en solution dans l'eau lourde.

1.1 Méthodes électrochimiques

Les techniques voltampérométriques sont basées sur l'interprétation des courbes intensité - potentiel (voltammogrammes) obtenues en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail. Ces voltammogrammes résultent de l'électrolyse d'une solution contenant une substance électroactive relativement diluée et noyée dans un excès d'électro-

lyte support. La réaction électrochimique provoque un appauvrissement de l'espèce électroactive et il en résulte un gradient de concentration au voisinage de l'électrode. Cette consommation en espèce électroactive est compensée par la vitesse avec laquelle elle arrive à l'électrode par diffusion depuis le cœur de la solution. L'intensité du courant mesuré dépend de cette diffusion [2, 3]. On peut donc par ces méthodes déterminer un coefficient de diffusion D .

Les propriétés électrochimiques des ions tungstosilicate ont été étudiées par R. MASSART et G. HERVÉ [4, 5]. Plus récemment, B. KEITA et L. NADJO ont montré [6], par une étude en voltammétrie cyclique, qu'en milieu acide perchlorique, sur électrode de carbone vitreux, la réduction de l'ion tungstosilicate était réversible et qu'elle mettait en jeu 2 électrons. Pour déterminer le coefficient d'autodiffusion de l'ion tungstosilicate, nous avons choisi d'utiliser la voltammétrie à signaux carrés de potentiel notée SWV (de l'anglais «Square Wave Voltammetry»). Le principe de cette méthode est expliqué ci-dessous, les détails expérimentaux ainsi que les résultats seront donnés au chapitre 7.2.

Voltammétrie à signaux de potentiel carrés

En voltammétrie à signaux carrés de potentiel, un potentiel variable $E = f(t)$ est appliqué à l'électrode de travail qui est insérée dans un montage classique à trois électrodes. Ce dispositif est schématisé figure 1.1. Le motif de potentiel appliqué à l'électrode de travail en SWV est montré figure 1.2. Ce motif est constitué d'un escalier de potentiel de hauteur de marche $|\Delta E_s|$ de durée $2\Delta t$ sur lequel on superpose une impulsion de potentiel $|\Delta E|$ de durée Δt . Le courant est échantillonné juste avant la fin de l'impulsion (i_t) et juste avant la fin de la marche de l'escalier ($i_{t'}$). La courbe intensité-potentiel correspond à l'enregistrement de la différence $\Delta I = i_t - i_{t'}$ en fonction du potentiel de la marche de l'escalier de potentiel. La vague obtenue en SWV à l'allure d'une gaussienne. Les paramètres importants de cette courbe sont le courant de pic ΔI_p , le potentiel de pic E_p et la largeur à mi-hauteur $L_{1/2}$.

Dans le cas d'une réaction électrochimique simple et rapide : $\text{Ox} + ne^- = \text{Rd}$, à l'interface d'une électrode plane, l'expression du courant de pic est [7] :

$$\Delta I = I_p n F S C^* \varphi \sqrt{\frac{D}{\pi \Delta t}} \quad (1.1)$$

avec

$$\varphi = \frac{1}{1 + \lambda_1} - \frac{1}{1 + \xi \lambda_1} \quad (1.2)$$

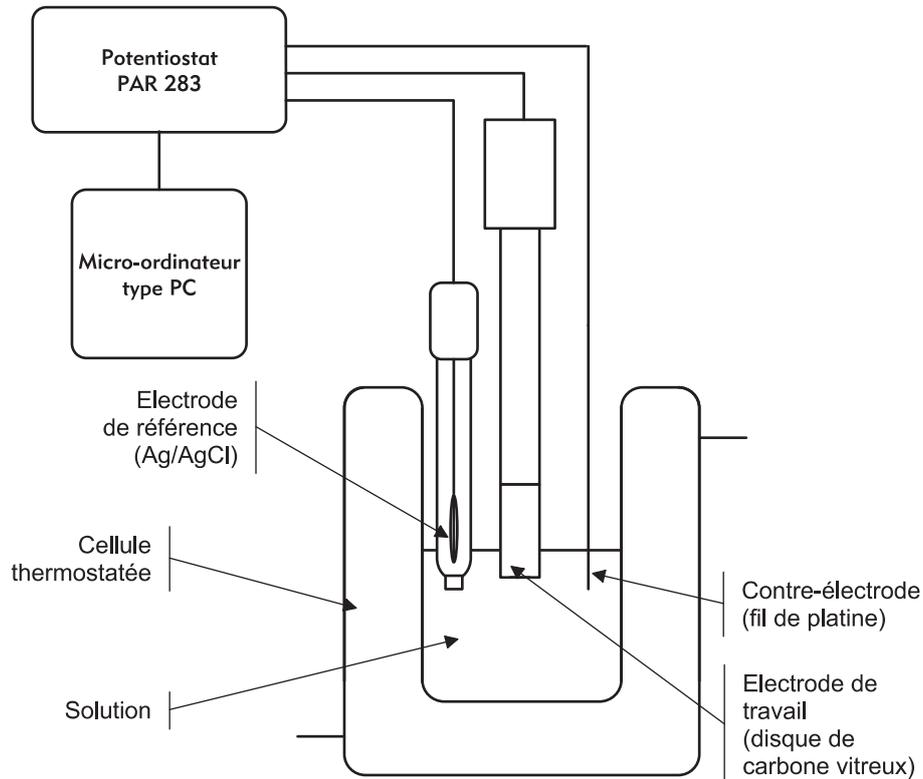


FIG. 1.1 – Montage à 3 électrodes.

$$\lambda_1 = \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_1 - E^0)\right) \quad (1.3)$$

$$\xi = \exp\left(\frac{nF}{RT}\Delta E\right) \quad (1.4)$$

n est le nombre d'électrons échangés par ion réduit, F est le Faraday, S est la surface de l'électrode, C^* est la concentration en ion tungstosilicate au sein de la solution, D son coefficient d'autodiffusion. I_p est le rapport des courants de pic en voltammétrie à signaux de potentiel carrés et en voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV).

$$I_p = 1,21 + \frac{\Delta E_s}{2\Delta E} \quad (1.5)$$

La figure 1.3 montre un exemple de courbe obtenue. Les courbes ont été comparées graphiquement à leur expression analytique à l'aide d'un petit programme. Cela nous a permis d'ajuster les paramètres et ainsi de déterminer ΔI_p et $L_{1/2}$.

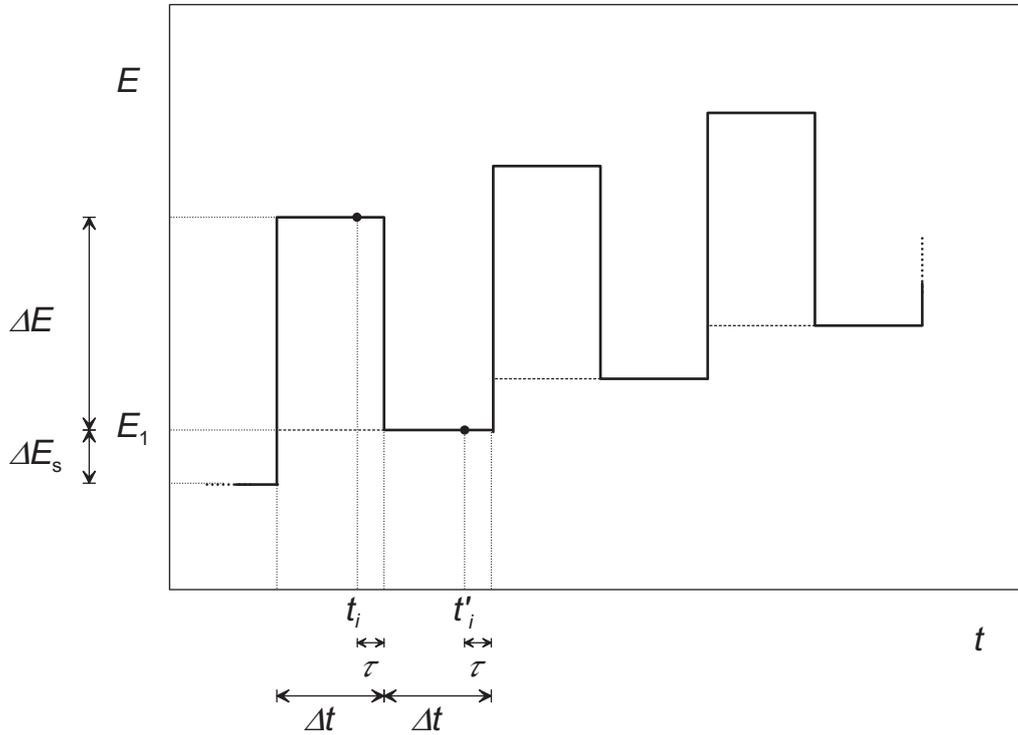


FIG. 1.2 – Potentiel appliqué lors d'une voltammétrie à signaux de potentiel carrés

La courbe $\Delta I = f(E_1)$ a la forme d'une cloche dont on peut mesurer la hauteur ΔI_p et la largeur à mi-hauteur $L_{1/2}$.

Dans le cas d'une vague réversible, $L_{1/2}$ admet l'équation [8] :

$$L_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{A + \sqrt{A^2 - \xi}}{A - \sqrt{A^2 - \xi}} \right) \quad (1.6)$$

avec

$$A = \frac{\xi + 1}{2} + 2\sqrt{\xi} \quad (1.7)$$

La largeur à mi-hauteur, par simple comparaison de la valeur calculée par l'équation 1.6 et de la valeur expérimentale, constitue un critère simple de vérification de la réversibilité d'une vague.

La courbe atteint son maximum pour :

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = 0 \quad (1.8)$$

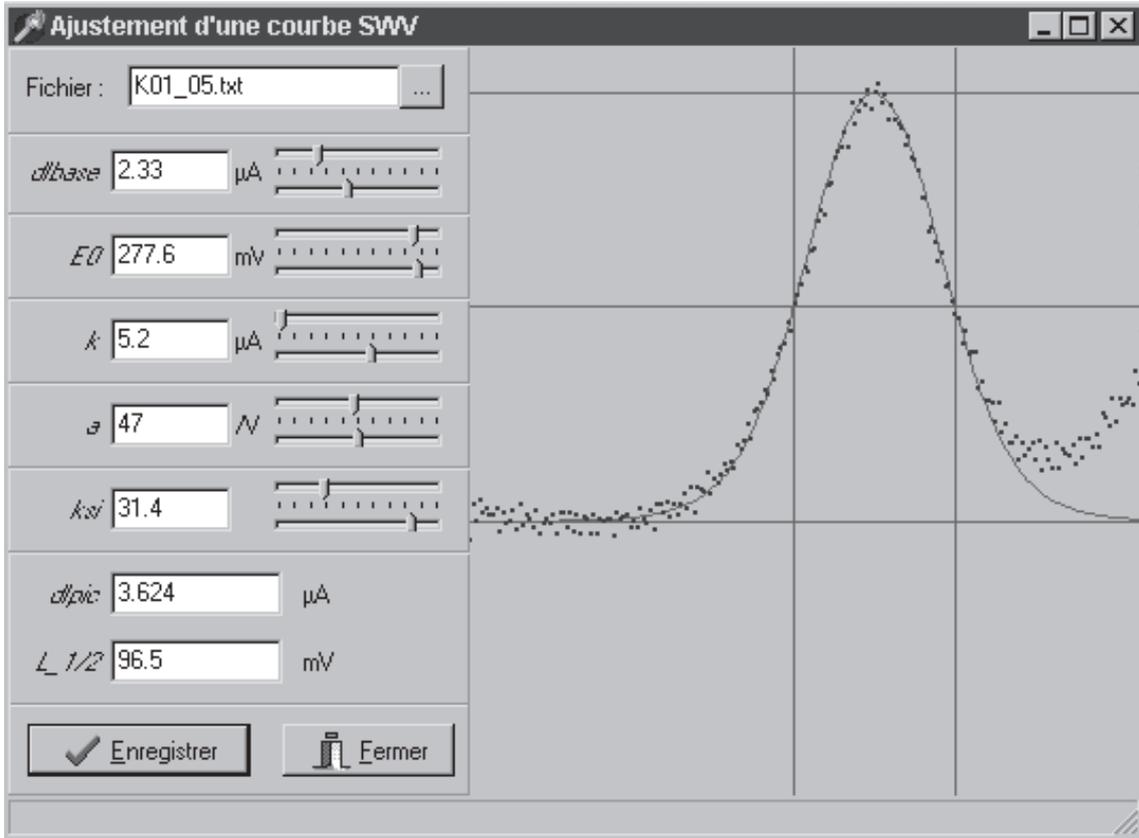


FIG. 1.3 – Ajustement d'une courbe de voltammétrie à signaux de potentiel carrés

soit :

$$E_p = E^0 - \frac{\Delta E}{2} \quad (1.9)$$

$$\varphi_p = \frac{\sqrt{\xi} - 1}{\sqrt{\xi} + 1} \quad (1.10)$$

ce qui conduit à une expression permettant de calculer le coefficient d'autodiffusion D en fonction de la hauteur ΔI_p :

$$D = \frac{\pi \Delta t \Delta I_p^2}{(I_p F S C^* \varphi_p)^2} \quad (1.11)$$

D est donc proportionnel au carré de la hauteur de pic ΔI_p et au temps Δt . Dans la pratique on fait 2 ou 3 mesures avec des temps Δt différents pour vérifier cette proportionnalité. Connaissant I_p , la surface S , ϕ_p , on calcule D pour les différentes concentrations C^* en fonction de Δt et de la hauteur de pic mesurée ΔI_p .

1.2 RMN

1.2.1 Comportement du spin nucléaire dans une expérience de RMN

Au moment de spin \mathbf{I} d'une particule correspond un moment magnétique \mathbf{M} colinéaire à \mathbf{I} :

$$\mathbf{M} = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (1.12)$$

où $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck sur 2π et γ , appelé *rapport gyromagnétique*, est caractéristique de la particule.

Dans l'exemple du proton, $I = \frac{1}{2}$ et $\gamma = 2,675.10^8 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Lorsqu'on applique un champ magnétique \mathbf{B}_0 à une collection de protons (ou d'autres particules de spin $\frac{1}{2}$), les moments magnétiques \mathbf{M} peuvent prendre 2 orientations : parallèle ou antiparallèle à \mathbf{B}_0 . Deux niveaux d'énergie apparaissent alors, c'est l'effet ZEEEMAN. Les niveaux d'énergie sont séparés de :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (1.13)$$

Une transition est alors possible entre ces deux niveaux. La fréquence de l'onde électromagnétique correspondant à cette transition étant :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1.14)$$

Pour le proton, avec un champ de 2,35 T, la fréquence ν_0 vaut 100 MHz, ce qui situe l'onde dans le domaine des radiofréquences. En pratique, le champ \mathbf{B}_0 est produit à l'aide d'un bobinage supraconducteur alors que l'onde permettant l'éventuelle transition est émise par une simple paire de bobines de Helmholtz alimentées par un courant alternatif sinusoïdal produisant un champ magnétique \mathbf{B}_1 dont l'intensité est très faible devant B_0 .

La fréquence réelle à laquelle résonne un proton dépend de son environnement moléculaire. En effet, les nuages électroniques modifient localement le champ \mathbf{B}_0 et ce, différemment, d'un proton à un autre d'une même molécule. Il est donc intéressant de balayer en fréquence (ou en champ magnétique) au voisinage de ν_0 pour y détecter la résonance des différents protons d'une molécule. On obtient alors un spectre de RMN. De plus des phénomènes de couplage entre protons voisins rendent les spectres de RMN caractéristiques des molécules et ont permis d'utiliser cette technique à des fins analytiques depuis de nombreuses années.

Depuis les années 70, le balayage en fréquence ou en champ magnétique est remplacé par une méthode impulsionnelle. Nous allons voir que cette méthode permet de déterminer le coefficient d'autodiffusion d'une particule dans un solvant.

La figure 1.4 représente le schéma d'une expérience de RMN.

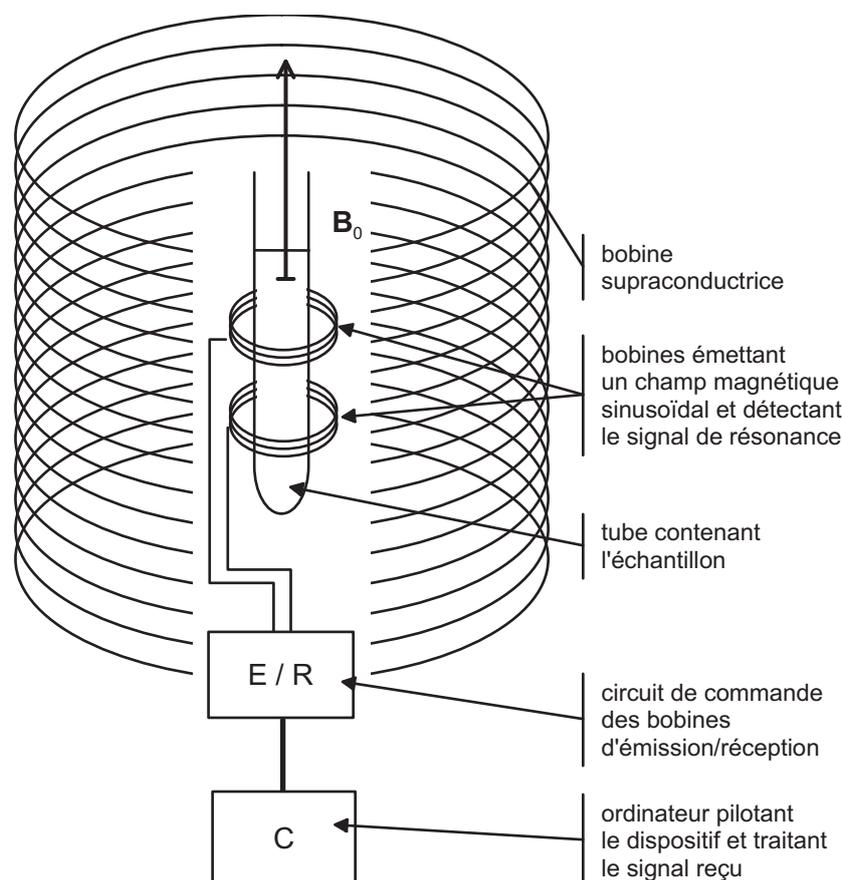


FIG. 1.4 – Schéma de principe d'un appareil de RMN

1.2.2 Principe de la RMN impulsionnelle

Bien que les phénomènes mis en jeu au cours d'une expérience de RMN soient régis par les lois de la mécanique quantique, une approche classique du phénomène permet d'appréhender plus facilement ces derniers et conduit à des équations en accord avec celles obtenues en mécanique quantique. Nous allons donc décrire, d'un point de vue classique, le comportement des dipôles magnétiques nucléaires au cours d'une expérience de RMN.

Moment magnétique résultant

Lorsqu'on applique un champ magnétique \mathbf{B}_0 à un échantillon de matière, ce sont des milliards de spin nucléaires qui sont susceptibles de s'orienter. Les moments magnétiques se répartissent sur les différents niveaux d'énergie en respectant la loi de répartition de Boltzmann.

On peut montrer – compte tenu du faible écart entre les niveaux d'énergie – que le moment magnétique résultant a l'expression :

$$\mathbf{M}_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \mathbf{B}_0 \quad (1.15)$$

Précession d'un moment magnétique

Lorsqu'on applique un champ magnétique \mathbf{B} à un dipôle magnétique de moment \mathbf{M} , ce dipôle subit un couple de forces de moment $\mathcal{M} = \mathbf{M} \wedge \mathbf{B}$. Le mouvement du dipôle est alors régi par l'équation :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \wedge \mathbf{B} \quad (1.16)$$

Si le dipôle est initialement colinéaire au champ, $\mathbf{M} \wedge \mathbf{B}$ est nul et le moment magnétique n'est pas modifié. Par contre, si à l'instant initial, le dipôle fait un angle α avec le champ magnétique, alors la résolution de l'équation 1.16, dans un repère où le champ est colinéaire à l'axe Oz , donne :

$$\mathbf{M}(t) = \begin{pmatrix} M \sin \alpha \sin \omega_0 t \\ M \sin \alpha \cos \omega_0 t \\ M \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

Le moment magnétique est donc animé d'un mouvement de précession autour de la direction du champ magnétique \mathbf{B} à la vitesse $\omega_0 = \gamma B$ en conservant l'angle α avec la direction de \mathbf{B} .

Effet d'un champ magnétique sinusoïdal

Au cours d'une expérience de RMN, on applique un champ intense \mathbf{B}_0 le long de l'axe Oz et un champ magnétique $\mathbf{B}_1 \cos \omega t$, beaucoup plus faible, contenu dans le plan Oxy .

On peut retrouver une loi analogue à celle de l'expression 1.16 à condition de se placer dans un repère $Ox'y'z$ tournant dans le repère $Oxyz$ autour de l'axe Oz à la vitesse $-\omega$:

$$\frac{d'\mathbf{M}}{d't} = \gamma\mathbf{M} \wedge \mathbf{B}_{\text{eff}} \quad (1.18)$$

avec :

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + B_1 \mathbf{i}' \quad (1.19)$$

où $\frac{d'\mathbf{M}}{d't}$ est la dérivée de \mathbf{M} par rapport au temps dans le repère tournant $Ox'y'z$ et où \mathbf{i}' et \mathbf{k} sont respectivement les vecteurs unitaires des axes Ox' et Oz .

Il en résulte un mouvement de précession dans le repère tournant $Ox'y'z$ autour du vecteur \mathbf{B}_{eff} . Ce mouvement est appelé *nutation* dans le repère fixe $Oxyz$. Sa fréquence est :

$$\nu_{\text{nut}} = \frac{\gamma B_{\text{eff}}}{2\pi} \quad (1.20)$$

soit :

$$\nu_{\text{nut}} = \frac{\sqrt{\gamma^2 B_1^2 + (\gamma B_0 - \omega)^2}}{2\pi} \quad (1.21)$$

Le champ \mathbf{B}_{eff} étant lui même en précession autour de l'axe Oz (dans le repère $Oxyz$ bien sûr) en faisant un angle θ avec Oz tel que :

$$\tan \theta = \frac{\gamma B_1}{\gamma B_0 - \omega} \quad (1.22)$$

Dans le cas où $\omega = \omega_0$, c'est à dire à la résonance, \mathbf{B}_{eff} coïncide avec \mathbf{B}_1 . Le mouvement de nutation se fait alors dans le plan $Oy'z$, le vecteur \mathbf{M} part de l'axe Oz et tourne autour de l'axe Ox' d'un angle α dépendant de la durée Δt pendant laquelle le champ sinusoïdal \mathbf{B}_1 est appliqué :

$$\alpha = 2\pi\nu_{\text{nut}}\Delta t \quad (1.23)$$

Si $\omega \simeq \omega_0$, alors $|\gamma B_0 - \omega| \ll \gamma B_1$ et donc $\nu_{\text{nut}} = \gamma B_1 / 2\pi$.

On peut ainsi définir des durées telles que l'angle α soit égal à $\pi/2$ où à π . On choisit B_1 de telle sorte que ces durées soit de l'ordre de quelques μs . Une fois le moment magnétique tourné d'un angle α la bobine ayant servi à émettre le champ \mathbf{B}_1 sert à détecter la précession du moment nucléaire.

Relaxation

Dans les paragraphes qui précèdent, nous n'avons pas tenu compte des phénomènes de relaxation du moment magnétique placé hors de sa position d'équilibre thermodynamique.

Pour tenir compte de ce retour à l'équilibre on introduit deux temps de relaxation T_1 et T_2 , le premier pour la composante de \mathbf{M} le long de l'axe Oz , le second pour sa composante dans le plan Oxy . On obtient alors les *équations de Bloch* :

$$\frac{d\mathbf{M}_{x,y}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \wedge \mathbf{B})_{x,y} - \frac{\mathbf{M}_{x,y}}{T_2} \quad (1.24)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \wedge \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (1.25)$$

Ces équations, écrites ici dans le repère fixe $Oxyz$, peuvent également s'écrire dans le repère tournant $Ox'y'z$. Les temps de relaxation T_1 et T_2 sont de l'ordre de la seconde dans le cas des liquides. Ils sont très grand devant le temps des impulsions Δt . Ceci justifie qu'on ait négligé cet effet dans les calculs précédents.

Pour l'exemple d'une impulsion faisant tourner le vecteur \mathbf{M} d'un angle $\alpha = \pi/2$, en choisissant l'origine des temps à la fin de l'impulsion, la résolution des équations 1.24 et 1.25 dans le repère tournant donne :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} M_0 \exp(-t/T_2) \cos(2\pi(\nu - \nu_0)t) \\ M_0 \exp(-t/T_2) \sin(2\pi(\nu - \nu_0)t) \\ M_0[1 - \exp(-t/T_1)] \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

La transformée de Fourier de la grandeur complexe $M_t = M_x + \imath M_y$ s'écrit alors :

$$\widehat{M}_t(\nu') = \frac{M_0 T_2^*}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu' - \nu + \nu_0)^2} - \imath \frac{M_0 T_2^{*2} 2\pi(\nu' - \nu + \nu_0)}{1 + 4\pi^2 T_2^{*2} (\nu' - \nu + \nu_0)^2} \quad (1.27)$$

On retrouve dans la partie réelle de $\widehat{M}_t(\nu')$ la lorentzienne qu'on obtient par balayage en fréquence ou champ. Un des avantages de la méthode impulsionnelle est la possibilité de multiplier les enregistrements et de réduire ainsi le bruit de fond du signal.

Notons cependant, qu'une simple impulsion faisant tourner d'un angle $\pi/2$ ne fournira pas le temps de relaxation T_2 mais un temps noté T_2^* qui diffère de T_2 à cause d'inévitables effets d'inhomogénéité du champ magnétique intense appliqué le long de l'axe Oz .

On peut appliquer une série d'impulsions appelé *séquence*, qui, lorsqu'elle est bien choisie, fournit des informations auxquelles la méthode de balayage ne donnait pas accès.

1.2.3 Echo de spin

Parmi les méthodes multi-impulsionnelles, il en est une – appelée *écho de spin* – qui permet d’obtenir un résultat indépendant de la fréquence ν . Elle consiste à appliquer une séquence d’impulsions radiofréquence nommée *séquence de Hahn*.

Cette séquence est constituée des 4 temps suivants (voir figure 1.5) :

- une première impulsion faisant tourner le moment magnétique \mathbf{M} d’un angle $\pi/2$ autour de l’axe Ox , le faisant ainsi s’aligner sur l’axe Oy ,
- un temps τ pendant lequel l’aimantation tourne d’un angle $2\pi\nu\tau$ autour de l’axe Oz ; pendant ce temps τ , les différents moments n’étant pas soumis exactement au même champ magnétique \mathbf{B} du fait de son inhomogénéité, la fréquence ν n’est donc pas la même pour tous ces moments, ils se *défocalisent*, certains d’entre eux sont en avance, les autres en retard;
- une seconde impulsion, faisant tourner le moment magnétique \mathbf{M} d’un angle π autour de l’axe Oy , le vecteur se trouve alors toujours dans le plan Oxy , mais fait maintenant un angle $-2\pi\nu\tau$ avec l’axe Oy , cela est vrai pour toutes les valeurs de ν : les moments qui étaient en avance sont maintenant en retard et vice versa;
- un deuxième temps d’attente τ pendant lequel l’aimantation tourne à nouveau d’un angle $2\pi\nu\tau$ autour de l’axe Oz , ce qui la rend colinéaire à l’axe Oy quelque soit la fréquence ν , les moments se sont *refocalisés* et l’on détecte un pic d’intensité du signal.

Le moment détecté sur l’axe Oy au terme de cette séquence est l’écho de spin, la séquence se note $(\pi/2)_x - \tau - (\pi)_y - \tau$. Le temps de relaxation que l’on peut atteindre par cette méthode, est véritablement le temps T_2 , puisque l’écho de spin est indépendant de ν et donc des inhomogénéités du champ fort.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant que cette indépendance de l’écho de spin avec la fréquence ν est nécessaire pour la détermination d’un coefficient de diffusion.

1.2.4 Application à la mesure d’un coefficient d’autodiffusion

Pour déterminer un coefficient d’autodiffusion, on applique non plus un champ uniforme le long de l’axe Oz mais un gradient de champ. L’intensité du champ appliqué dépend donc de la position le long d’un axe OX dans le repère fixe et peut s’écrire :

$$B = B_0 + g_0X \quad (1.28)$$

Ainsi, si les noyaux étaient fixes, l’effet du gradient de champ ne serait pas visible sur

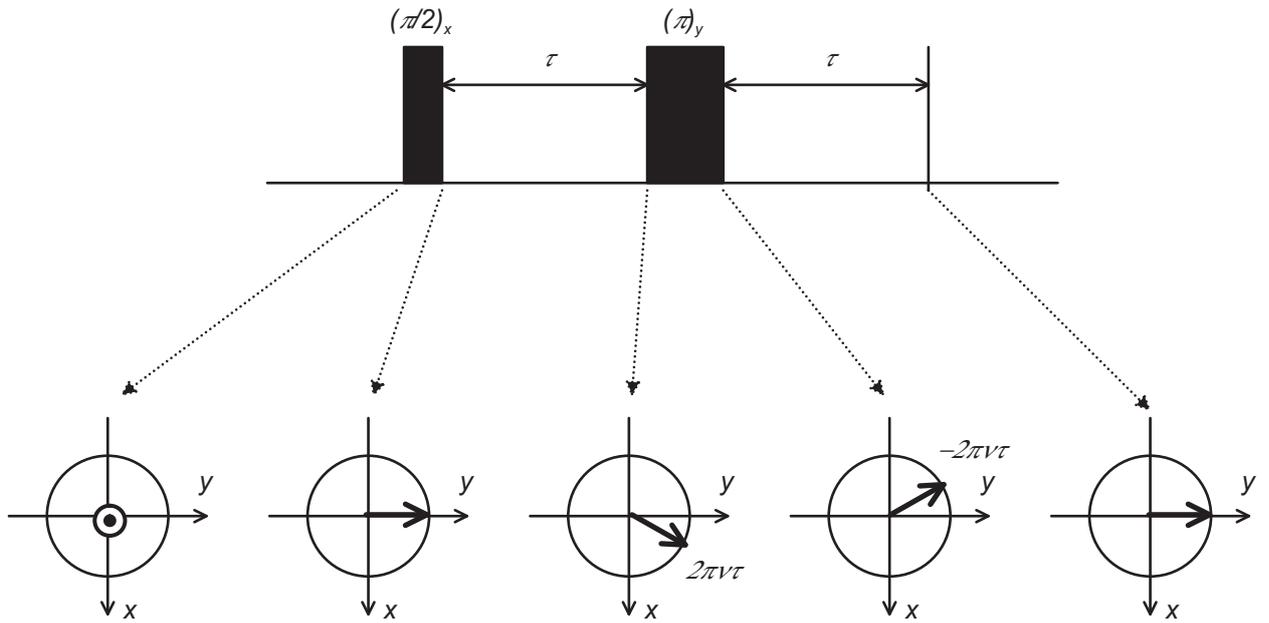


FIG. 1.5 – Séquence d'écho de spin (séquence de Hahn)

les échos de spin puisque ces derniers sont indépendants de la fréquence ν . Par contre, puisque les noyaux se déplacent par autodiffusion pendant la séquence d'écho de spin, les deux angles de rotation autour de l'axe Oz ne sont plus égaux et l'écho de spin subit donc un effet de l'autodiffusion que l'on peut mesurer. On peut ainsi remonter au coefficient d'autodiffusion D . Notons que contrairement à la méthode voltammétrique décrite dans le chapitre précédent, on mesure ici un coefficient d'autodiffusion sans créer un gradient de concentration.

L'aimantation transversale, nombre complexe défini par :

$$M_t = M_x + iM_y \quad (1.29)$$

au bout du temps 2τ de la séquence s'exprime selon :

$$M_t(2\tau) = M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2D\gamma^2 g_0^2 \tau^3}{3}\right) \quad (1.30)$$

La décroissance exponentielle due à la diffusion y est en τ^3 , beaucoup plus rapide donc que la décroissance due à la relaxation. Ceci rend la mesure de D imprécise.

Pour améliorer la précision, on applique le gradient de champ pendant 2 intervalles de temps de durée δ avant et après l'impulsion $(\pi)_y$ de la séquence d'écho de spin [9, 10]. La

figure 1.6 représente la séquence utilisée (en noir) avec les deux impulsions de gradient de champ (en hachuré).

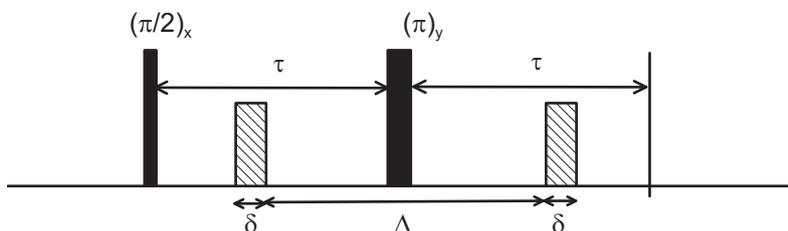


FIG. 1.6 – Séquence de Hahn assortie de deux impulsions de gradient de champ de part et d'autre de l'impulsion $(\pi)_y$.

Si Δ est l'intervalle de temps séparant ces 2 impulsions de gradient de champ ($\Delta \gg \delta$) on montre que [11] :

$$M_t(\delta) \simeq M_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp(-D\gamma^2 g_0^2 \Delta \delta^2) \quad (1.31)$$

On réalise plusieurs expériences avec un même temps τ mais différentes valeurs du temps δ .

D'autres séquences ont été mises au point pour déterminer un coefficient d'autodiffusion. La figure 1.7 montre celle proposée par WU *et al.* [1].

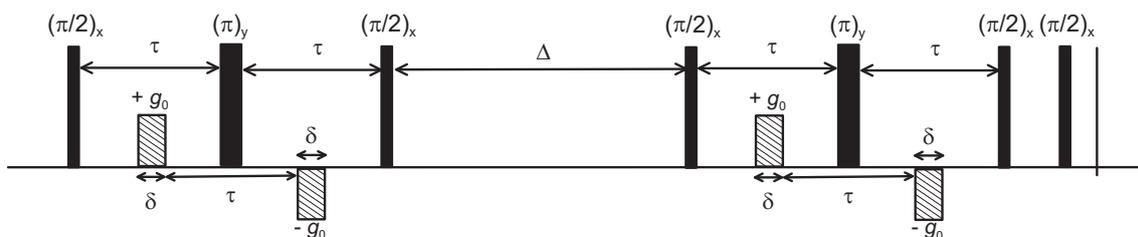


FIG. 1.7 – Variante de la séquence de Hahn proposée par WU *et al.* [1]

Il s'agit d'une double séquence de Hahn. L'axe du gradient de champ est l'axe du champ principal Oz , et le sens du gradient est inversé lors des deuxièmes impulsions de gradient. L'atténuation du signal mesuré a l'expression :

$$\alpha = \exp\left(-\gamma^2 g_0^2 \delta^2 \left(\Delta + \frac{3\tau}{4} + \frac{2\delta}{3}\right) D\right) \quad (1.32)$$

La figure 1.8 montre un exemple d'acquisition de 15 massifs pour une solution de chlorure de cryptate de baryum (voir partie III). On a fait varier g_0 entre chaque mesure (et non δ).

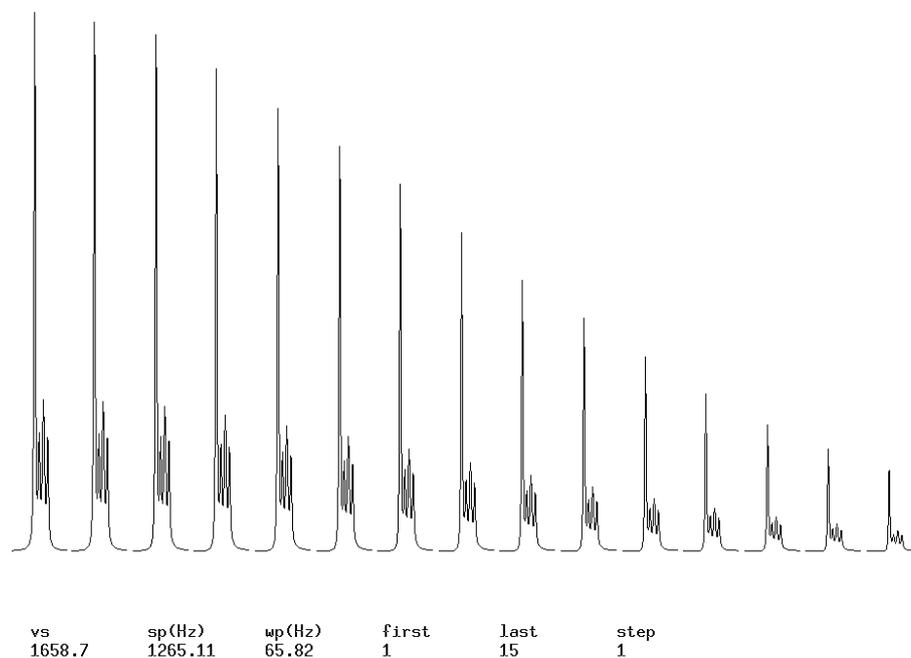


FIG. 1.8 – Succession de signaux obtenus en RMN par une variante de la séquence de Hahn [1]

Si H est la hauteur du premier pic de chaque massif, on a représenté $\ln H = f(g_0^2)$ en figure 1.9. On obtient bien une droite dont la pente est proportionnelle au coefficient d'autodiffusion D .

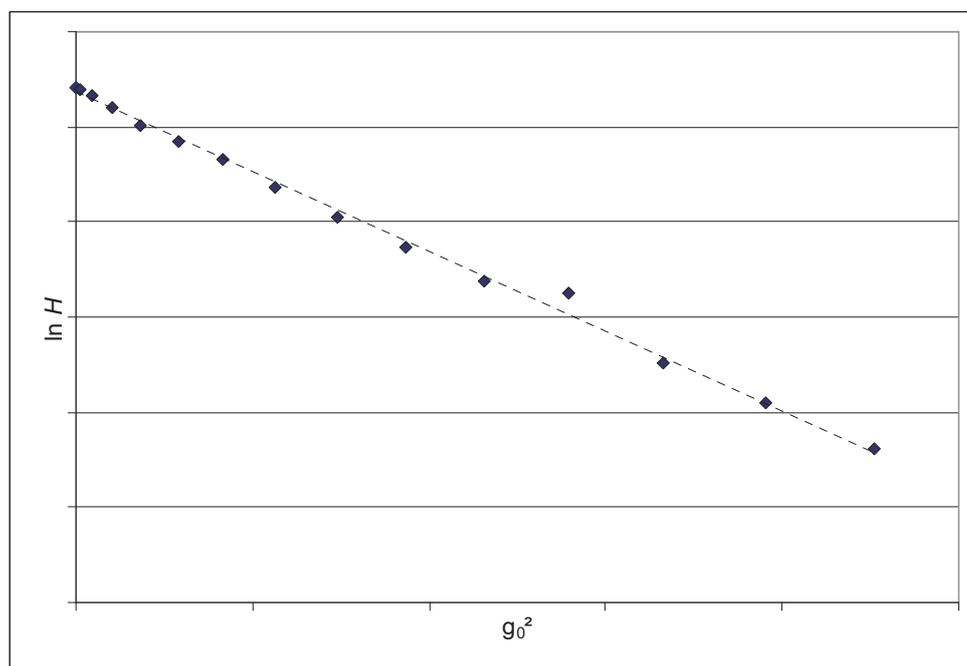


FIG. 1.9 – Représentation $\ln H = f(g_0^2)$ permettant de déterminer un coefficient d'autodiffusion D .

Chapitre 2

Diffusion mutuelle

Le phénomène de diffusion mutuelle est décrit en section I (p. 19).

La mesure du coefficient de diffusion mutuelle met en oeuvre des techniques souvent délicates.

Dans ce travail, on a voulu tester les méthodes de simulation de dynamique brownienne pour la détermination d'un coefficient de diffusion mutuelle. On a pour cela choisi un électrolyte simple, le chlorure de potassium, système de deux ions de charges 1-1, de mobilités voisines. On a disposé de valeurs expérimentales tabulées pour la diffusion mutuelle.

Nous indiquons les principales techniques de mesures en renvoyant aux ouvrages les décrivant en détail. Il sera important, au vu de ces techniques, de comprendre dans quel référentiel la diffusion mutuelle est mesurée.

2.1 La méthode conductimétrique

Cette méthode a été introduite par HARNED *et al.* dans les années 40 [12, 13, 14, 15].

Un tube fin, vertical, de section rectangulaire, d'une hauteur a d'environ 5 cm (mesurée très précisément), dont l'extrémité supérieure est fermée, est remplie d'eau pure. Son extrémité inférieure, ouverte, est mise en contact avec un petit réservoir contenant une solution de l'électrolyte dont on veut déterminer le coefficient de diffusion (figure 2.1.a). L'électrolyte diffuse alors dans le tube vertical. Au bout d'un certain temps on retire le petit réservoir et on ferme l'extrémité inférieure du tube (figure 2.1.b). La diffusion est alors suivie en mesurant la concentration de l'électrolyte à deux positions dans le tube (à $1/6$ et aux $5/6$ de sa hauteur) à l'aide de deux paires de petites électrodes

conductimétriques.

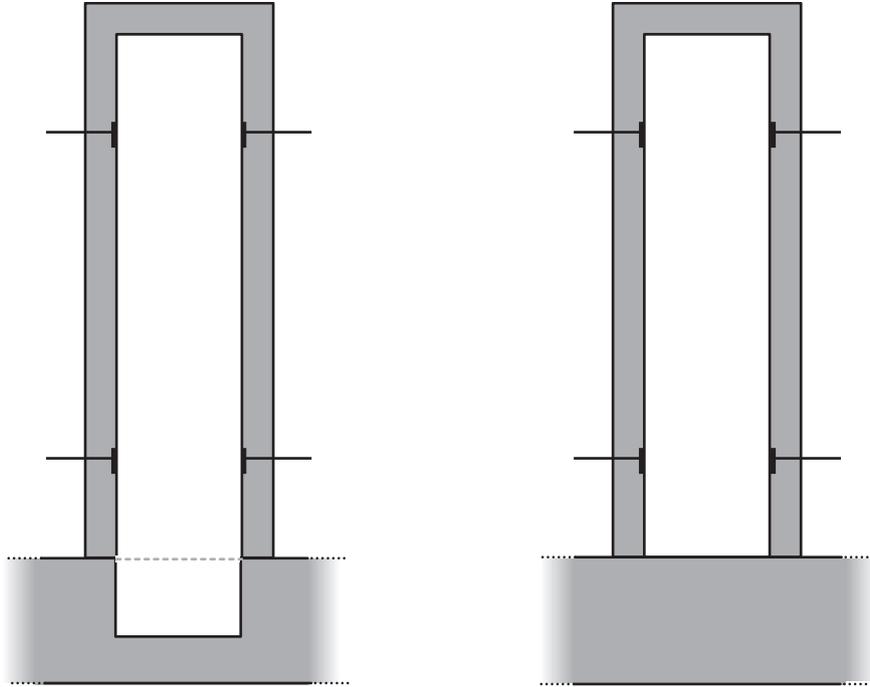


FIG. 2.1 – Cellule de Harned pour la détermination d’un coefficient de diffusion mutuelle par la méthode conductimétrique ; (a) préparation ; (b) diffusion

La diffusion obéit à la loi :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left(-D_m \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.1)$$

avec les conditions aux limites $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ aux deux extrémités, on montre que

$$C_{1/6} - C_{5/6} \simeq B \exp \left(-\frac{\pi^2 D_m}{a^2} \right) \quad (2.2)$$

où B est constant. On obtient donc D_m à partir de la pente de la droite $\ln(C_{1/6} - C_{5/6})$ en fonction du temps.

Notons, qu’il est nécessaire de thermostatier le dispositif et d’éviter toute vibration. La méthode est donc difficile à mettre en oeuvre. La durée d’une mesure est de plusieurs jours.

2.2 La méthode interférométrique de Goüy

Dans cette méthode on crée une frontière nette entre deux solutions du même électrolyte à des concentrations différentes C_1 et C_2 dans un tube. A l'instant initial on a donc une discontinuité de l'indice de réfraction le long du tube. Avec le temps, l'électrolyte diffusant, la frontière devient de moins en moins nette et l'indice de réfraction passe progressivement de n_1 à n_2 le long du tube.

Dès 1880 GOÛY avait montré [16] qu'on pouvait obtenir des interférences en faisant passer de la lumière à travers un tel système. On observe un système de franges non équidistantes, en nombre fini, se rapprochant les unes des autres dans le temps.

Dans les années 40, l'interprétation du phénomène [17, 18, 19] a permis d'établir une relation entre la distance d de la dernière frange à l'axe optique, fonction du temps, et le coefficient de diffusion mutuelle.

Si les concentrations C_1 et C_2 sont assez proches pour qu'on puisse considérer que le coefficient de diffusion mutuelle D_m est le même à ces deux concentrations, on a [12] :

$$d = \frac{A(n_1 - n_2)}{2\sqrt{\pi D_m t}} \quad (2.3)$$

où A est un paramètre dépendant du dispositif expérimental.

Ici, encore, au prix de nombreuses précautions et de longues journées de travail, on peut, observant les franges d'interférences au cours du temps, déterminer un coefficient de diffusion mutuelle.

2.3 La méthode chromatographique du tube de Taylor

Si, dans un long tube très fin [20], d'axe Ox , on fait couler lentement un solvant, à la vitesse U , et qu'à un instant $t = 0$, on injecte dans ce tube une petite quantité d'une solution colorée, on observe un disque coloré d'abord très fin (figure 2.2.a).

Si le phénomène de diffusion n'avait pas lieu, le disque prendrait peu à peu la forme d'un parabolôïde de révolution d'axe Ox . Cet index coloré se déplacerait à la vitesse moyenne du solvant dans le tube (figure 2.2.b). A cause de la diffusion, le disque fin prend, en fait, la forme d'un cylindre de plus en plus long (figure 2.2.c), de centre O' . Ce phénomène a été interprété par Taylor en 1953.

Soit $O'x'$ l'axe lié au centre de ce cylindre et orienté comme l'axe Ox , dans le sens de l'écoulement. Ox est donc lié au laboratoire, alors que $O'x'$ est lié au fluide en mouvement dans le tube. Le long du cylindre coloré, on peut mesurer la concentration moyenne

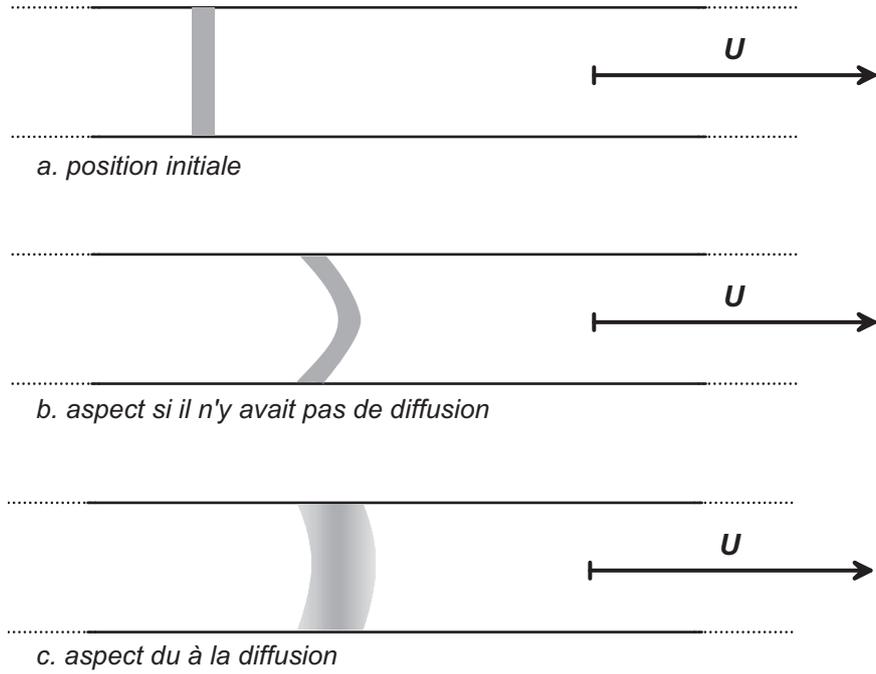


FIG. 2.2 – Diffusion dans un tube de Taylor.

en substance diffusante en fonction de la position x' . La moyenne est faite dans un plan perpendiculaire à l'axe $O'x'$. Cette concentration moyenne C est mesurable par spectrophotométrie ou par réfractométrie. Elle est une fonction de la position dans le cylindre, x' et du temps t .

TAYLOR et ARRIS ont montré que cette concentration C vérifiait la relation [21] :

$$C = \frac{n}{2\pi R^2 \sqrt{\pi K t}} \exp\left(-\frac{x'^2}{4Kt}\right) \quad (2.4)$$

où n est la quantité de matière de substance diffusante introduite, R le rayon de la section du tube et :

$$K = D_m + \frac{R^2 U^2}{48 D_m} \quad (2.5)$$

En posant

$$\hat{t} = t - \frac{x'}{U} \quad (2.6)$$

l'équation 2.4 donne C comme une fonction gaussienne de t seulement :

$$C = \frac{n}{\pi R^2 U \tau \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t - \hat{t})^2}{2\tau^2}\right) \quad (2.7)$$

avec :

$$\tau = \sqrt{\frac{2Kt}{U^2}} \quad (2.8)$$

La variance σ^2 correspondant à cette gaussienne peut alors s'exprimer simplement en fonction du coefficient de diffusion mutuelle D_m . Dans le cas d'un liquide (D_m de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), on a :

$$D_m = \frac{R^2 \hat{t}}{24\sigma^2} \quad (2.9)$$

En théorie, quelque soit la méthode de mesure, la diffusion mutuelle est un phénomène qui peut avoir lieu même lorsqu'il n'y a pas de mouvement d'ensemble du fluide. Dans ce cas, le référentiel est lié à la masse totale du fluide. C'est à dire qu'en tout point du système on peut écrire que le flux de masse est nul.

En pratique, on pourra écrire que le flux de volume est nul également. C'est à dire qu'en tout point du fluide on peut écrire :

$$\sum_{i=0}^n V_i \mathbf{J}_i = \mathbf{0} \quad (2.10)$$

où 0 est l'indice correspondant au solvant, et i , de 1 à n , l'indice des solutés. V_i est le volume molaire partiel du corps d'indice i .

Chapitre 3

Conductivité

Nous avons mesuré la conductivité électrique de solutions de différentes concentrations :

- le tungstosilicate de sodium $\text{Na}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$;
- le tungstosilicate de sodium avec sulfate de sodium ajouté dans 3 proportions différentes, $\text{Na}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$, n allant de 1 à 3 ;
- le tungstosilicate de sodium avec chlorure de sodium ajouté $\text{Na}_6(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})\text{Cl}_2$;
- les chlorures de cryptates de potassium et de baryum dans l'eau lourde.

La même méthode et le même matériel ont été utilisés pour toutes ces mesures.

Les mesures de conductivité du chlorure de potassium n'ont pas été nécessaires car des résultats extrêmement précis sont disponibles pour cet électrolyte dans la littérature scientifique.

Equivalent électrique d'une cellule conductimétrique

La mesure de la conductivité [12] électrolytique passe par la mesure de la conductance G d'un volume de solution pris entre deux plaques parallèles carrées de platine platiné. On utilise ensuite la relation 4 (p. 22) après avoir déterminé la constante de cellule k grâce à une solution étalon de conductivité électrolytique bien connue.

Pour mesurer la conductance G , on place la cellule dans un montage électrique du type pont de Wheaston, alimenté par une tension alternative sinusoïdale de fréquence réglable f . Les interfaces métal-solution, jouent alors le rôle de condensateurs de capacité totale C , le volume de solution situé entre les deux plaques celui d'un conducteur ohmique de résistance $R = 1/G$. Ceci conduit à un équivalent électrique pour la cellule, donnée en figure 3.1.

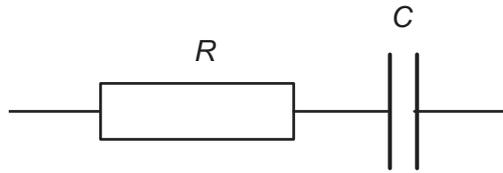


FIG. 3.1 – Équivalent électrique le plus simple d'une cellule conductimétrique

Il n'est pas toujours possible d'interpréter la réponse $U = f(I)$ d'une cellule par cet équivalent électrique. La prise en compte de phénomènes électriques et électrochimiques plus complète a permis à IVES *et al.* [22] de proposer l'équivalent donné en figure 3.2. On y retrouve les 2 dipôles R et C décrits précédemment.

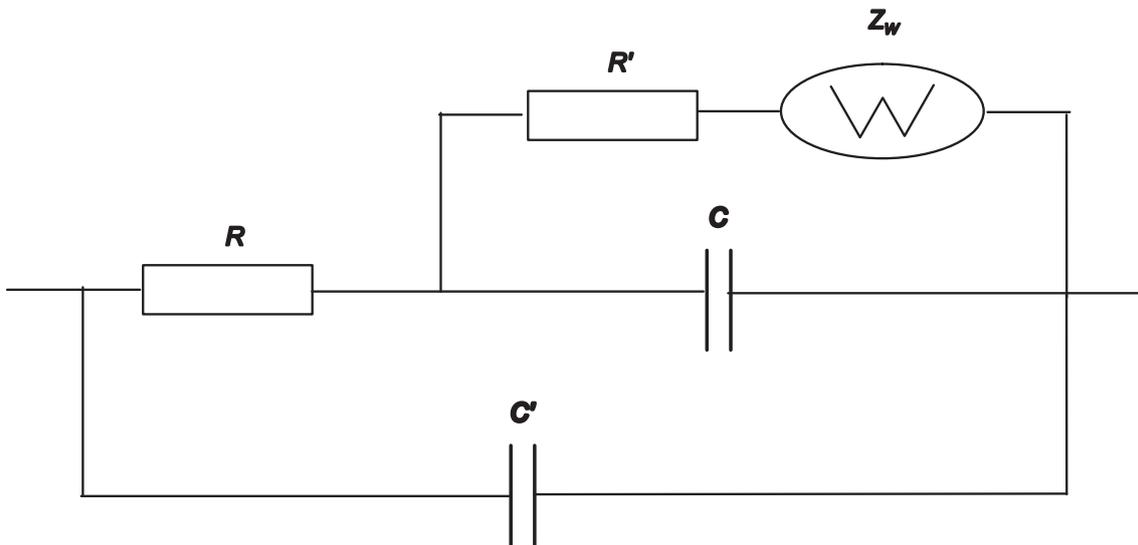


FIG. 3.2 – Équivalent électrique d'une cellule conductimétrique selon IVES

Les phénomènes d'électrolyse ou simplement de charge/décharge d'ions à la surface des deux électrodes sont pris en compte sous la forme d'une fuite dans le condensateur que constitue les deux interfaces métal-solution. Cette fuite est représentée par l'association en série d'une résistance R' et d'un dipôle appelé *impédance de Warburg*. [23, 24] L'impédance complexe de ce dipôle est :

$$Z_W = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - i \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (3.1)$$

où ω est la pulsation de la tension sinusoïdale ($\omega = 2\pi f$) et σ le *coefficient de Warburg* dépendant de la cellule et de la solution dans laquelle elle est immergée.

L'appareil utilisé pour mesurer l'impédance de la cellule, un pont du fabricant *Wayne-Kerr*, permet de choisir le type d'association auquel on assimile la cellule. Si on choisit de l'assimiler à un montage RC en parallèle, l'appareil fournit alors les valeurs de la résistance R_0 et de la capacité C_0 . Si Z est l'impédance complexe de la cellule, la résistance R_0 est telle que :

$$R_0^{-1} = \mathcal{R}(Z^{-1}) \quad (3.2)$$

On peut donner une expression de R_0 dans différents cas :

1. la résistance R' est infinie, ce qui signifie que les phénomènes d'électrolyse représentés par l'impédance de Warburg et par cette résistance n'ont pas lieu. Alors :

$$R_0 = R + \frac{1}{RC^2\omega^2} \quad (3.3)$$

Dans ce cas on obtiendra R comme ordonnée à l'origine de la droite de régression de la représentation $R_0 = f\left(\frac{1}{f^2}\right)$.

2. la résistance R' est très grande devant R et l'impédance de Warburg $|Z_W|$ est négligeable devant R' . C'est le cas observé avec des électrodes platinées. Alors :

$$R_0 = R + \frac{R'}{1 + R'^2 C^2 \omega^2} \quad (3.4)$$

On a montré [25, 12], qu'en pratique, dans ce cas, on obtient R comme ordonnée à l'origine de la droite de régression de $R_0 = f\left(\frac{1}{f}\right)$.

3. l'impédance de Warburg est grande devant R' mais petite devant R . Cela a été observé entre autre avec des électrodes de platine en milieu acide [26]. Alors :

$$R_0 = R + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (3.5)$$

Ici, c'est la régression linéaire de $R_0 = f\left(\frac{1}{\sqrt{f}}\right)$ qui fournira R .

Dans la pratique, pour mesurer la résistance R , on fait 4 mesures de la résistance $R_0(f)$ au moyen d'une cellule conductimétrique plongée dans la solution thermostatée, avec $f/\text{kHz} \in \{1, 2, 5, 10\}$. On a calculé le coefficient de corrélation de la régression linéaire des 3 représentations $R_0 = f\left(\left(\frac{1}{f}\right)^a\right)$, $a \in \{\frac{1}{2}, 1, 2\}$ et on a choisi a correspondant au coefficient de corrélation le plus élevé. On prend alors l'ordonnée à l'origine (fréquence infinie) de $R_0 = f\left(\left(\frac{1}{f}\right)^a\right)$ comme valeur de la résistance R .

Deuxième partie

Modélisation

Nous avons mesuré les coefficients de transport des systèmes variés et nous sommes intéressés à la modélisation de ces systèmes afin de tenter de rendre compte des résultats expérimentaux par le calcul.

La simulation de dynamique brownienne permet de déterminer ces coefficients en simulant le mouvement des particules dans leur solvant par des calculs numériques réalisés sur un ordinateur. De ces simulations de trajectoires on peut alors déduire des propriétés thermodynamiques d'équilibre aussi bien que nos coefficients de transport. Cette méthode a déjà été testée pour l'autodiffusion et la conductivité électrique de systèmes simples comme les solutions aqueuses de chlorure de potassium. Nous avons voulu l'éprouver sur des systèmes plus complexes pour ces mêmes coefficients de transport. De plus nous avons calculé un troisième coefficient de transport, le coefficient de diffusion mutuelle, dans le cas d'un système simple.

D'autre part, deux outils issus de la résolution des équations intégrales de la mécanique statistique nous ont été très utiles car ils fournissent un moyen rapide de calculer des propriétés d'équilibre, il s'agit des équations HNC et de la théorie MSA. Cette théorie MSA a permis à des chercheurs de notre laboratoire d'élaborer une autre théorie appelée *MSA-transport* permettant de calculer des coefficients de transport dans le cadre du modèle du solvant continu.

Dans tous les cas il est nécessaire de disposer de paramètres pour décrire le système : les propriétés du solvant, les rayons des particules de soluté, un potentiel d'interaction entre les particules de soluté et une valeur du coefficient d'autodiffusion à dilution infinie pour chaque particule de soluté.

Notons que la théorie MSA-transport implique plus d'approximations dans la description du système que la simulation de dynamique brownienne.

Nous verrons que les outils analytiques nous ont parfois servi à ajuster ces différents paramètres en nous fournissant rapidement des résultats que l'on pouvait comparer aux résultats expérimentaux.

Chapitre 4

Dynamique brownienne des brownons réels

Pour simuler le mouvement des particules dans un liquide on calcule les positions de ces particules à des instants successifs, à partir de leurs positions à l'instant précédent et des forces qu'elles subissent. La méthode est d'autant plus précise que ces instants sont rapprochés les uns des autres. Ceci est une contrainte de la méthode, car en diminuant ce pas de temps on augmente considérablement la durée des calculs sur un ordinateur.

La dynamique brownienne est une méthode qui permet d'obtenir des trajectoires de particules simulées sur un temps assez long pour une durée de calcul raisonnable. Elle est donc particulièrement indiquée lorsqu'on souhaite rendre compte de résultats expérimentaux observables à des temps supérieurs au temps de relaxation de Debye que nous allons définir.

Dans une solution ionique, envisageons le déplacement d'un ion de telle sorte que l'énergie potentielle d'interaction électrostatique du système augmente légèrement. L'ion déplacé subit alors de la part des autres ions des forces électrostatiques tendant à le ramener à une position plus basse en énergie potentielle. Le temps mis par cet ion pour revenir à cette situation est appelé *temps de relaxation de Debye*.

Il est donné par [27] :

$$\tau_D = \left(\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \sum_i \rho_i q_i^2 D_i \right)^{-1} \quad (4.1)$$

où q_i est la charge de l'ion, ρ_i sa concentration et D_i son coefficient d'autodiffusion. C'est un temps caractéristique jouant un rôle important dans les propriétés de transport des solutions ioniques. Il est dépassé dans la plupart des déterminations expérimentales de

ces propriétés. Les simulations visant à calculer ces coefficients de transport devront donc correspondre à des durées supérieures à ce temps de Debye.

4.1 Equation de Newton de la mécanique classique

En admettant que les particules constituant la matière, plus particulièrement dans un état désordonné, obéissent aux lois de la mécanique classique, il est possible de calculer les positions et les vitesses de ces particules à différents instants. De ces données, la mécanique statistique permet alors de déduire certaines propriétés macroscopiques de la matière. L'équation de base d'une simulation numérique est donc l'équation de Newton de la mécanique classique :

$$\mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (4.2)$$

\mathbf{a}_i étant le vecteur accélération de la particule i et \mathbf{F}_i , le vecteur des forces subies par la particule. Cette équation peut être résolue numériquement. Connaissant les positions et les vitesses d'un ensemble de particules représentant un échantillon de matière à un instant t , on peut calculer les positions et les vitesses de ces particules à l'instant $t + \delta t$ si on connaît l'ensemble des forces subies par chacune des particules. Il faut en outre que le pas de temps δt soit suffisamment court pour que ces forces puissent être supposées constantes pendant cet intervalle de temps. On arrive alors à une forme dite *discrétisée* de l'équation du mouvement :

$$\mathbf{U}_i(t + \delta t) = \mathbf{U}_i(t) + \delta t \cdot \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \cdot \mathbf{U}_i \quad (4.4)$$

où \mathbf{U}_i est la vitesse de la particule i et \mathbf{r}_i sa position.

Pour effectuer des calculs de mécanique statistique corrects, il faut disposer d'un grand nombre de données. Les simulations doivent donc mettre en jeu un nombre suffisant de particules de chaque type et se faire sur de nombreux pas de temps. Dans les cas où ces conditions ne sont pas faciles à réaliser on a développé des méthodes issues de l'idée simple décrite ci-dessus et donnant lieu à différents niveaux de description de la matière. En particulier, dans les solutions aqueuses, les molécules de solvants étant très largement majoritaires, pour avoir un nombre suffisant de particules de soluté, il faudrait mettre en jeu un trop grand nombre de particules de solvant.

Nous présenterons d’abord ces différents niveaux de description et nous attarderons ensuite sur le niveau choisi pour la simulation des solutions aqueuses étudiées expérimentalement dans ce travail.

4.2 Les différents niveaux de description

On distinguera d’abord deux modèles selon la façon de représenter le solvant :

- le modèle à solvant discret, dans lequel toutes les particules du solvant sont représentées ;
- le modèle à solvant continu dans lequel seules les particules du soluté sont représentées.

Dans le premier cas l’hamiltonien du système simulé s’écrit dans l’espace des phases du solvant et du soluté $\{\mathbf{r}_{\text{solvant}}, \mathbf{p}_{\text{solvant}}, \mathbf{r}_{\text{soluté}}, \mathbf{p}_{\text{soluté}}\}$:

$$H_{\text{BO}} = \underbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}}_{\text{soluté}} + \sum_{i,j} V_{ij} + \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta}}_{\text{solvant}} + \underbrace{\sum_{\alpha,i} V_{\alpha i}}_{\text{solvant/soluté}} \quad (4.5)$$

Ce niveau de description est appelé couramment *niveau Born-Oppenheimer* et conduit aux méthodes de simulation dites de *dynamique moléculaire*. Les interactions entre particules sont ici décrites sous la forme de potentiels de paire V_{ij} pour les interactions entre particules de soluté, $V_{\alpha\beta}$ pour les interactions entre molécules de solvant et $V_{\alpha i}$ pour les interactions entre particules de soluté et molécules de solvant.

Lorsque les molécules du solvant sont largement majoritaires, il faut choisir un très grand nombre de particules au total pour avoir un nombre suffisant de particules de soluté. Cela peut rendre le calcul impossible. Une méthode consiste alors à réduire le nombre de particules en remplaçant le solvant par un continuum dans la simulation. L’hamiltonien du système s’écrit alors dans l’espace des phases du soluté seulement $\{\mathbf{r}_{\text{soluté}}, \mathbf{p}_{\text{soluté}}\}$:

$$H_{\text{MM}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i,j} V'_{ij} \quad (4.6)$$

Les interactions sont maintenant décrites par un potentiel de paires V'_{ij} entre particules de soluté tenant compte de la présence du solvant (potentiel effectif). Ce niveau de description est appelé couramment *niveau de McMillan-Mayer* [28].

L’hamiltonien ne tient hélas pas compte de toutes les interactions solvant-soluté. L’aspect *dynamique* du comportement du solvant n’est pas pris en compte. En effet,

les collisions entre les particules de soluté et les molécules de solvant dues à l'agitation thermique sont ignorées. De même les interactions hydrodynamiques entre particules de soluté *via* le solvant ne sont pas prises en considération : lorsqu'une particule de soluté se déplace dans le solvant, elle modifie le champ de vitesses des particules de solvant, ce qui peut entraîner les particules de solutés du voisinage. Le niveau de description MacMillan-Mayer fournit une description correcte des propriétés structurales et thermodynamiques de la solution, mais ne donne pas assez d'informations sur les propriétés dynamiques du soluté.

Le mouvement incessant de particules plus grosses ou plus lourdes que les molécules de solvant, bien connu sous le nom de *mouvement brownien* est interprété par les collisions entre ces particules de soluté et les molécules du solvant dues à l'agitation thermique.

Cela a mené à un modèle prenant en compte ces collisions quand le solvant est considéré comme un continuum. Il s'agit du modèle de la *particule brownienne*. L'équation de l'hydrodynamique de Stokes régit alors la dynamique du solvant et sa viscosité η sera un paramètre supplémentaire pour décrire les interactions à l'intérieur du système. Ce nouveau niveau de description, toujours dans l'espace des phases du soluté $\{\mathbf{r}_{\text{soluté}}, \mathbf{p}_{\text{soluté}}\}$ est appelé *niveau Fokker-Planck* [29].

Un dernier niveau de description, appelé *niveau de Smoluchowski* est possible. Il considère uniquement l'espace des positions des particules de soluté $\{\mathbf{r}_{\text{soluté}}\}$ et suppose donc qu'on étudie le système à des durées supérieures au temps de relaxation des vitesses. Ce temps est donné par :

$$\tau_{\text{ion}} = \frac{D_{\text{ion}} m_{\text{ion}}}{k_{\text{B}} T} \quad (4.7)$$

D_{ion} étant le coefficient de diffusion de l'ion, m_{ion} sa masse, k_{B} la constante de Boltzmann et T la température.

Ce temps de relaxation varie entre 5 fs et 500 fs pour les ions que nous avons étudiés.

Pour chacun de ces niveaux il existe deux équations équivalentes régissant l'évolution du système :

- l'équation du mouvement, analogue à l'équation de Newton 4.2 ;
- une équation donnant l'évolution temporelle de la densité de probabilité dans l'espace des phases $P(\mathbf{r}, t)$ analogue à l'équation de Liouville ; \mathbf{r} étant un vecteur de l'espace des phases (une *configuration* du système), $P(\mathbf{r}, t)$ est telle que $P(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt$ est la probabilité que les particules occupent la configuration \mathbf{r} à $d\mathbf{r}$ près, à l'instant t à dt près.

Le tableau 4.1 récapitule les différents niveaux de description en indiquant le nom des équations du mouvement et des équations régissant l'évolution temporelle de la densité de probabilité P .

TAB. 4.1 – Niveaux de description des différentes simulations

Modèle	Solvant discret	Solvant continu		
Niveau	Born-Oppenheimer	McMillan-Mayer	Fokker-Planck	Smoluchowski
Espace	$\{\mathbf{r}_{\text{solvant}}, \mathbf{p}_{\text{solvant}}, \mathbf{r}_{\text{soluté}}, \mathbf{p}_{\text{soluté}}\}$	$\{\mathbf{r}_{\text{soluté}}, \mathbf{p}_{\text{soluté}}\}$		$\{\mathbf{r}_{\text{soluté}}\}$
Interactions prises en compte	Toutes interactions	Interactions soluté/soluté non hydrodynamiques	Interactions soluté/soluté y compris interactions hydrodynamiques	
Eq. du mouv.	Newton	Langevin		<i>Ermak</i>
Eq. d'év. de P	Liouville	Fokker-Planck		Smoluchowski

Le sujet de notre travail étant l'étude des propriétés de transports d'ions en solution aqueuse, un modèle à solvant continu avec prise en compte des interactions hydrodynamiques s'imposait. Le temps de relaxation des vitesses pour un ion de petite taille tel l'ion potassium K^+ , est de l'ordre de 0,1 ps. Comme nous le verrons, il est toujours très inférieur aux temps d'observation tant expérimentaux que de simulation. Nous avons donc réalisé des simulations de dynamique brownienne au niveau Smoluchowski. L'équation du mouvement dans l'espace des configurations des particules de soluté est une équation stochastique (équation d'Ermak). Elle est déduite de l'équation de l'évolution temporelle de la densité de probabilité dans l'espace des configurations appelée *équation de Smoluchowski* [30, 31].

4.3 L'équation de Smoluchowski

Considérons N particules de soluté immergées dans un solvant continu. Les positions de ces N particules sont représentées par un vecteur $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1^T, \dots, \mathbf{r}_i^T, \dots, \mathbf{r}_N^T)$ de dimension $3N$, où \mathbf{r}_i est le vecteur position de la particule i . La notation \mathbf{x} symbolise toujours un vecteur colonne et \mathbf{x}^T le vecteur ligne transposé de \mathbf{x} . On notera \mathbf{U} le vecteur des vitesses des N particules. $\mathbf{U} = (\mathbf{U}_1^T, \dots, \mathbf{U}_i^T, \dots, \mathbf{U}_N^T)$.

L'équation de Smoluchowski régit l'évolution temporelle de la densité de probabilité dans l'espace des configurations, notée $P(\mathbf{r}, t)$. Cette densité de probabilité est telle que

$P(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt$ est la probabilité que les particules occupent la configuration \mathbf{r} à $d\mathbf{r}$ près, à l'instant t à dt près. Elle obéit à l'équation de continuité [32] :

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{U}P(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (4.8)$$

Chaque particule i subit de la part des autres particules une force notée \mathbf{F}_i . \mathbf{F}_i est la superposition des forces coulombiennes et des forces à plus courte portée et n'inclut pas les forces dues aux chocs des molécules de solvant ou aux interactions hydrodynamiques. \mathbf{F}_i dérive d'un potentiel V moyenné sur le solvant, supposé additif et limité aux termes de paires :

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{i \neq j} \frac{dV_{ij}(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (4.9)$$

Les interactions hydrodynamiques sont, elles, représentées par une matrice \mathbf{D} de dimension $3N \times 3N$ appelée *matrice de diffusion*. Elle permet de calculer les vitesses \mathbf{U}_i des particules à partir des forces \mathbf{F}_i et de la densité de probabilité $P(\mathbf{r}, t)$ selon :

$$\mathbf{U} = \beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} + \beta \mathbf{D} \cdot \left(-k_B T \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} P(\mathbf{r}, t) \right) \quad (4.10)$$

où $\mathbf{F} = (\mathbf{F}_1^T, \dots, \mathbf{F}_i^T, \dots, \mathbf{F}_N^T)$. Le second terme $\beta \mathbf{D} \cdot \left(-k_B T \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} P(\mathbf{r}, t) \right)$ correspond au mouvement brownien des particules alors que le premier terme $\beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}$, correspond au mouvement dû aux autres forces qu'elles subissent. La matrice de diffusion sera décrite en détail au paragraphe 4.8.

Les équations 4.8 et 4.10 donne, par substitution, l'équation de Smoluchowski :

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{S}} \cdot P(\mathbf{r}, t) \quad (4.11)$$

où $\hat{\mathcal{S}}$ est l'opérateur de Smoluchowski :

$$\hat{\mathcal{S}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \beta \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}) \quad (4.12)$$

4.4 L'équation stochastique du mouvement

Pour mettre en œuvre une simulation au niveau Smoluchowski, il faut maintenant une équation du mouvement équivalente à l'équation 4.11 et analogue à l'équation 4.3.

Rappelons que parmi les interactions prises en compte dans une dynamique au niveau Smoluchowski, se trouvent les chocs subis par les particules du soluté de la part des

molécules du solvant. Ce solvant étant vu comme un continuum, les chocs sont ceux d'un mouvement brownien et font donc apparaître dans l'équation du mouvement un terme aléatoire. Pour cette raison, l'équation est dite *stochastique*. L'équation stochastique du mouvement déduite de l'équation de Smoluchowski est [33, 34] :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \left(\beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D} \right) \Delta t + \mathbf{R} \quad (4.13)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et \mathbf{R} est une variable aléatoire de distribution gaussienne

$$W(\mathbf{R}) = \left[(4\pi\Delta t)^{3N} \det \mathbf{D} \right]^{-\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{1}{4\Delta t} \mathbf{R} \cdot \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{R} \right) \quad (4.14)$$

telle que :

$$\langle \mathbf{R} \rangle = 0 \quad (4.15)$$

$$\langle \mathbf{R} \mathbf{R}^T \rangle = 2\mathbf{D}\Delta t \quad (4.16)$$

Il est à noter que le terme aléatoire \mathbf{R} dépend de la matrice de diffusion \mathbf{D} .

Cette équation du mouvement est équivalente à l'équation de Smoluchowski lorsque $\Delta t \rightarrow 0$. Elle a été utilisée par ERMAK [33] dans un algorithme du même nom pour des premières simulations au niveau Smoluchowski.

4.5 La dynamique brownienne classique

Comme dans le cas d'une dynamique moléculaire, le principe d'une dynamique brownienne consiste à calculer les positions et les vitesses des particules à des intervalles de temps Δt suffisamment courts à partir d'une configuration initiale.

Rappelons que dans une dynamique brownienne on suppose qu'à chaque instant, la vitesse des particules est sa vitesse limite dans le solvant. Les configurations doivent donc être espacées dans le temps d'un intervalle supérieur au temps de relaxation donnée par l'équation 4.7. Il est cependant impossible de choisir un pas de temps aussi grand pour résoudre l'équation stochastique du mouvement car les interactions varient beaucoup dans un tel intervalle de temps. On devra donc utiliser un pas d'intégration Δt beaucoup plus petit et ne retenir que les configurations espacées dans le temps d'au moins τ_{ion} .

WOOD et FRIEDMAN [35], dans la simulation d'une solution aqueuse de chlorure de sodium molaire, ont ainsi choisi un pas de temps d'intégration $\Delta t = 5.10^{-15}$ s pour ne retenir qu'une configuration sur 1000. Pour que la simulation corresponde à une durée supérieure au temps de Debye, il a fallu calculer plusieurs millions de configurations. Ceci est très coûteux en temps de calcul.

4.6 Dynamique brownienne smart

4.6.1 La méthode Monte Carlo

La méthode Monte Carlo consiste à générer une suite de configurations $\mathbf{r}^{(n)}$ au hasard. En éliminant les configurations peu probables, on converge vers un état d'équilibre [36, 37]. On aboutit ainsi à une succession de configurations de laquelle on peut déduire des grandeurs macroscopiques tout comme on le fait à partir des trajectoires obtenues en dynamique moléculaire ou en dynamique brownienne classique.

La probabilité de passer d'une configuration m à une configuration n s'appelle probabilité de transition π_{mn} . Son calcul permet de savoir si l'on doit accepter la configuration n ou non.

Voici, en pratique, comment on génère une telle suite :

1. on choisit une configuration initiale $\mathbf{r}^{(0)}$ et on en calcule le potentiel d'interactions $V^{(0)}$;
2. pour passer d'une configuration m à la configuration n suivante :
 - (a) dans la configuration m , on choisit au hasard une particule et on la déplace aléatoirement **de manière isotrope** dans un petit cube dont l'arête L est un paramètre de la simulation ;
 - (b) on calcule la variation du potentiel d'interaction $\Delta V_{m,n}$ causée par ce déplacement ;
 - (c) si le potentiel s'est abaissé ($\Delta V_{m,n} \leq 0$), alors, le déplacement de la particule est accepté et sa nouvelle position définit la configuration n ;
 - (d) si le potentiel a augmenté ($\Delta V_{m,n} > 0$), alors le déplacement n'est accepté qu'avec la probabilité $p_{(m,n)}$ définie par :

$$p_{(m,n)} = \exp(-\beta \Delta V_{m,n}) \quad (4.17)$$

on tire pour cela un nombre ξ entre 0 et 1 au hasard et on ne retient le déplacement de la particule que si $\xi \leq p_{(m,n)}$; si le déplacement n'est pas retenu on refait l'essai à partir de la configuration m sinon on recommence avec la configuration n .

On peut représenter cet algorithme par l'organigramme 4.1.

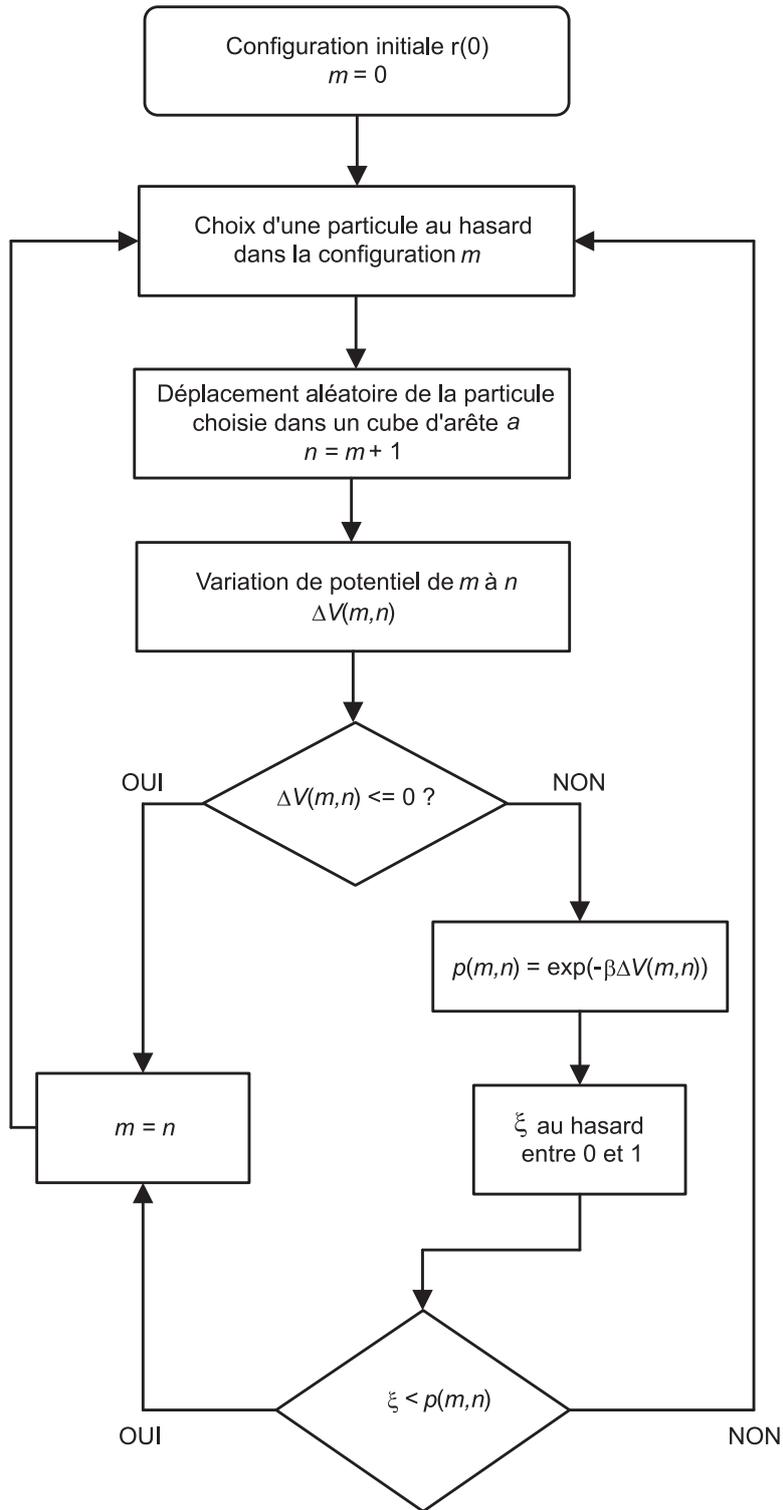


FIG. 4.1 – Algorithme d'une simulation Monte Carlo

4.6.2 La méthode smart Monte Carlo selon ROSSKY *et al.*

Dans la méthode smart Monte Carlo, les particules sont déplacées préférentiellement dans la direction induite par les forces qu'elles subissent selon l'équation du mouvement de dynamique brownienne. Le déplacement aléatoire isotrope est donc biaisé.

Le déplacement des particules s'écrit :

$$\Delta \mathbf{r} = \beta A \mathbf{F} + \mathbf{R} \quad (4.18)$$

où \mathbf{R} est un déplacement aléatoire et $A = D^0 \Delta t$ est un paramètre ajustable. La probabilité de transition proposée par ROSSKY *et al.* est alors, dans le cas où $n \neq m$:

$$\begin{aligned} \pi_{mn} &= \alpha_{mn} & \text{si } \alpha_{nm}\rho_n &\geq \alpha_{mn}\rho_m \\ \pi_{mn} &= \alpha_{mn}\rho_n/\rho_m & \text{si } \alpha_{nm}\rho_n < \alpha_{mn}\rho_m \end{aligned} \quad (4.19)$$

et :

$$\pi_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} \pi_{mn} \quad (4.20)$$

ρ_m est la probabilité de Boltzmann de l'état m :

$$\rho_m = \frac{\exp(-\beta V_m)}{\int_{\{\mathbf{r}_i\}} \exp(-\beta V_i)} \quad (4.21)$$

α_{mn} est une densité de probabilité admettant pour expression :

$$\alpha_{mn} = \frac{\int W(\mathbf{R}) \delta(\Delta \mathbf{r} - \beta A \mathbf{F}_m - \mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int d(\Delta \mathbf{r}) \int W(\mathbf{R}) \delta(\Delta \mathbf{r} - \beta A \mathbf{F}_n - \mathbf{R}) d\mathbf{R}} \quad (4.22)$$

$\Delta \mathbf{r}$ est le déplacement de l'état m à l'état n , δ est la fonction de Dirac et $W(\mathbf{R})$ est la fonction de distribution du déplacement aléatoire \mathbf{R} .

Ces expressions permettent de calculer la probabilité d'acceptation d'un état n calculé à partir d'un état m :

$$p_{(m,n)} = \min \left(1, \frac{\alpha_{nm}\rho_n}{\alpha_{mn}\rho_m} \right) \quad (4.23)$$

4.6.3 La méthode smart Monte Carlo avec prise en compte des interactions hydrodynamiques

M. JARDAT *et al.* [38] ont calculé la probabilité *smart Monte Carlo* permettant d'inclure les interactions hydrodynamiques. Le déplacement s'écrit dans ce cas

$$\Delta \mathbf{r} = \Delta \mathbf{r}^d + \mathbf{R} \quad (4.24)$$

avec :

$$\Delta \mathbf{r}^d = \left(\beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D} \right) \Delta t \quad (4.25)$$

ce qui permet de donner à la probabilité α_{mn} l'expression :

$$\alpha_{mn} = \frac{\exp \left(-\frac{1}{4\Delta t} (\Delta \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_m^d) \cdot \mathbf{D}_m^{-1} \cdot (\Delta \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_m^d) \right)}{\det \left(\frac{\mathbf{D}_m}{4\pi\Delta t} \right)} \quad (4.26)$$

ce qui conduit à la probabilité d'acceptation du déplacement $\Delta \mathbf{r}$ de la configuration m à l'instant t à la configuration n à l'instant $t + \Delta t$:

$$p_{(m,n)} = \min \left(1, \left(\frac{\det \mathbf{D}_m}{\det \mathbf{D}_n} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\beta\rho) \right) \quad (4.27)$$

où

$$\begin{aligned} \rho = & U_N(n) - U_N(m) \\ & + \frac{1}{4\beta\Delta t} (-\Delta \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_n^d) \cdot \mathbf{D}_n^{-1} \cdot (-\Delta \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_n^d) \\ & - \frac{1}{4\beta\Delta t} (\Delta \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_m^d) \cdot \mathbf{D}_m^{-1} \cdot (\Delta \mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}_m^d) \end{aligned} \quad (4.28)$$

$U_N(i)$ étant l'énergie potentielle du système dans la configuration i .

On retrouve l'expression de $p_{(m,n)}$ donnée par ROSSKY *et al.* lorsqu'on néglige les interactions hydrodynamiques. Soit :

$$p_{(m,n)} = \min(1, \exp(-\beta\rho')) \quad (4.29)$$

avec

$$\rho' = U_N(n) - U_N(m) + \frac{1}{2} (\mathbf{F}_m + \mathbf{F}_n) \cdot \Delta \mathbf{r} + \frac{\beta D^0 \Delta t}{4} (\mathbf{F}_n^2 + \mathbf{F}_m^2) \quad (4.30)$$

4.6.4 L'algorithme de dynamique brownienne smart

M. JARDAT *et al.* ont proposé de modifier l'algorithme de dynamique brownienne classique en utilisant la méthode smart Monte Carlo : les déplacements des particules sont générés avec des grands pas de temps et acceptés selon la probabilité smart Monte Carlo. L'algorithme ainsi élaboré est donné en figure 4.2.

Dans cet organigramme apparaît le calcul des forces et des interactions hydrodynamiques qu'il nous reste à expliciter.

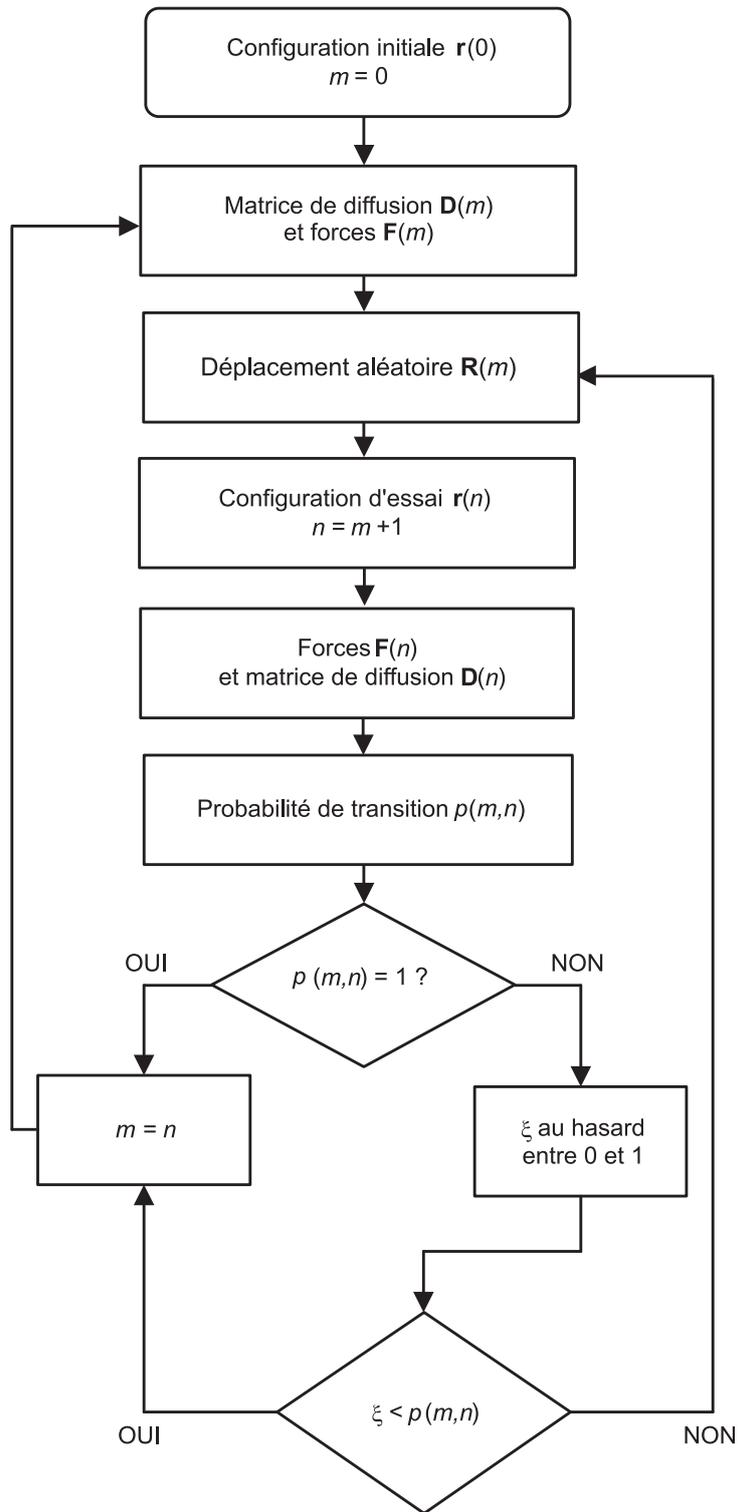


FIG. 4.2 – Algorithme d’une simulation smart Monte Carlo

4.7 Les potentiels d'interactions directes

Les interactions non hydrodynamiques entre les particules que nous avons prises en compte sont :

- les interactions coulombiennes ;
- les interactions répulsives à courte portée empêchant les particules de s'interpénétrer ;
- dans certains cas, des interactions attractives à courte portée permettant de prendre en compte d'éventuels effets d'association des particules.

Ces forces dérivent de potentiels que nous avons considérés comme des sommes de potentiels de paire. Ainsi, la particule i est au potentiel V_i défini par :

$$V_i = \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (4.31)$$

où V_{ij} est le potentiel d'interaction des deux particules i et j .

Nous allons maintenant examiner ces 3 types d'interactions.

4.7.1 Le potentiel coulombien

Les interactions électrostatiques sont décrites par le potentiel de paire coulombien :

$$V_{ij}^{\text{Cb}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \quad (4.32)$$

où e est la charge élémentaire, ϵ_r est la permittivité diélectrique relative du solvant. Rappelons que pour l'eau $\epsilon_r = 78,3$ est une valeur particulièrement élevée. Z_i et Z_j sont les charges relatives à e de chacun des ions, r_{ij} est la distance séparant les centres des deux ions.

4.7.2 Le potentiel répulsif à courte portée

Le modèle le plus simple empêchant les particules de s'interpénétrer est le modèle des sphères dures. Il correspond à un potentiel de paire :

$$\begin{aligned} V_{ij}^{\text{SD}} &\rightarrow \infty && \text{si } r_{ij} < a_i + a_j \\ V_{ij}^{\text{SD}} &= 0 && \text{si } r_{ij} \geq a_i + a_j \end{aligned} \quad (4.33)$$

où a_i et a_j sont les rayons des deux particules i et j .

C'est un modèle de sphères molles qui été utilisé dans nos simulations. Son potentiel de paires est donné par [39] :

$$V_{ij}^{\text{COR}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B_{ij}e^2}{n_{ij}(a_i + a_j)} \left(\frac{a_i + a_j}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}} \quad (4.34)$$

B_{ij} et n_{ij} sont des paramètres ajustables pour chaque couple (i, j) . n_{ij} prend classiquement les valeurs entières 9 ou 12 selon la *dureté* que l'on souhaite donner aux sphères. Plus n_{ij} est grand plus la répulsion à courte portée est forte.

4.7.3 Le potentiel attractif à courte portée de Gurney-Friedman

Le potentiel de Gurney a été introduit pour rendre compte de la différence de solvation de deux particules éloignées par rapport à deux particules au contact [39]. Lorsqu'elles sont au contact, les deux particules sont solvatées par une coquille de molécules de solvant qui leur est commune (voir figure 4.3).

Cela induit une variation d'énergie permettant d'exprimer un potentiel d'interaction sous la forme :

$$\begin{aligned} V_{ij}^{\text{GUR}} &= \frac{A_{ij}V_\mu(d_i, d_j, r_{ij})}{V_s} & \text{si } r < d_i + d_j \\ V_{ij}^{\text{GUR}} &= 0 & \text{si } r \geq d_i + d_j \end{aligned} \quad (4.35)$$

où

$$V_\mu(d_i, d_j, r_{ij}) = \pi \left(-\frac{(d_i^2 - d_j^2)^2}{4r_{ij}} + \frac{2}{3}(d_i^3 + d_j^3) + \frac{r_{ij}^3}{12} \right) \quad (4.36)$$

V_s est le volume molaire du solvant, $d_i = a_i + s$ où s est l'épaisseur de la couche de solvation, V_μ est le volume de solvant expulsé lorsque les sphères viennent au contact l'une de l'autre, A_{ij} est la variation d'énergie libre molaire du solvant entre les deux états *sphères éloignées* et *sphères au contact*.

4.8 Les interactions hydrodynamiques

En plus des interactions décrites dans la section 4.7 nous avons tenu compte dans nos simulations des interactions indirectes entre particules de solutés, transmises par le solvant.

Imaginons 2 sphères dans un liquide, l'une au repos et l'autre en mouvement sous l'effet de forces d'entraînement. La sphère en mouvement provoque un déplacement du

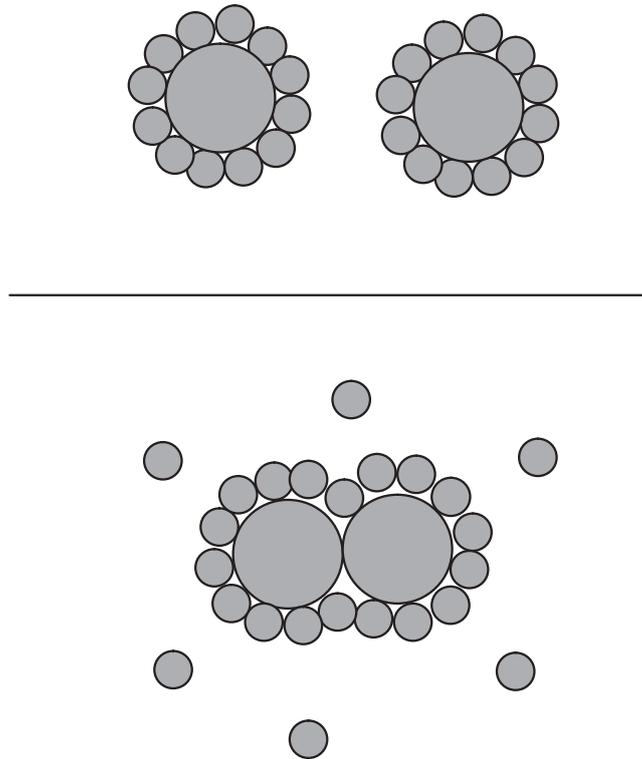


FIG. 4.3 – Effet du contact de deux particules sur les molécules du solvant

liquide dans son voisinage et subit de la part de ce dernier une force de friction. Cette force de friction est opposée à la vitesse de la particule :

$$\mathbf{F}_{\text{friction}} = -\zeta \mathbf{v} \quad (4.37)$$

où ζ est le coefficient de friction de la sphère dans le liquide, donnée par la loi de Stokes :

$$\zeta = \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (4.38)$$

η étant la viscosité du liquide et r le rayon de la sphère. Si la sphère est animée d'un mouvement rectiligne uniforme on peut vérifier que ces forces de friction équilibrent les forces d'entraînement.

$$\mathbf{F}_{\text{friction}} = -\mathbf{F}_{\text{entraînement}} \quad (4.39)$$

Lorsque cette sphère passe à proximité de la sphère au repos, les mouvements du liquide sont transmis à cette sphère et peuvent la déplacer.

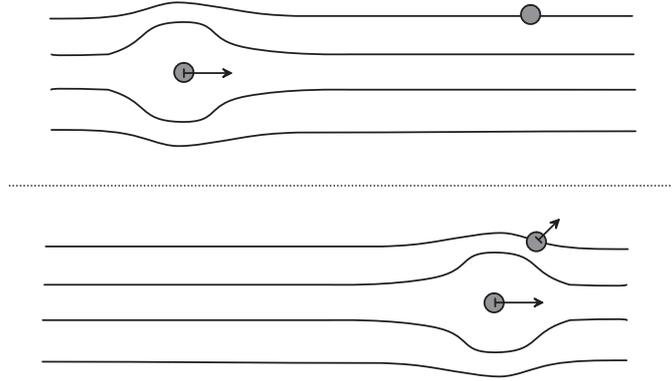


FIG. 4.4 – Interactions hydrodynamiques de deux particules dans un fluide

Si le liquide (notre solvant) contient N sphères (les ions de notre soluté), le phénomène est le même. Les équations 4.37 et 4.39 prennent alors la forme :

$$\mathbf{F}_{\text{hydro}} = -\mathbf{Z}_{\zeta} \cdot \mathbf{U} \quad (4.40)$$

$$\mathbf{F} = -\mathbf{F}_{\text{hydro}} \quad (4.41)$$

\mathbf{U} et \mathbf{F} sont les vecteurs de dimension $3N$ déjà introduits, respectivement, les vitesses et les forces issues des interactions directes décrites dans la section 4.7. \mathbf{Z}_{ζ} est une matrice $3N \times 3N$ de coefficients de friction.

L'équation 4.40 peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{U} = -\beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}_{\text{hydro}} \quad (4.42)$$

faisant apparaître la matrice de diffusion \mathbf{D} de dimensions $3N \times 3N$. Cette matrice peut s'écrire comme une matrice $N \times N$ de sous-matrices \mathbf{D}_{ij} de dimensions 3×3 :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{11} & \mathbf{D}_{12} & \dots & \mathbf{D}_{1N} \\ \mathbf{D}_{21} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \mathbf{D}_{N1} & \dots & \dots & \mathbf{D}_{NN} \end{pmatrix} \quad (4.43)$$

L'expression de \mathbf{D} est un problème de mécanique des fluides que plusieurs auteurs ont tenté de résoudre [40, 41, 42].

La solution retenue pour nos simulations est une solution approchée dont la forme finale a été donnée par M. JARDAT *et al.* [38, 34] issue des travaux de ROTNE et PRAGER [43], BEENAKKER et MAZUR [44, 45] d'une part et d'O. BERNARD [46] d'autre part

Pour 2 particules i et j , la sous-matrice \mathbf{D}_{ij} décrit l'influence qu'a la force directe subie par la particule j sur la vitesse de la particule i .

Soit σ_i et σ_j , les rayons respectifs des particules i et j et r_{ij} la distance séparant leurs deux centres. On distingue 3 cas pour l'expression de \mathbf{D}_{ij} :

- les 2 particules sont éloignées l'une de l'autre : $r_{ij} > \sigma_i + \sigma_j$, alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{ij} = & \delta_{ij} \frac{k_B T}{6\pi\eta\sigma_i} \mathbf{I} \\ & + \frac{k_B T}{8\pi\eta r_{ij}} \left(\mathbf{I} + \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}^T}{r_{ij}^2} \right) \\ & - \frac{k_B T}{8\pi\eta r_{ij}^3} (\sigma_i^2 + \sigma_j^2) \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}^T}{r_{ij}^2} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \right) \end{aligned} \quad (4.44)$$

- les 2 particules se recouvrent partiellement (ce cas peut se présenter quand le potentiel d'interaction contient un terme attractif de Gurney) :

$\sigma_i - \sigma_j \leq r_{ij} \leq \sigma_i + \sigma_j$, alors :

$$\mathbf{D}_{ij} = \frac{k_B T}{8\pi\eta\sigma_i\sigma_j} \left(A(r_{ij})\mathbf{I} + B(r_{ij})\frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}^T}{r_{ij}^2} \right) \quad (4.45)$$

avec

$$A(r) = \frac{2(\sigma_i + \sigma_j)}{3} - \frac{3r}{8} - \frac{(\sigma_i - \sigma_j)^2}{4r} - \frac{(\sigma_i - \sigma_j)^4}{24r^3} \quad (4.46)$$

$$B(r) = \frac{r}{8} - \frac{(\sigma_i - \sigma_j)^2}{4r} + \frac{(\sigma_i - \sigma_j)^4}{8r^3} \quad (4.47)$$

- l'une des particules est totalement incluse dans l'autre (ce cas est normalement extrêmement rare) : $0 \leq r_{ij} \leq \sigma_i - \sigma_j$, alors :

$$\mathbf{D}_{ij} = \frac{k_B T}{6\pi\eta\sigma_i} \mathbf{I} \quad (4.48)$$

\mathbf{I} est la matrice unitaire 3×3 . L'équation 4.44 est celle de ROTNE et PRAGER pour 2 particules de tailles distinctes. En prenant $\sigma_i = \sigma_j$ dans les équations 4.45 à 4.48, on retrouve les expressions de ROTNE et PRAGER pour 2 particules de même taille en recouvrement. Enfin, l'équation 4.48 traduit simplement le fait que lorsqu'une particule j est à l'intérieur d'une particule i , elle diffuse comme la particule i .

Ce paragraphe révèle un point important pour comprendre, ensuite, la façon dont on a utilisé à la fois l'expérience et les calculs MSA-transport (chap. 7.3 p. 117) : la dynamique brownienne exige qu'on fournisse un coefficient d'autodiffusion à dilution infinie (D_0) (où un rayon de Stokes) pour chaque type de particule en entrée.

4.9 Réalisation de la simulation

Nous allons, dans cette section, nous attarder sur différents points techniques de la simulation.

4.9.1 Paramètres d'espace et nombre de particules

Nous avons déjà souligné l'importance d'un nombre assez grand de particules pour effectuer des calculs statistiques corrects. Ce nombre est cependant limité par les temps de calculs qui, avec prise en compte des interactions hydrodynamiques peuvent atteindre plusieurs semaines pour une simulation de 5 trajectoires.

Pour les sels 1-1, 108 particules de chaque type ont été choisies. Pour les électrolytes plus complexes, comme par exemple, $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_3$, on a retenu la valeur de 64 particules pour l'ion minoritaire, ce qui porte le total à 896 pour l'exemple cité ici.

Ces particules sont placées dans une *boîte cubique* dont l'arête L est choisie pour respecter la concentration de la solution aqueuse :

$$L = \sqrt[3]{\frac{n_i}{N_A C_i}} \quad (4.49)$$

où C_i est la concentration molaire d'un ion i , N_A , la constante d'Avogadro et n_i le nombre d'ions i placés dans la boîte. Pour rendre compte de la taille infiniment plus grande du système réel, on *périodise* cette boîte dans les 3 directions de l'espace. Lorsqu'une particule sort du cube par l'une de ses faces, cela revient à la faire entrer par la face opposée (figure 4.5).

4.9.2 Paramètres temporels

Il y a 3 paramètres temporels à choisir avec soin :

- le pas d'intégration Δt ;
- la durée totale, c'est à dire le nombre d'itérations à effectuer ;
- le pas des trajectoires : $\Delta t' = n_t \Delta t$, car on peut n'enregistrer qu'une configuration sur n au cours de la simulation.

Rappelons que Δt doit être inférieur au temps de relaxation de l'équation 4.7 p. 56 et que la durée doit excéder le temps de Debye donné par l'équation 4.1 p. 53. Le temps Δt ne peut excéder la durée caractéristique a^2/D_0 que mettrait la particule pour parcourir

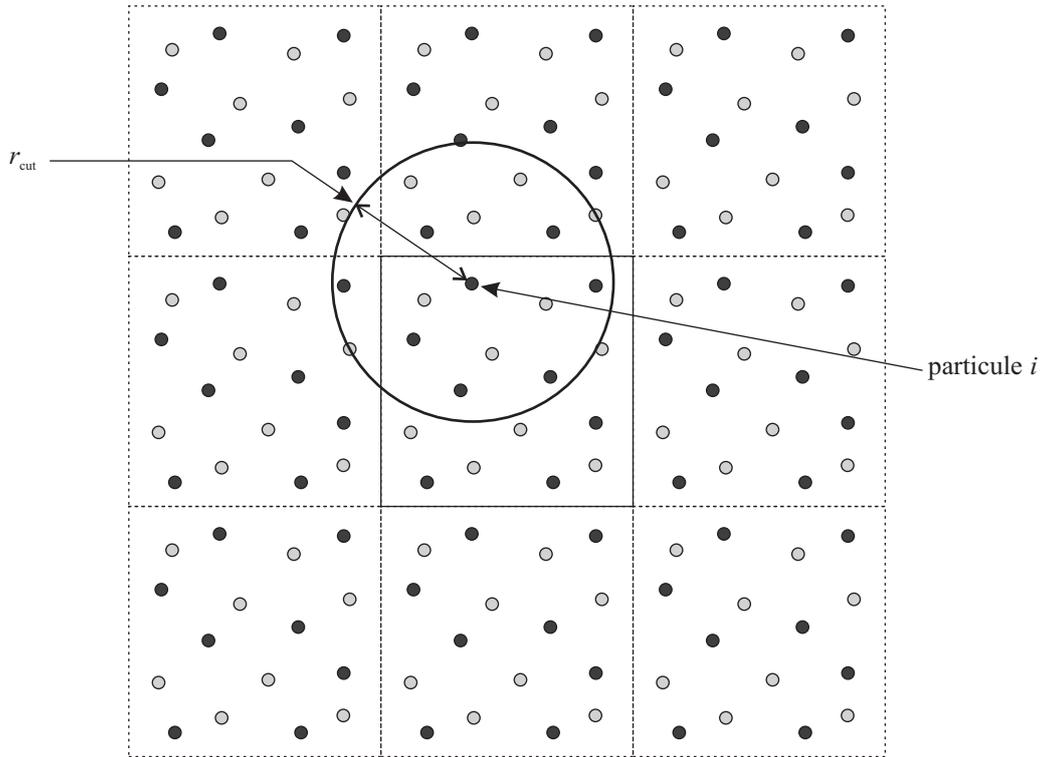


FIG. 4.5 – Conditions aux limites périodiques d’une boîte de simulation, condition minimum image et rayon de coupure.

une distance égale à son rayon [47]. Un pas de temps trop long rend les déplacements aléatoires irréalistes d’une itération à l’autre et augmente le nombre de configurations refusées par l’algorithme de la figure 4.2. Cela d’autant plus que les particules sont rapprochées, c’est à dire aux fortes concentrations.

D’autre part, puisque des moyennes temporelles sont calculées, on doit avoir un grand nombre de pas de temps. Ce nombre doit être une puissance de 2 afin de calculer des fonctions de corrélations avec des transformées de Fourier rapide (FFT) comme nous le verrons dans la partie 5 (p. 77).

Nous avons choisi des intervalles de temps de 0,03 ps à 0,15 ps selon les cas pour un nombre de pas souvent égal à 16384 avec une sauvegarde tous les 2 ou 3 pas. Cela conduit à des durées de plusieurs centaines de ps, toujours supérieures donc au temps de Debye.

4.9.3 Configuration initiale

La configuration initiale est obtenue en plaçant au hasard les N particules dans la boîte cubique.

Nous avons écrit un programme réalisant cette distribution. Pour cela, on divise cette boîte en n^3 petits cubes ($n^3 \geq N$) et on distribue aléatoirement les N particules au centre des petits cubes. On réalise ensuite plusieurs milliers de permutations entre les centres de 2 petits cubes choisis au hasard et en ne retenant que les permutations qui abaissent l'énergie potentielle d'interaction électrostatique du système.

Cette configuration initiale reste éloignée d'un état d'équilibre. On lui appliquera quelques milliers de pas de simulation sans interactions hydrodynamiques pour l'*équilibrer*.

4.9.4 Calcul des interactions directes

Les interactions directes sont calculées au moyen des expressions de la partie 4.7 (p. 65). La portée de ces interactions a cependant des conséquences sur la façon de faire ces calculs.

Troncature

Pour les interactions à courte portée, il n'est pas nécessaire faire le calcul de toutes les valeurs de potentiel de paire V_{ij} . Lorsque la distance r_{ij} est suffisamment grande on pourra négliger ces termes. On définit donc pour ces interactions une distance r_{\max} appelée *rayon de troncature*.

Dans la plupart de nos simulations, pour différentes concentrations, un rayon de troncature égal à la moitié de l'arête de la plus grande boîte cubique utilisée a été choisi.

Il est aisé de vérifier que ce rayon est suffisant en réalisant une simulation avec un rayon plus grand et en constatant que les résultats sont très voisins.

Minimum image

Nous avons vu que la boîte de simulation était *périodisée* (fig. 4.5), c'est à dire que nous l'avons répétée à l'infini dans les trois directions de l'espace par un artifice simple de calcul. Dans ce cas lorsqu'on s'intéresse à l'interaction d'une particule i avec une particule j dans la boîte de simulation, on doit examiner toutes les images de la particule j obtenues par *périodisation* et ne calculer le potentiel V_{ij} qu'avec celle pour laquelle la distance à la particule i est la plus faible.

Sommation d'Ewald.

Pour les interactions à longue portée que sont les interactions électrostatiques, il est nécessaire de tenir compte de particules qui seraient très loin des limites de la boîte cubique.

La méthode consiste à *périodiser* la boîte de simulation et à faire une somme sur l'ensemble des boîtes. Ceci ressemble à ce qui a été fait par Ewald sur des cristaux ioniques pour en calculer l'énergie réticulaire [36, 48]. Le potentiel coulombien d'une particule i s'exprime alors par :

$$\begin{aligned}
 V_i^{\text{Cb}} = & \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \\
 & + \frac{1}{2\epsilon_0\epsilon_r L^3} \sum_{|\mathbf{k}| \neq 0}^{\infty} \frac{1}{k^2} \left(\exp \frac{-k^2}{4\kappa^2} \right) \left| \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \right|^2 \\
 & - \frac{\kappa}{4\epsilon_0\epsilon_r \pi^{3/2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\
 & + \frac{1}{6\epsilon_0\epsilon_r L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2
 \end{aligned} \tag{4.50}$$

où :

- L est l'arête de la boîte cubique ;
- $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = 2\pi^{1/2} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$ est la fonction erreur complémentaire ;
- le nombre de vecteur \mathbf{k} ainsi que κ sont des paramètres de la sommation d'Ewald ;
- i est le nombre imaginaire ($i^2 = -1$).

Choix des paramètres de la sommation d'Ewald.

Nous avons utilisé deux méthodes pour choisir le nombre de vecteur \mathbf{k} ainsi que la valeur de κ à utiliser dans l'équation 4.50.

La première méthode consiste à représenter l'énergie coulombienne du système calculé par la relation 4.50 en fonction de κ pour des valeurs du nombre de vecteurs \mathbf{k} allant de 2 à 9, par exemple. On obtient un faisceau de courbes dont un exemple est donné en figure 4.6. La première courbe pour laquelle un palier est observé donne la valeur du nombre de vecteur \mathbf{k} à utiliser, et le milieu du palier fournit, en abscisse, la valeur du paramètre κ .

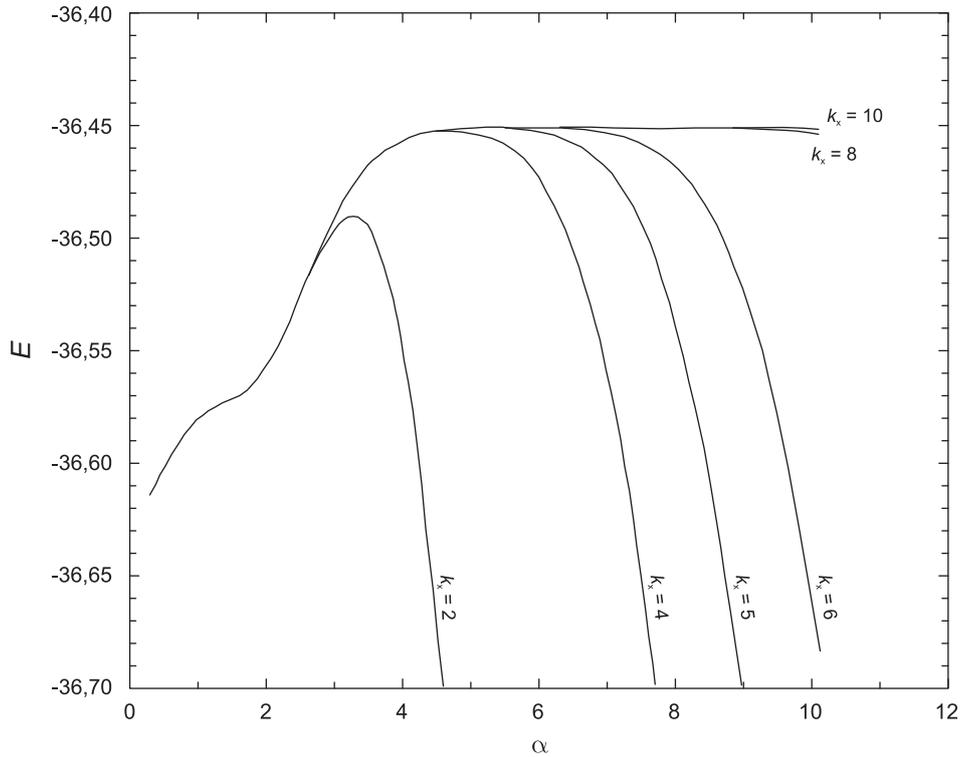


FIG. 4.6 – Première méthode pour le choix des paramètres de la sommation d’Ewald.

Dans la seconde méthode [49] κ est donné par :

$$\kappa = \left(\pi^3 N \frac{\tau_R}{\tau_F} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (4.51)$$

où N est le nombre total de particules dans la boîte de simulation, τ_R et τ_F sont des temps de calcul dont le rapport est typiquement égal à 3,6. On en déduit :

$$\alpha = \frac{\kappa}{L} \quad (4.52)$$

où L est l’arête de la boîte cubique de simulation. Le nombre k_c de vecteur \mathbf{k} à utiliser doit alors vérifier les équations :

$$\varepsilon = \frac{e^{-s^2}}{s^2} \quad (4.53)$$

$$k_c = \frac{s\alpha}{2} L \quad (4.54)$$

où ε est la précision souhaitée et s un paramètre intermédiaire.

Nous avons toujours pu choisir des paramètres de la sommation d’Ewald qui satisfassent les conditions de ces deux méthodes de détermination.

4.9.5 Prise en compte des interactions hydrodynamiques

La prise en compte des interactions hydrodynamiques nécessite :

- le calcul de la matrice de diffusion \mathbf{D} pour chaque nouvelle configuration (y compris les configurations qui seront ensuite refusées) selon les équations 4.44 à 4.48 ;
- le calcul du déterminant de cette matrice servant à la détermination de la probabilité de transition selon l'équation 4.27 ;
- le calcul de la matrice \mathbf{s} telle que $\mathbf{ss}^T = \mathbf{D}$ permettant de calculer le déplacement aléatoire \mathbf{R} selon l'équation 4.15

On a pu vérifier que ces calculs occupaient 75 % du temps de calcul des simulations.

Contrairement aux interactions électrostatiques et malgré la présence de terme en $1/r$ dans leurs expressions, les interactions hydrodynamiques ne nécessitent pas de prendre en compte les boîtes images à l'infini comme on le fait dans la sommation d'Ewald [34]. Cela vient de la vitesse de propagation des interactions hydrodynamiques. Cette propagation admet pour temps caractéristique :

$$\tau_{\text{hydro}} = \frac{\rho}{\eta \mathbf{k}^2} \quad (4.55)$$

où ρ est la masse volumique du fluide, η sa viscosité, \mathbf{k} le vecteur correspondant à \mathbf{r} dans l'espace réciproque de Fourier.

Pour un électrolyte 1-1 dans l'eau, dans une boîte de simulation d'arête $L = 7$ nm on trouve τ_{hydro} de l'ordre de la picoseconde. Avec un pas de simulation de l'ordre de 0,1 ps, on vérifie bien que les interactions hydrodynamiques ne peuvent se propager plus loin que les limites de la boîte entre deux itérations.

Reste à savoir si l'on doit utiliser la méthode du minimum-image comme avec les interactions directes à courte portée. Des essais avec et sans prise en compte du minimum-image ont été réalisés et la méthode n'a été utilisée que dans le cas où une différence sensible apparaissait.

Les paramètres d'entrée d'un programme de dynamique brownienne ne sont donc pas si nombreux, mais remarquons que la connaissance des rayons et de coefficients d'autodiffusion à dilution infinie est nécessaire pour chacun des ions.

Des outils de calcul rapides issus de la mécanique statistique nous ont permis d'ajuster ou de calculer ces rayons et ces coefficients D_0 avant de les fournir en entrée à nos programmes de simulation. Ces outils seront brièvement présentés au chapitre 6.2 (p. 98).

Chapitre 5

Calcul des coefficients osmotique et de transport

5.1 Coefficient osmotique

La pression osmotique est l'équivalent de la pression lorsqu'on compare les particules de soluté dans un solvant aux molécules d'un corps gazeux dans le vide. On l'appelle pour cette raison également *pression du gaz du soluté*.

Le coefficient osmotique est le rapport de la pression du gaz de soluté réel à la pression du gaz parfait correspondant à la même température.

Ce coefficient est donné par [37] :

$$\phi = 1 + \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (5.1)$$

L'évaluation de ce coefficient osmotique nous a servi à ajuster certains paramètres comme nous le verrons en section 9.1 (p. 149)

5.2 Autodiffusion

Le coefficient d'autodiffusion D d'une particule brownienne peut être déduit d'une simulation au niveau Smoluchowski selon deux méthodes : l'une à partir des positions des centres des particules, l'autre à partir de leurs vitesses. Cela nous a permis de vérifier la cohérence des résultats des simulations.

5.2.1 Obtention de D à partir des positions

A partir des positions, le coefficient d'autodiffusion est calculé avec la limite aux grands temps de l'écart quadratique moyen des particules par unité de temps par la relation d'Einstein :

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle}{6t} \quad (5.2)$$

où $\langle \rangle$ représente une moyenne sur toutes les particules de type i et sur un ensemble de trajectoires.

Le phénomène étant invariant par changement d'origine des temps, les expressions $\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ seront calculées en décalant l'origine des temps sur l'intervalle $[0, T - t[$ où T est la durée de la simulation. On voit que cet intervalle est d'autant plus court que t est grand ce qui réduit la qualité de la statistique aux temps longs. En pratique, nous disposons d'un programme qui calcule $\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ en fonction du temps grâce à un algorithme rendu très efficace par l'utilisation d'une transformée de Fourier rapide (d'où la nécessité d'avoir toujours un nombre de pas de temps qui soit une puissance de 2). Pour chaque simulation, au moins 5 trajectoires ont été calculées et la moyenne des déplacements quadratiques moyens a été utilisée pour déterminer le coefficient d'autodiffusion. Nous avons alors représenté $\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle$ et $\frac{\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle}{6t}$ en fonction de t . Un exemple de ces deux représentations est donné en figures 5.1 et 5.2.

On peut observer l'existence d'un plateau sur la figure 5.2 correspondant à la limite recherchée. Cette limite peut également être obtenue en calculant par une régression linéaire la pente de la droite observée sur un intervalle de temps limité en figure 5.1. On doit donc, pour chaque cas choisir le temps t_∞ auquel $\frac{\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle}{6t}$ a atteint sa limite D_i sans que les effets d'une mauvaise statistique aient eu lieu. Ce temps doit de plus largement excéder le temps de Debye. Dans l'exemple choisi, un temps de 1 200 ps convient et fournit $D_i = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

5.2.2 Obtention de D à partir des vitesses

La théorie de la réponse linéaire au niveau microscopique [37] permet d'exprimer les coefficients de transport comme des limites à $t \rightarrow \infty$ des intégrales de 0 à t des fonctions d'autocorrélation des vitesses par les formules dites de KUBO. Cette théorie de la réponse linéaire a été réutilisée dans le cas de la dynamique brownienne, l'équation de Smoluchowski y remplaçant alors l'équation de Liouville [50, 51, 52, 38].

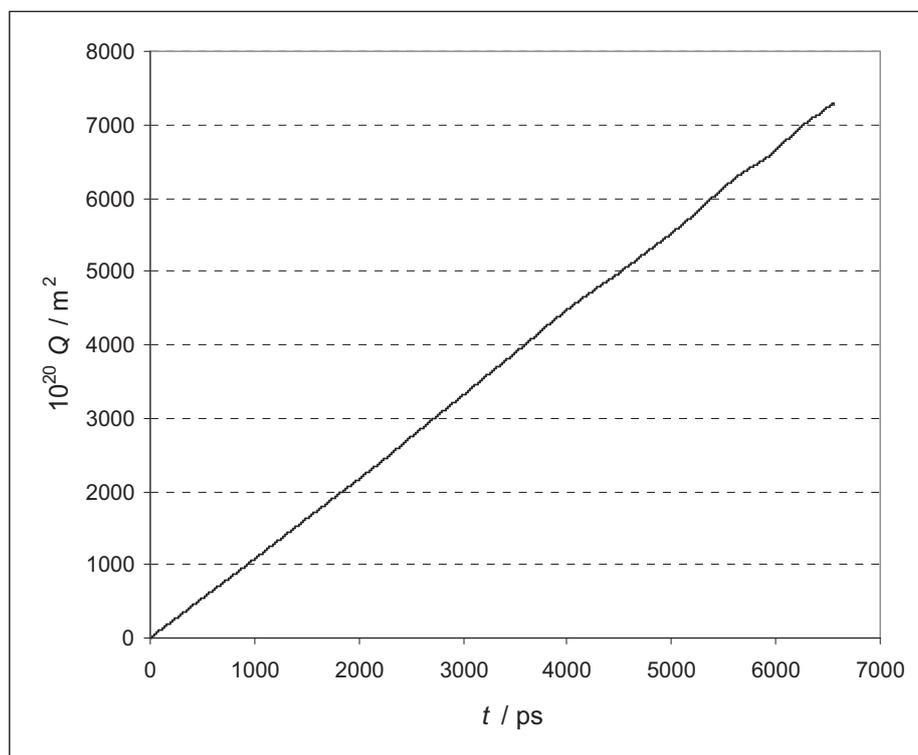


FIG. 5.1 – DB : écart quadratique moyen en fonction du temps

Le coefficient d'autodiffusion d'un ion i peut ainsi se calculer par la relation :

$$D_i = \frac{1}{3} \left(\text{tr} \langle \mathbf{D}_{ii} \rangle - \int_0^\infty \langle \mathbf{U}_i(0) \cdot \mathbf{U}_i(t) \rangle dt \right) \quad (5.3)$$

Rappelons que nous avons choisi comme expression approchée de la matrice de diffusion \mathbf{D} , le tenseur de ROTNE-PRAGER ce qui implique deux particularités :

- les termes diagonaux des sous-matrices \mathbf{D}_{ii} ont tous la valeur du coefficient de diffusion à dilution infinie de l'ion i , D_i^0 , on a donc $\text{tr}(\mathbf{D}_{ii}) = 3D_i^0$; ce qui simplifie l'équation 5.3 en :

$$D_i = D_i^0 - \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{U}_i(0) \cdot \mathbf{U}_i(t) \rangle dt \quad (5.4)$$

- la divergence de \mathbf{D} est nulle, par conséquent :

$$\forall(i, j) \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{D}_{ij} = \mathbf{0} ;$$

\mathbf{U}_i est alors donné par l'équation 4.10 (p. 58) simplifiée, soit :

$$\mathbf{U}_i = \beta \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j \quad (5.5)$$

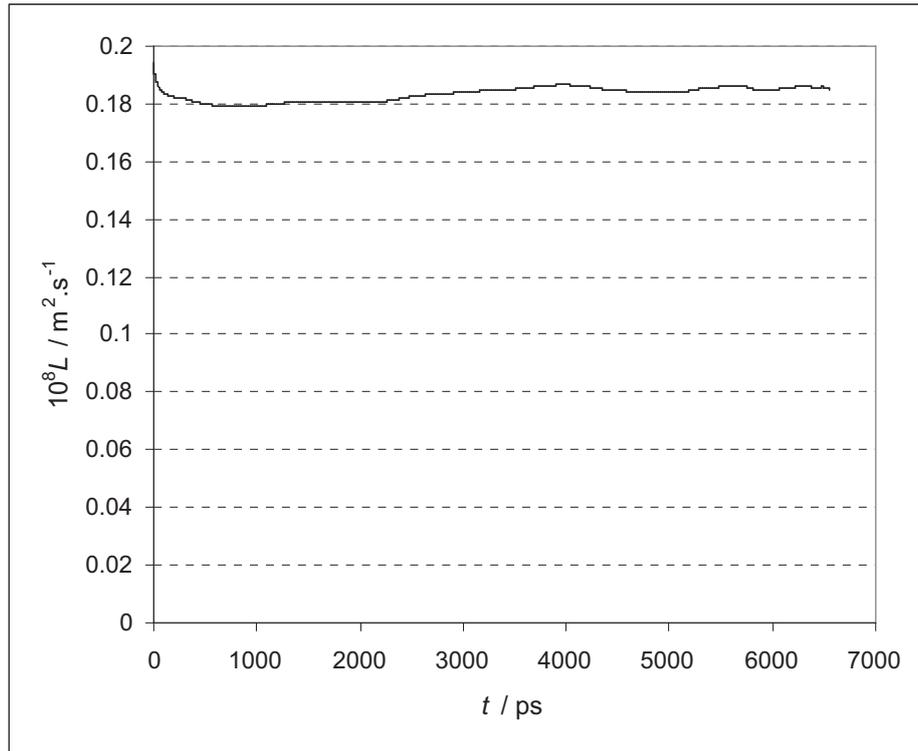


FIG. 5.2 – DB : écart quadratique moyen divisé par $6t$ en fonction de t

L'équation 5.5 nous a permis de calculer les vitesses des particules à chaque pas de temps. Un programme du groupe *nMOLDYN* [53] a calculé les fonctions d'autocorrélation de ces vitesses en fonction du temps. Comme pour les déplacements quadratiques moyens, la moyenne d'au moins 5 trajectoires a été utilisée. Un exemple de graphe obtenu est donné en figure 5.3. Il faut ensuite calculer l'intégrale de cette fonction. Cela se fait numériquement par la méthode des trapèzes. On obtient un graphe donné en figure 5.4. On observe bien une asymptote dont l'ordonnée nous fournit le terme $\int_0^\infty \langle \mathbf{U}_i(0) \cdot \mathbf{U}_i(t) \rangle dt$. Ici encore, à des temps trop longs, la statistique est mauvaise.

Les deux critères pour estimer le temps t_{lim} à partir duquel on peut évaluer la valeur de l'intégrale sont :

- $t_{\text{lim}} > t_{\text{Debye}}$;
- $\langle \mathbf{U}_i(0) \cdot \mathbf{U}_i(t) \rangle$ fluctue autour de la valeur 0.

La figure 5.5 montre un détail de la figure 5.3 où l'on voit cette limite. Ici t_{lim} peut-être estimé à environ 400 ps et $\int_0^\infty \langle \mathbf{U}_i(0) \cdot \mathbf{U}_i(t) \rangle dt$ à $1,46 \cdot 10^{-2}$.

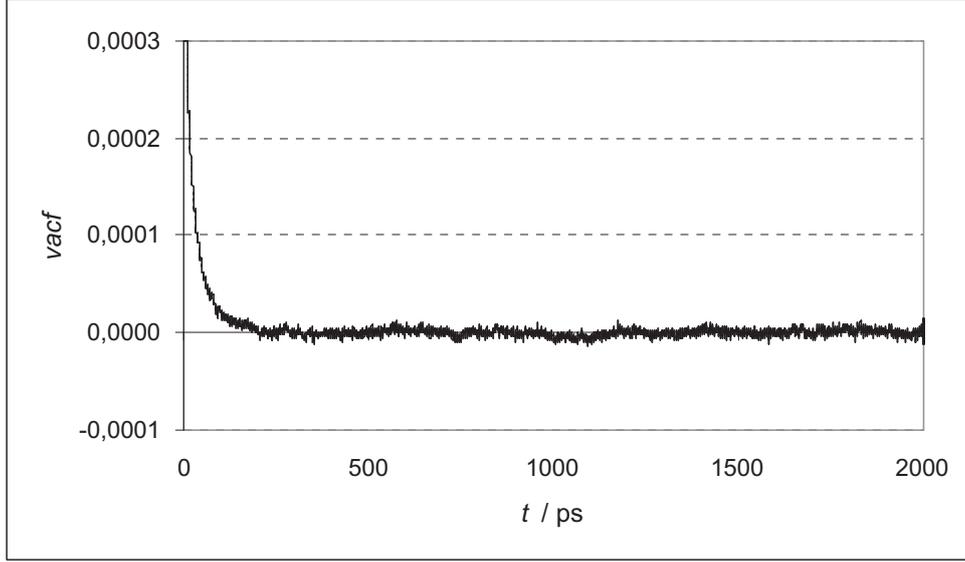


FIG. 5.3 – DB : fonction d'autocorrélation des vitesses en fonction du temps

5.3 Conductivité

Ce qui a été calculé pour un courant de particules en autodiffusion peut être appliqué à un courant de charges électriques et donner ainsi une expression de la conductivité électrolytique de la solution [38].

Il s'agit d'une expression mettant en jeu toutes les particules porteuses de charges.

Elle est calculée à partir d'une simulation de dynamique brownienne selon :

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{\beta}{V} \left(\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \text{tr}(\mathbf{D}_{ij}) \right\rangle - \int_0^{\infty} \left\langle \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{U}_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{U}_j(t) \right\rangle dt \right) \quad (5.6)$$

Il est intéressant de montrer que cette expression de la conductivité électrolytique est décomposable en 4 termes mettant en jeu des forces de différentes origines. On écrira donc :

$$\kappa = \kappa^0 + \kappa^e + \kappa^r + \kappa^{r/e} \quad (5.7)$$

où :

$$\kappa^0 = \frac{1}{3} \frac{\beta}{V} \sum_{i=1}^N q_i^2 D_i^0 \quad (5.8)$$

$$\kappa^e = \frac{1}{3} \frac{\beta}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j \text{tr}(\mathbf{D}_{ij}) \right\rangle \quad (5.9)$$

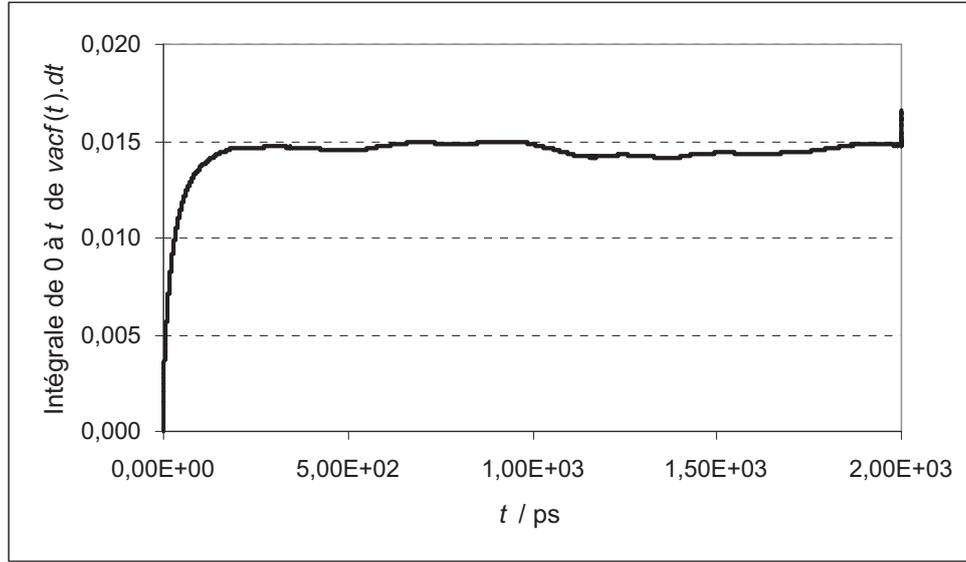


FIG. 5.4 – DB : intégrale de la fonction d'autocorrélation des vitesses

$$\kappa^r = -\frac{1}{3} \frac{\beta^3}{V} \int_0^\infty \left\langle \sum_{i=1}^N q_i D_i^0 \mathbf{F}_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N q_j D_j^0 \mathbf{F}_j(t) \right\rangle dt \quad (5.10)$$

$$\kappa^{r/e} = - \left[\frac{1}{3} \frac{\beta^3}{V} \int_0^\infty \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N q_i \mathbf{D}_{ik}(0) \cdot \mathbf{F}_k(0) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N q_j \mathbf{D}_{jl}(0) \cdot \mathbf{F}_l(0) \right) \right\rangle dt - \kappa^r \right] \quad (5.11)$$

Le sens physique que l'on peut donner à ces 4 termes est le suivant :

- κ^0 est la conductivité électrolytique *idéale*, c'est à dire sa valeur limite à dilution infinie. Elle peut se déduire aussi de la valeur de la conductivité électrolytique molaire à dilution infinie calculable à partir des conductivités ioniques molaires à dilution infinie λ_i^0 que l'on trouve dans les tables.

$$\kappa^0 = \Lambda^0 C \quad (5.12)$$

où C est la concentration de l'électrolyte.

- κ^e est un terme ne faisant intervenir que les interactions hydrodynamiques indirectes par l'intermédiaire de la matrice \mathbf{D} . Par analogie avec le vocabulaire introduit dans la théorie MSA-transport, on dira que ce terme correspond à l'effet *électrophorétique*.

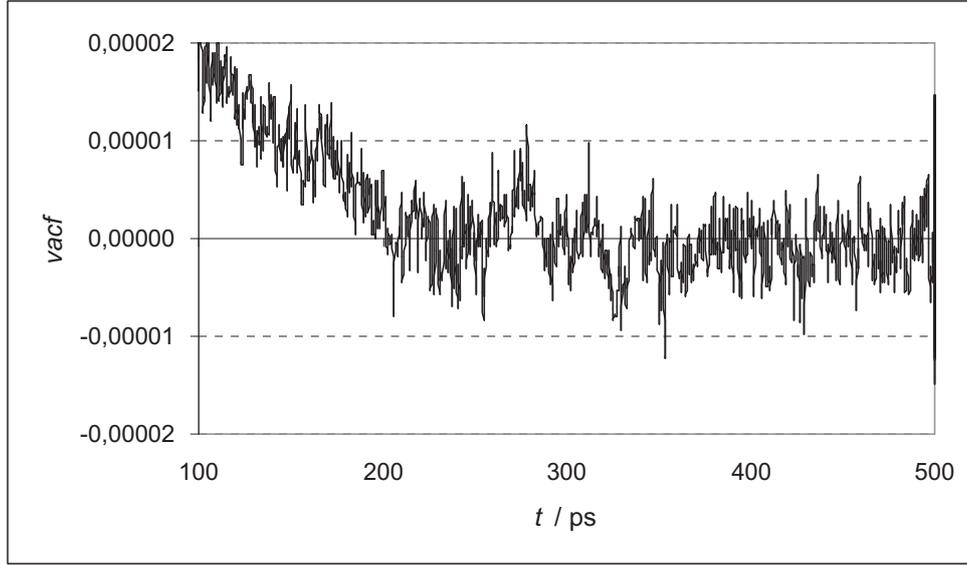


FIG. 5.5 – DB : détail de la fonction d'autocorrélation des vitesses

- κ^r donne la réponse du système par les forces d'interactions directes \mathbf{F} . Il correspond donc à un effet de *relaxation*.
- $\kappa^{r/e}$ fait intervenir à la fois les forces indirectes et directes. Il correspond donc à un couplage des effets *électrophorétiques* et de *relaxation*.

On peut déduire de cette décomposition, que lorsqu'on ne tient pas compte des interactions hydrodynamiques, la conductivité électrolytique prend la forme simplifiée :

$$\kappa = \kappa^0 + \kappa^r \quad (5.13)$$

Le programme de simulation calcule le terme $\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \text{tr}(\mathbf{D}_{ij}) \right\rangle$ qui se réduit à $\Lambda^0 C$ lorsque les interactions hydrodynamiques ne sont pas prises en compte. Comme nous l'avons déjà indiqué dans la section 5.2.2, on obtient également les valeurs des vitesses à chaque instant. C'est encore un programme du groupe *nMOLDYN* qui calcule les fonctions d'autocorrélation des courants de charges en fonction du temps. Nous avons représenté ces valeurs sur un graphe en figure 5.6 pour 5 trajectoires. On remarquera la ressemblance avec la figure 5.3 malgré un *bruit* beaucoup plus fort.

Il nous reste alors à intégrer ces fonctions pour obtenir le terme $\int_0^\infty \left\langle \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{U}_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{U}_j(t) \right\rangle dt$ qui doit être estimé comme cela a déjà été expliqué en section 5.2.2.

On a représenté ces intégrales en figure 5.7 pour 5 trajectoires (en traits fins). On

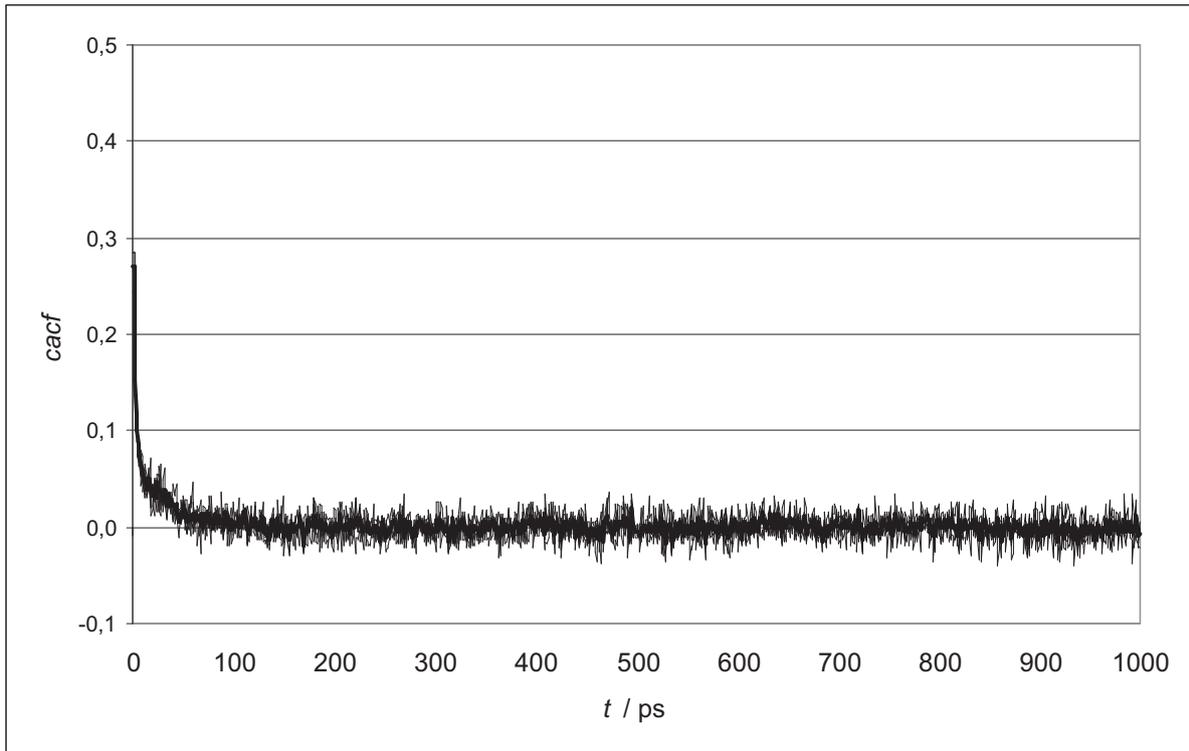


FIG. 5.6 – DB : fonction d'autocorrélation des courants en fonction du temps

remarquera la rapide détérioration des résultats aux temps longs. Il est indispensable de faire une moyenne sur plusieurs trajectoires. Là encore, 5 trajectoires au moins ont été utilisées. Des essais avec 10 et 15 trajectoires nous ont montrés que cela n'améliorait pas le résultat de manière sensible. La moyenne des intégrales a été représentée sur la figure 5.7 en trait gras.

Le petit pallier à environ 800 ps donne une valeur correcte de l'intégrale. Ce temps est largement supérieur au temps de relaxation de Debye, la fonction *cacf* de la figure 5.6 y fluctue autour de 0 et il est suffisamment faible pour qu'on puisse accorder une confiance au calcul de $\langle \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{U}_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{U}_j(t) \rangle$.

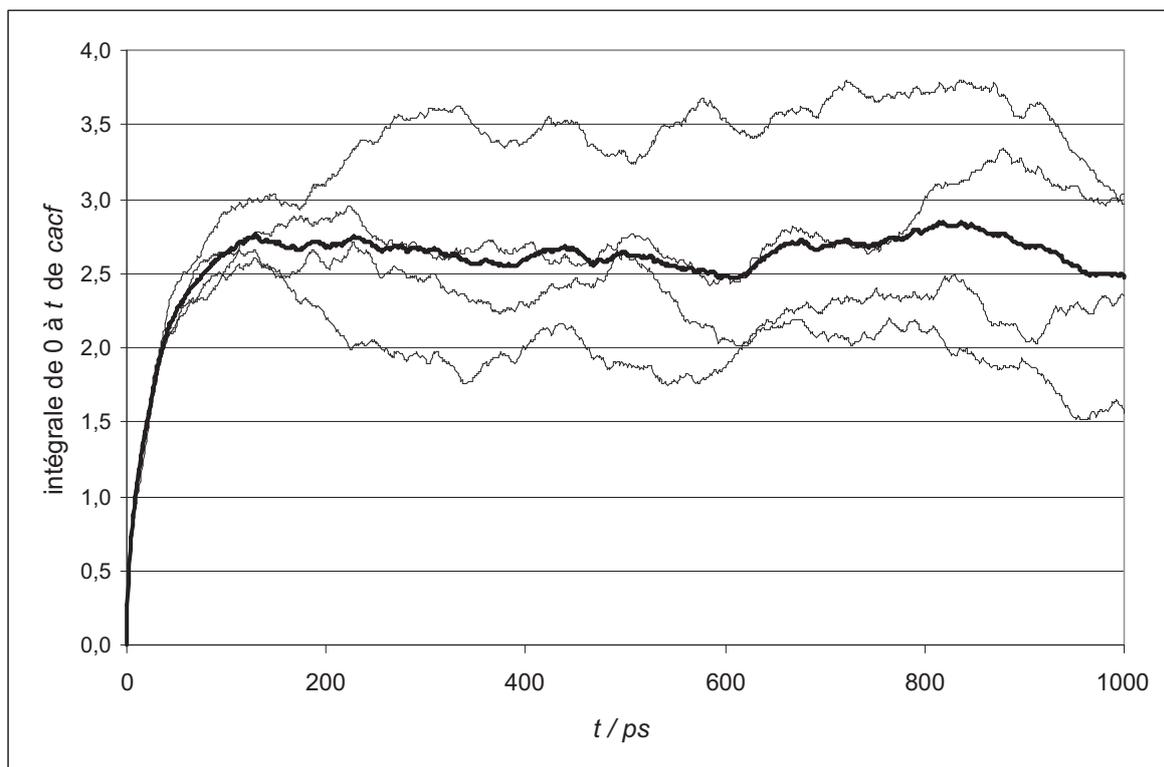


FIG. 5.7 – DB : intégrale des fonctions d'autocorrélation des courants et leur moyenne (en gras)

5.4 Diffusion mutuelle

Le calcul de la diffusion mutuelle est basé sur le formalisme de RAINERI-FRIEDMAN [54] utilisant les coefficients de diffusion distincts D_{ij}^d où i et j sont les indices des 2 types d'ion de l'électrolyte.

5.4.1 Coefficients de diffusion distincts

De la même façon qu'on a défini le coefficient d'autodiffusion par la relation 5.2, on définit les coefficients de diffusion distincts par [54] :

$$D_{ij}^d = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[(N_i + N_j) \frac{\langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)][\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \rangle}{6t} \right] \quad (5.14)$$

où i et j sont les indices de particules différentes, même lorsqu'elles sont de même type.

L'équation 5.2 relative aux positions a son équivalent en 5.3 relatives aux vitesses. De même l'équation 5.14 a l'équivalent :

$$D_{ij}^d = \frac{1}{3} \left[\text{tr} \langle (N_i + N_j) \mathbf{D}_{ij} \rangle - \int_0^\infty \langle (N_i + N_j) \mathbf{U}_i(0) \cdot \mathbf{U}_j(t) \rangle dt \right] \quad (5.15)$$

où \mathbf{D}_{ij} est une sous-matrice 3×3 de la matrice de diffusion \mathbf{D} contenant les termes correspondant aux interactions hydrodynamiques de l'ion i avec l'ion j (lignes $3i - 2$ à $3i$ et colonnes $3j - 2$ à $3j$).

Selon les expressions données pour \mathbf{D} , tenseur de ROTNE-PRAGER, dans la section 4.8, le premier terme peut s'écrire aussi :

$$\frac{1}{3} \text{tr} [(N_i + N_j) \langle \mathbf{D}_{ij} \rangle] = \frac{k_B T}{6\pi\eta} (N_i + N_j) \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (5.16)$$

où η est la viscosité du solvant et r_{ij} la distance entre deux ions i et j .

Ce terme est donc divergent et nous allons voir dans ce qui suit qu'il est nécessaire d'introduire un terme de correction du référentiel évitant la divergence des coefficients de diffusion distincts.

5.4.2 Choix d'un référentiel

Le coefficient de diffusion mutuelle est défini à partir du flux \mathbf{J} . Ce flux, pour un type de particule i , peut s'écrire :

$$\mathbf{J}_i = \rho_i \mathbf{U}_i \quad (5.17)$$

où ρ_i est la concentration numérique des particules i et \mathbf{U}_i est leur vitesse. Le flux, comme la vitesse, dépend donc du référentiel choisi.

Le phénomène de diffusion a lieu lorsque les différents constituants d'un mélange n'ont pas de mouvement d'ensemble. Cela signifie, en théorie, que le flux de masse total est nul en tout point du système. En pratique, le volume étant conservé au cours des expériences, c'est le flux volumique total qui est nul en tout point [55].

Nous noterons les grandeurs dépendant du référentiel avec l'indice supérieur V dans le référentiel lié au volume de la solution. On écrira alors :

$$\sum_{i=0}^n V_i \mathbf{J}_i^V = \mathbf{0} \quad (5.18)$$

où i correspond au type des particules ($i = 0$ pour les particules de solvant) et V_i est le volume partiel des particules i .

Dans le cas d'une solution d'un électrolyte, que l'on notera «sel», on écrira plus simplement :

$$V_{\text{sel}} \mathbf{J}_{\text{sel}}^{\text{V}} + V_{\text{solvant}} \mathbf{J}_{\text{solvant}}^{\text{V}} = \mathbf{0} \quad (5.19)$$

En revanche, le calcul de dynamique brownienne ne se fait pas dans le référentiel lié au volume. Nous montrerons au paragraphe suivant que les simulations calculent un coefficient de diffusion mutuelle dans le référentiel lié au solvant. Nous noterons les grandeurs dépendant du référentiel avec l'indice supérieur S dans le référentiel lié au solvant.

Dans ce référentiel on a :

$$\mathbf{J}_{\text{solvant}}^{\text{S}} = \mathbf{0} \quad (5.20)$$

Il sera donc nécessaire d'effectuer un changement de référentiel pour comparer les coefficients de diffusion mutuelle obtenus expérimentalement et par la dynamique brownienne.

Le référentiel lié au solvant et celui lié au volume sont en translation l'un par rapport à l'autre :

$$\mathbf{J}_i^{\text{V}} = \mathbf{J}_i^{\text{S}} + \rho_i \mathbf{u}_{\text{S} \rightarrow \text{V}} \quad (5.21)$$

$\mathbf{u}_{\text{S} \rightarrow \text{V}}$ correspond à la translation du référentiel lié au volume dans le référentiel lié au solvant. Avec l'équation 5.19, il vient :

$$\mathbf{u}_{\text{S} \rightarrow \text{V}} = -V_{\text{sel}} \mathbf{J}_{\text{sel}}^{\text{S}} \quad (5.22)$$

Il vient donc :

$$\mathbf{J}_{\text{sel}}^{\text{V}} = (1 - \rho_{\text{sel}} V_{\text{sel}}) \mathbf{J}_{\text{sel}}^{\text{S}} \quad (5.23)$$

Puisque $1 - \rho_{\text{sel}} V_{\text{sel}}$ est en fait la fraction volumique du solvant notée ϕ on aura :

$$D_{\text{m}}^{\text{V}} = \phi D_{\text{m}}^{\text{S}} \quad (5.24)$$

5.4.3 Calcul des coefficients de diffusion distincts par dynamique brownienne

Montrons maintenant qu'il est possible de calculer les coefficients de diffusion distincts par dynamique brownienne dans le référentiel lié au solvant à condition d'apporter une correction à l'expression 5.15.

Dans le référentiel lié au solvant, la vitesse moyenne des particules de solvant dans tout l'espace est nulle. On peut exprimer cette vitesse moyenne en séparant les vitesses des particules à l'intérieur de la boîte de simulation de celles qui sont à l'extérieur :

$$\langle \mathbf{U}_0^S \rangle = \frac{1}{V_{\text{in}}} \int_{\text{in}} \mathbf{U}_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{V_{\text{out}}} \int_{\text{out}} \mathbf{U}_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (5.25)$$

où $\mathbf{U}_0(\mathbf{r})$ est la vitesse du solvant à la position \mathbf{r} , V_{in} représente le volume de la boîte de simulation et V_{out} le volume extérieur. Le second terme de cette somme n'est pas négligeable. Le référentiel lié à la boîte de simulation n'est donc pas le référentiel du solvant. Pour cette raison, les flux calculés dans la boîte de simulation par la relation 5.26 ne le sont pas réellement dans le référentiel du solvant.

Exprimons le flux des particules i dans le référentiel de la boîte de simulation, puis dans le référentiel du solvant (après correction, donc). La méthode de RAINERI et FRIEDMAN [54] utilisée en dynamique brownienne a été adaptée à la dynamique brownienne [56]. Dans la théorie de la réponse linéaire au niveau Smoluchowski, le flux des particules i quand une force extérieure \mathbf{F}_j^0 est appliquée à toutes les particules j est :

$$\mathbf{J}_i = \frac{1}{3k_{\text{B}}TV} \left\langle \sum_i^{N_i} \sum_j^{N_j} \left(\text{tr} \mathbf{D}_{ij} - \int_0^\infty \frac{D_i^0 D_j^0}{(k_{\text{B}}T)^2} \mathbf{F}_i(0) \mathbf{F}_j(t) dt \right) \right\rangle \mathbf{F}_j^0 \quad (5.26)$$

où \mathbf{F}_i est la force intérieure subie par la particule i .

Pour que ce flux soit calculé dans le référentiel du solvant, il faut retrancher aux vitesses, la vitesse moyenne du solvant à l'extérieur de la boîte de simulation. Soit :

$$\mathbf{J}_i^S = \mathbf{J}_i - \frac{C_i}{V} \int_{\text{out}} \mathbf{U}_0(\mathbf{r}) \quad (5.27)$$

En exprimant $\mathbf{U}_0(\mathbf{r})$ à l'aide du tenseur des forces hydrodynamiques, FRIEDMAN *et al.* ont montré [54] que :

$$\mathbf{J}_i^S = \left(\delta_{ij} \frac{C_i}{k_{\text{B}}T} D_i + \frac{C_i C_j}{k_{\text{B}}(C_i + C_j)} D_{ij}^d \right) \mathbf{F}_j^0 \quad (5.28)$$

En comparant les équations 5.27 et 5.28, il est possible d'obtenir les formules générales des coefficients d'autodiffusion et des coefficients de diffusion distincts.

On montre alors que la relation 5.3 de calcul du coefficient d'autodiffusion n'est pas modifiée par cette expression de \mathbf{J}_i^S . L'autodiffusion ne dépend pas, en effet, du référentiel. Par contre les coefficients de diffusion distincts se calculent maintenant selon l'équation :

$$D_{ij}^d = \frac{1}{3} \left[(N_i + N_j) \left\langle \text{tr} \mathbf{D}_{ij} - \frac{k_{\text{B}}T\mathcal{J}}{6\pi\eta L} \right\rangle - \int_0^\infty (N_i + N_j) \frac{D_i^0 D_j^0}{(k_{\text{B}}T)^2} \langle \mathbf{F}_i(0) \cdot \mathbf{F}_j(t) \rangle dt \right] \quad (5.29)$$

où \mathcal{J} est la constante définie par :

$$\mathcal{J} = \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} (u^2 + v^2 + w^2)^{-\frac{1}{2}} du dv dw \quad (5.30)$$

Nous avons calculé cette constante numériquement avec un grand nombre de chiffres significatifs car elle intervient ensuite dans des calculs de différences de nombres voisins.

$$\mathcal{J} = 2,380\,077\,364 \quad (5.31)$$

Puisque nous utilisons le tenseur de ROTNE-PRAGER, on montre que :

$$(N_i + N_j) \left\langle \text{tr} \mathbf{D}_{ij} - \frac{k_B T \mathcal{J}}{6\pi\eta L} \right\rangle = \frac{k_B T}{6\pi\eta} (N_i + N_j) \left\langle \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\mathcal{J}}{L} \right\rangle \quad (5.32)$$

soit :

$$(N_i + N_j) \left\langle \text{tr} \mathbf{D}_{ij} - \frac{k_B T \mathcal{J}}{6\pi\eta L} \right\rangle = \frac{2k_B T}{3\eta} (C_i + C_j) \int_0^\infty r h_{ij}(r) dr \quad (5.33)$$

où $h_{ij} = g_{ij} - 1$, g_{ij} étant la fonction de distribution radiale définie plus loin au chapitre 6.1.1, p. 96.

On constate que la correction apportée à l'équation 5.15 revient en fait à remplacer la fonction $g_{ij}(r)$ par $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ de sorte que l'intégrale soit maintenant convergente.

5.4.4 Calcul du coefficient de diffusion mutuelle à partir des coefficients de diffusion distincts

Les coefficients d'Onsager, L_{ij} [57], s'expriment en fonction des coefficients d'auto-diffusion, D_i^s et des coefficients de diffusion distincts D_{ij}^d , selon [58] :

$$L_{ij} = \delta_{ij} \frac{C_i}{k_B} D_i^s + \frac{C_i C_j}{k_B (C_i + C_j)} D_{ij}^d \quad (5.34)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et C_i est la concentration numérique de l'ion i . Le coefficient de diffusion mutuelle est donné alors par [57] :

$$D_m^s = \frac{Q_1 D_2^* + Q_2 D_1^*}{Q_1 + Q_2} \quad (5.35)$$

avec

$$Q_i = Z_i (Z_1 L_{i1} + Z_2 L_{i2}) \quad (5.36)$$

et

$$D_i^* = \frac{k_B}{C_i} \left(L_{i1} \frac{\partial P}{\partial C_1} + L_{i2} \frac{\partial P}{\partial C_2} \right) \quad (5.37)$$

où Z_i est la charge relative à e de l'ion i et P la pression osmotique de la solution.

Comme les coefficients de diffusion distincts sont calculés dans le référentiel du solvant, on obtient un coefficient de diffusion mutuelle dans ce référentiel. Pour le comparer au coefficient de diffusion mutuelle obtenu expérimentalement on calculera :

$$D_m^V = \phi D_m^S \quad (5.38)$$

Il est également possible, avec les coefficients d'Onsager, de calculer la conductivité selon :

$$\kappa = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \frac{Z_i Z_j e^2}{T} L_{ij} \quad (5.39)$$

On retrouve alors l'équation 5.6 (p. 81). La conductivité ne dépend pas du choix du référentiel.

5.5 Réalisation pratique des calculs

Un calcul complet de coefficients de transport par dynamique brownienne se fait en 3 étapes :

1. simulation ;
2. calcul des déplacements quadratiques moyens et des fonctions de corrélation diverses ;
3. exploitation des résultats pour le calcul des coefficients de transports.

5.5.1 Les programmes de simulation de dynamique brownienne.

Les simulations de dynamique brownienne ont été réalisées à l'aide de deux programmes écrits en FORTRAN et mis au point par M. JARDAT en 1999 [34]. L'un de ces programmes calcule les trajectoires sans prendre en compte les interactions hydrodynamiques, l'autre fait ce calcul en tenant compte des interactions hydrodynamiques. L'algorithme de ces programmes est celui de la figure 4.2 p. 64.

Ce programme nécessite en entrée :

- les propriétés du solvant (permittivité diélectrique relative et viscosité) et la température ;
- l'arête de la boîte cubique de simulation, le rayon de coupure, les paramètres d'Ewald ;
- le nombre de chacun des types de particules ;
- la charge et le rayon des particules ainsi que leur coefficient d'autodiffusion à dilution infinie ;
- le pas de temps séparant deux itérations, celui séparant deux enregistrements de trajectoire (on donne en fait le nombre n tel qu'une trajectoire toutes les n trajectoires soit enregistrée) ;
- le nombre total d'itérations à réaliser.

Ce programme fournit en sortie quelques données d'équilibre comme l'énergie coulombienne, l'énergie totale, le coefficient osmotique et enregistre des trajectoires dans l'espace des phases sur le disque de l'ordinateur.

Nous avons repris ce programme et en avons modifié le code pour qu'il soit à la fois moins gourmand en mémoire vive et – surtout – un peu plus rapide. Malgré ces petites améliorations, le calcul d'une trajectoire dans l'espace des phases avec prise en compte des interactions hydrodynamiques dépasse généralement la dizaine d'heures. Les

sessions complètes de calcul, au cours desquelles un même système était simulé à plusieurs concentrations, avec 5 calculs de trajectoire pour chaque concentration, nécessitait 3 à 4 semaines de calcul.

Nous avons également ajouté à ce programme le calcul du terme $\left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle$ nécessaire à la détermination du coefficient de diffusion mutuelle.

5.5.2 Le calcul des déplacements quadratiques moyens et des fonctions de corrélation

En utilisant les fichiers de trajectoires et de vitesses créés par le programme de simulation, l'ensemble de programmes nMOLDYN [53] permet de calculer :

- les déplacements quadratiques moyens en fonction du temps (programme *msdisp*) ;
- les fonctions d'autocorrélation des vitesses (*vacf*) ;
- les fonctions d'autocorrélation des courants de charge (*cacf*).

Nous avons écrit un programme nommé *mcvp* qui calcule par une méthode analogue à celle du programme *vacf* les fonctions de corrélations croisées des vitesses. Il fournit donc la fonction :

$$f(t) = \langle (N_i + N_j) \mathbf{U}_i(0) \mathbf{U}_j(t) \rangle_{i,j,t} \quad (5.40)$$

nécessaire aux calculs des coefficients de diffusion mutuelle.

5.5.3 Exploitation des résultats par le programme *ExploSmart*

Les données fournies par les programmes étaient auparavant exploitées quasi-manuellement. Ce travail était long et fastidieux et nous aurait gênés dans une exploitation massive des simulation de dynamique brownienne. Nous avons donc développé un programme écrit en DELPHI 4 ¹ pour l'environnement WINDOWS ² qui automatise cette exploitation. Nous l'avons baptisé *ExploSmart* (figure 5.8)

ExploSmart lit les fichiers créés par le programme de simulation et par les programmes du groupe nMOLDYN (augmenté de *mcvp*) sur une machine distante. Il affiche graphiquement les données de ces fichiers et laisse l'utilisateur pointer les régions sur lesquelles *ExploSmart* va calculer une pente par régression linéaire, ou une moyenne pour en déduire la hauteur d'un plateau (voir les figures des pages 79 à 85).

En sortie, *ExploSmart* fournit :

¹® Borland

²® Microsoft

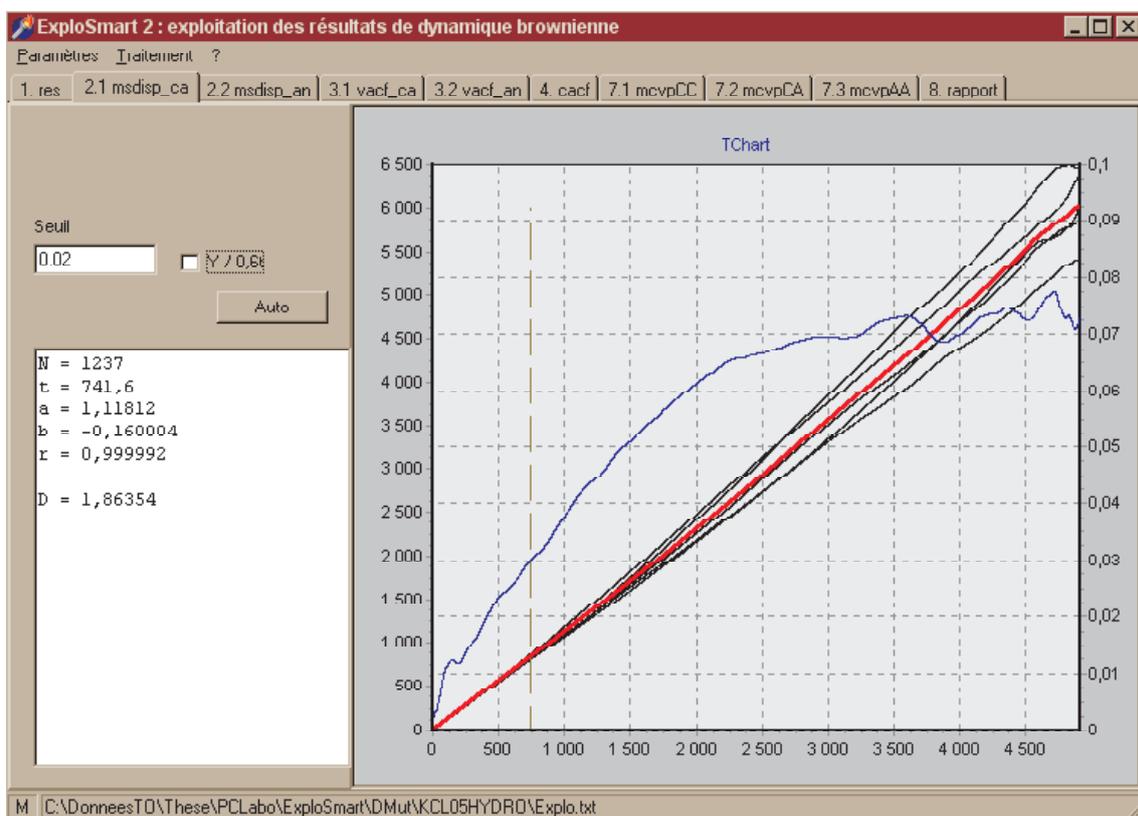


FIG. 5.8 – Le programme *ExploSmart* et sa page permettant de calculer un coefficient d’auto-diffusion à partir des déplacements quadratiques moyens.

- les coefficients de pression osmotique,
- les coefficients d’autodiffusion de chaque ion par les déplacements quadratiques moyens,
- les coefficients d’autodiffusion de chaque ion par les autocorrélations des vitesses,
- la conductivité par l’autocorrélation des courants,
- les coefficients de diffusion distincts, D_{ij}^d ,
- les coefficients d’Onsager, L_{ij} ,
- la conductivité déduite des coefficients d’Onsager,
- le coefficient de diffusion mutuelle dans le référentiel du solvant.

CHAPITRE 5. CALCUL DES COEFFICIENTS OSMOTIQUE ET DE TRANSPORT

Chapitre 6

Approche théorique des propriétés d'équilibre et de transport dans les électrolytes

Les théories permettant de calculer les propriétés d'équilibre et de transport dans les électrolytes s'appuient sur la résolution des équations intégrales de la mécanique statistique. Nous avons employé les résultats de ces théories pour répondre à deux besoins.

Premièrement, ces outils fournissent un moyen rapide de calcul. Bien que faisant en général plus d'approximations que ne le fait la simulation de dynamique brownienne, ils fournissent, dans les cas simples, des résultats comparables.

Cela nous a permis d'ajuster les paramètres utilisés par les programmes de simulation en comparant les résultats obtenus par des calculs théoriques avec l'expérience. Nous avons ainsi ajusté des rayons de particules en comparant des coefficients d'autodiffusion mesurés et calculés à des concentrations différentes.

Deuxièmement, nous avons utilisé des résultats de la théorie MSA-transport pour les comparer à nos résultats expérimentaux et à ceux que nous avons calculés par simulation de dynamique brownienne.

Nous allons présenter deux méthodes issues de ces théories :

- la méthode MSA-transport qui fournit des expressions analytiques des coefficients de transport ;
- la méthode HNC qui permet de calculer numériquement des propriétés d'équilibre.

6.1 Equations intégrales de la mécanique statistique

6.1.1 La fonction de distribution radiale $g(r)$

Dans le cas d'un fluide homogène et isotrope on définit la *fonction de distribution radiale* par [59] :

$$g(r) = \frac{V^2}{Z_N} \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (6.1)$$

où r est la distance entre 2 particules aux positions \mathbf{r} et \mathbf{r}' ($r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$), V est le volume du système, $\beta = 1/k_B T$, k_B étant la constante de Boltzmann, \mathbf{r} est le vecteur-position d'une particule, $V_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ est l'énergie potentielle d'interaction des N particules aux positions $(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$. Z_N est appelée *intégrale de configuration* et vaut :

$$Z_N = \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (6.2)$$

On peut en déduire – ce qui en précise la signification physique – le nombre moyen de particules se trouvant à une distance comprise entre r et $r + dr$ de n'importe quelle particule :

$$dn(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (6.3)$$

La fonction de distribution radiale renseigne sur l'ordre à courte distance du liquide :

- $g(r) = 0$ si $r < r_{\min}$ traduit simplement le fait que 2 particules ne peuvent se superposer. r_{\min} correspond à une limite de la distance d'approche des particules (la somme de leurs rayons si elles sont assimilées à des sphères dures).
- $g(r) \rightarrow 1$ quand $r \rightarrow \infty$ provient de l'absence d'interactions lorsque les particules sont éloignées.

Si le système est constitué de particules de N_T différents types on définit $\frac{N_T(N_T+1)}{2}$ fonctions de distribution radiale. Une par couple (i, j) où i et j appartiennent à l'ensemble $\{1, \dots, N_T\}$.

$$g_{ij}(r) = \frac{V^2}{Z_N} \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^{(i)}, \mathbf{r}^{(j)}, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (6.4)$$

où $r = |\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{r}^{(j)}|$, $\mathbf{r}^{(i)}$ étant la position d'une particule de type i et $\mathbf{r}^{(j)}$ étant la position d'une particule de type j .

6.1.2 L'équation d'Ornstein et Zernike

On définit une fonction de *corrélation de paires totale* de 2 particules de types i et j par :

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 \quad (6.5)$$

L'équation d'ORSTEIN ET ZERNIKE (OZ) a été introduite par ces deux auteurs en 1914 [37]. Il s'agit d'une équation exacte entre les fonctions de corrélation de paires totale et directe. Elle s'écrit, toujours dans le cas d'un système isotrope :

$$h_{ij}(r_{12}) = c_{ij}(r_{12}) + \sum_k \frac{N_k}{V} \int c_{ik}(r_{13}) h_{kj}(r_{32}) d\mathbf{r}_3 \quad (6.6)$$

où N_k est le nombre de particules de type k et $c_{ik}(r)$ est la fonction de corrélation de paire *directe* entre les particules de types i et j . $\sum_k \frac{N_k}{V} \int c_{ik}(r_{13}) h_{kj}(r_{32}) d\mathbf{r}_3$ correspond aux corrélations entre les particules de types i et j par l'intermédiaire de toutes les autres particules de type k .

On dispose donc des deux équations 6.5 et 6.6 reliant les trois fonctions g_{ij} , h_{ij} et c_{ij} . Il nous faut une troisième équation pour résoudre notre système et calculer les fonctions g_{ij} , h_{ij} et c_{ij} connaissant le potentiel d'interaction. Cette troisième équation est appelée *relation de fermeture*.

Dans les deux sections suivantes, nous allons présenter les deux relations de fermeture approchées que nous avons utilisées, l'équation d'hyperchaîne (HNC) et l'équation d'approximation sphérique moyenne (MSA).

La mécanique statistique permet de déduire des fonctions g_{ij} , h_{ij} et c_{ij} les propriétés d'équilibre des solutions.

Avec les approximations faites dans le cadre de l'équation MSA, une théorie permettant de calculer également les propriétés de transport appelée *théorie MSA-transport* a été élaborée [60, 61].

6.1.3 L'équation HNC

L'équation HNC (HyperNetted Chain) relie les trois fonctions g_{ij} , h_{ij} et c_{ij} avec le potentiel d'interaction de paires V_{ij} selon :

$$g_{ij}(r) = \exp(-\beta V_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)) \quad (6.7)$$

Pour résoudre le système des trois équations :

- on choisit une fonction g_{ij} de départ ;
- on calcule h_{ij} par l'équation 6.5 ;
- on résout l'équation d'Orstein et Zernike 6.6 dans l'espace de Fourier ;
- on calcule g_{ij} grâce à l'équation HNC 6.7 ;
- on réitère ces opérations jusqu'à convergence.

Il s'agit donc d'une résolution numérique. Elle est réalisable en quelques secondes sur un ordinateur de bureau.

6.1.4 L'équation MSA

Dans l'approximation sphérique (Mean Spherical Approximation) on pose [62] :

$$\begin{cases} g_{ij}(r) = 0 & \text{si } r < a_{ij} \\ c_{ij}(r) = -\beta V_{ij}(r) & \text{si } r \geq a_{ij} \end{cases} \quad (6.8)$$

où a_{ij} est une distance de moindre approche. Au delà de cette distance, on admet que les fonctions de corrélation directe sont proportionnelles au potentiel d'interaction de paires V_{ij} .

Le potentiel $V_{ij}(r)$ est en fait le potentiel coulombien, puisque les interactions à courte portée sont réduites à celles de sphères dures par l'hypothèse $g_{ij}(r) = 0$ si $r < a_{ij}$.

$$V_{ij}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{r} \quad (6.9)$$

La simplicité de cette approximation permet de résoudre analytiquement le système d'équation intégrales 6.5, 6.6 et 6.8.

6.2 Modélisation des coefficients de transports par la théorie MSA-transport

Les coefficients de transports dans le cadre d'approximation sphérique moyenne sont obtenus grâce à la théorie de la réponse linéaire. Les premiers travaux dans ce domaine sont dûs à ONSAGER (1927) [63].

Les calculs sont fondés sur l'hypothèse que le comportement des ions en solution est régi par deux effets :

- l'effet *de relaxation* : lorsqu'un ion est déplacé, le potentiel électrostatique de cet ion et de ses voisins est modifié des forces nouvelles apparaissent. L'effet de relaxation est un effet électrosatique ;
- l'effet *électrophorétique* : sous l'action d'un champ électrique, la vitesse des ions peut être modifiée, ces ions baignant dans un fluide, ils interagissent alors avec les autres ions, par les forces hydrodynamiques entre ce fluide – le solvant – et les particules du soluté ;

Le calcul d'ONSAGER est fondé sur l'équation de continuité à deux particules et l'utilisation des fonctions de distribution de l'équilibre de DEBYE et HÜCKEL :

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{ij} + \nabla_1 \cdot \mathbf{v}_{ij} f_{ij} + \nabla_2 \cdot \mathbf{v}_{ji} f_{ji} = 0 \quad (6.10)$$

où \mathbf{v}_{ij} est la vitesse de l'ion de type j au voisinage de l'ion de type i . f_{ij} est la densité à deux particules qui vérifie :

$$f_{ij} = \rho_i \rho_j g_{ij} \quad (6.11)$$

où $\rho_i = N_i/V$ est la densité numérique des particules de type i .

Dans le cas d'un régime stationnaire on peut simplifier l'équation 6.10 sous la forme :

$$\nabla_1 \cdot \mathbf{v}_{ij} f_{ij} + \nabla_2 \cdot \mathbf{v}_{ji} f_{ji} = 0 \quad (6.12)$$

On suppose ensuite qu'une force extérieure faible \mathbf{k} est appliquée au système. Cette force dérive d'un potentiel chimique dans le cas de la diffusion, et d'un potentiel électrostatique, dans le cas de la conductivité.

La réponse du système à cette force est donnée — dans le cadre d'une théorie de la réponse linéaire — par l'expression des fonctions de corrélation totale :

$$h_{ij}(\mathbf{r}, t) = h_{ij}^0(r) + h_{ij}^1(\mathbf{r}, t) \quad (6.13)$$

$h_{ij}^0(r)$ est la fonction de corrélation totale en absence de force extérieure (à l'équilibre), $h_{ij}^1(\mathbf{r}, t)$ est une perturbation de la fonction de corrélation totale au premier ordre. On peut alors écrire l'équation de continuité 6.10 sous la forme d'une équation différentielle non homogène :

$$(\Delta - \kappa_r^2)h(r) = F(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (6.14)$$

où Δ est l'opérateur laplacien, κ_r est une fonction des coefficients de diffusion à dilution infinie. $F(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ est une force *d'entraînement* généralisée dont l'expression dépend du phénomène de transport considéré.

Les coefficients de transport s'obtiennent ensuite en comparant la réponse $h_{ij}^1(\mathbf{r}, t)$ à la force appliquée \mathbf{k} .

6.2.1 Calcul des coefficients d'autodiffusion

O. BERNARD *et al.* [61] ont donné une expression du coefficient d'autodiffusion d'un ion de faible concentration qu'on appellera *traceur*, dans un électrolyte de concentration nettement plus grande qu'on appellera *électrolyte support*.

Cette expression analytique nous permettra de déterminer un coefficient d'autodiffusion à dilution infinie en comparant les valeurs expérimentales obtenues par voltammétrie aux valeurs calculées par la théorie MSA-transport.

Le coefficient d'autodiffusion de l'ion traceur se calcule selon [61] :

$$D_i = D_i^0 \left(1 + \frac{\delta k_i^{\text{rel}}}{k_i} \right) \quad (6.15)$$

où seul l'effet de relaxation est pris en compte. On a :

$$\frac{\delta k_i^{\text{rel}}}{k_i} = \frac{q_i D_i^0}{3\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \sum_j \frac{\rho_j q_j}{D_i^0 + D_j^0} \frac{\sinh(\kappa_{d,i} a_{ij})}{\kappa_{d,i} a_{ij}} \int_{a_{ij}}^{\infty} h_{ji}^0(r) e^{-\kappa_{d,i} r} r dr \quad (6.16)$$

où

$$\kappa_{d,i}^2 = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \sum_j \frac{\rho_j q_j S_j^0}{D_i^0 + D_j^0} \quad (6.17)$$

6.2.2 Calcul de la conductivité

Pour la conductivité, les deux effets, de relaxation et électrophorétiques apparaissent.

L'expression de la conductivité électrolytique molaire κ , pour un système à trois ions est donnée par S. DURAND-VIDAL *et al.* [64] sous la forme :

$$\kappa = \frac{\beta}{V} \sum_{i=1}^3 N_i D_i^0 q_i^2 \left(1 + \frac{\delta v_i^{\text{hyd}}}{v_i^0} \right) \left(1 + \frac{\delta v_i^{\text{rel}}}{v_i^0} \right) \quad (6.18)$$

où :

- V est le volume du système ;
- N_i est le nombre d'ions de type i ;
- v_i^0 est la vitesse qu'aurait l'ion de type i à dilution infinie ;
- δv_i^{hyd} est la projection sur \mathbf{E} – champ électrique extérieur appliqué au système – de la perturbation de la vitesse de la particule de type i , due à l'effet électrophorétique ;
- \mathbf{k}_i est la force extérieure appliquée à l'ion de type i , $\mathbf{k}_i = q_i \mathbf{E}$;
- δk_i^{rel} est la projection sur \mathbf{E} de la force de relaxation subie par la particule de type i .

Les expressions de δv_i^{hyd} et de δv_i^{rel} sont assez complexes. Elles sont données dans [64]. Nous avons utilisé le programme du même auteur légèrement modifié pour faire nos calculs de conductivité à trois corps.

6.2.3 Calcul du coefficient de diffusion mutuelle

J.F. DUFRÊCHE et O. BERNARD, dans notre laboratoire, ont donné des expressions analytiques pour le calcul de la diffusion mutuelle dans le référentiel du solvant. Le détail de la méthode ainsi que les expressions analytiques obtenues sont donnés dans leur article [57]. Ces expressions font apparaître deux contributions : une contribution électrostatique et une contribution *sphères dures*.

Comme nous l'avons vu précédemment, il faut ensuite changer de référentiel pour comparer les résultats du calcul à ceux de l'expérience.

$$D_m^V = \phi D_m^S \quad (6.19)$$

Leurs calculs fournissent également les coefficients osmotiques qui nous serviront à ajuster les rayons des ions lorsqu'on passe d'un potentiel sphères dures à un potentiel en $1/r^{12}$. Cela sera vu au chapitre 9.

Nous avons pu également calculé les valeurs des compressibilités

$$\frac{\partial \beta P}{\partial C_i}$$

qui sont nécessaires au calcul de D_m dans les simulations de dynamique brownienne (voir équation 5.37, p. 89).

*CHAPITRE 6. APPROCHE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS D'ÉQUILIBRE ET
DE TRANSPORT DANS LES ÉLECTROLYTES*

Troisième partie
Systèmes étudiés

Comme nous l'avons déjà remarqué, la dynamique brownienne a été testée avec succès sur des systèmes simples pour le calcul des coefficients d'autodiffusion et de la conductivité électrique.

Nous avons souhaité étendre ce travail dans deux directions :

- calculer ces mêmes coefficients de transport, dans le cas d'électrolytes plus complexes,
- calculer un troisième coefficient de transport, le coefficient de diffusion mutuelle.

Nous avons donc choisi trois systèmes :

- le tungstosilicate de sodium seul ou avec sel ajouté,
- les chlorures de cryptate de potassium et de cryptate de baryum,
- le chlorure de potassium.

L'ion tungstosilicate, quasisphérique, rigide et de grande taille est un bon exemple de particule brownienne, avec les ions sodium il fournit un cas d'électrolyte à la fois dissymétrique en charge et en taille. On peut rendre le système plus complexe en lui ajoutant un sel. Nous avons choisi le sulfate de sodium et le chlorure de sodium, obtenant ainsi des électrolytes à trois ions.

Les cryptates de potassium ou de baryum nous ont permis de tester la dynamique brownienne sur une particule moins chargée, mais surtout moins rigide que l'ion tungstosilicate.

Enfin, le chlorure de potassium est un électrolyte 1-1 symétrique en taille parmi les plus simples. La diffusion mutuelle de cet électrolyte a déjà été étudiée expérimentalement et des valeurs sont disponibles. Elles nous ont servis à tester le calcul de ce troisième coefficient de transport par dynamique brownienne.



Chapitre 7

L'ion tungstosilicate

7.1 Présentation

L'ion tungstosilicate de formule $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ appartient à la famille des polyoxométallates ou hétéropolyanions. Ces ions contiennent toujours des atomes d'oxygène, parfois des atomes d'hydrogène et 2 autres éléments dans un état d'oxydation élevé. Pour l'ion tungstosilicate il s'agit du tungstène au degré +VI et du silicium au degré +IV.

Le premier composé de cette famille a été découvert en 1826 et depuis de nombreux articles ont été publiés décrivant leur structure, leur réactivité et leurs applications [65]. Leurs propriétés de transport n'ont pas été beaucoup étudiées.

Ces ions lourds, quasi-sphériques, de grande taille et rigides peuvent facilement être considérés comme des particules browniennes.

Pour réaliser des simulations de dynamique brownienne il nous faut la valeur du coefficient d'autodiffusion à dilution infinie (D_0) de tous les ions. Nous verrons comment des expériences de voltammétrie combinées à des calculs MSA-transport, nous ont permis d'évaluer ce coefficient pour l'ion tungstosilicate.

Les mesures et les calculs de conductivité électrique nous ont permis de vérifier le bon accord des résultats de dynamique brownienne avec les résultats expérimentaux dans le cas du tungstosilicate de sodium et de voir l'effet du sel ajouté sur cet accord.

7.1.1 Structure de l'ion tungstosilicate

La structure de l'ion tungstosilicate est une structure de KEGGIN donnée en figure 7.1 [66]. Le centre est occupé par l'atome de silicium. Cet atome est lié à 4 atomes d'oxygène occupant les sommets d'un tétraèdre centré sur le silicium. Les atomes de tungstène sont

aux centres d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Ces octaèdres sont répartis en 4 groupes de 3 comme le montre la figure 7.2.

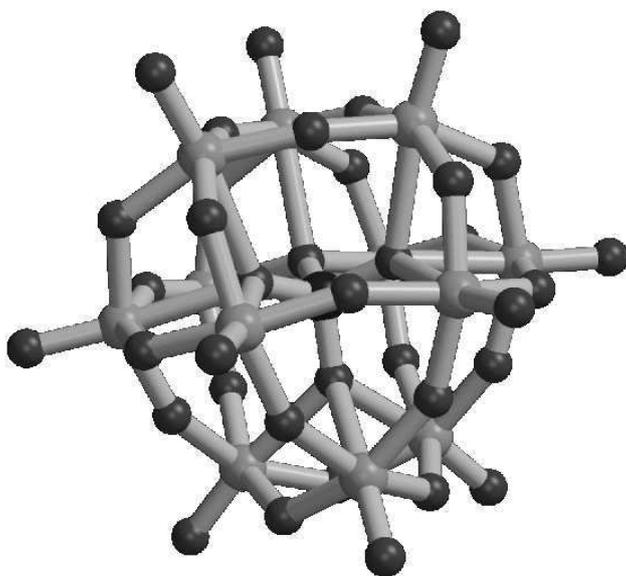


FIG. 7.1 – Structure de Keggin de l'ion tungstosilicate $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$

7.1.2 Propriétés chimiques

Stabilité

Les ions tungstosilicate sont stables en solution aqueuse de pH inférieur à 4. En milieu moins acide ils se décomposent en donnant des ions dans lesquels le nombre d'atomes de tungstène par atome de silicium diminue. On finit par obtenir les anions silicate et tungstate [67].

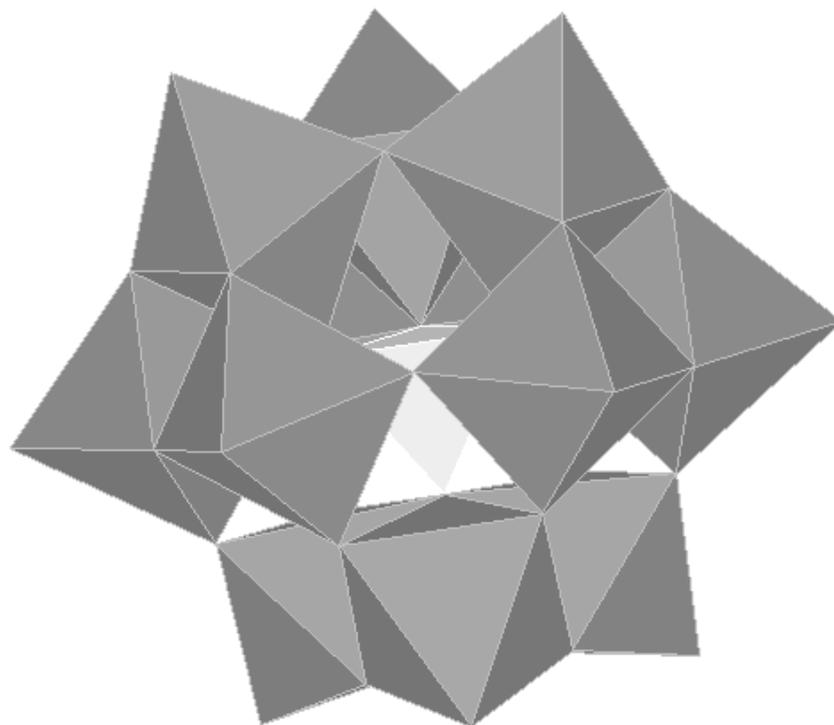


FIG. 7.2 – Structure de Keggin de l'ion tungstosilicate : tétraèdre SiO_4 et octaèdres WO_6

Propriétés oxydantes

Les anions tungstosilicate peuvent être réduits en faisant passer un certain nombre d'atome de tungstène du degré VI au degré V.

En polarographie sur goutte de mercure on peut observer 3 vagues à 1, 1, puis 2 électrons [66, 67].

En voltammétrie à signaux de potentiel carrés dans de l'acide perchlorique, sur électrode de carbone vitreux nous avons observé une réduction mettant en jeu 2 électrons [6, 68]. La largeur à mi-hauteur nous a permis de dire que cette réduction était réversible. Les détails expérimentaux sont donnés en section 7.2.

7.1.3 Détermination de la masse molaire de cristaux d'acide tungstosilicique

Notre source d'ions tungstosilicate a été de l'acide tungstosilicique hydraté de formule $H_4SiW_{12}O_{40}(H_2O)_n$ commercialisé sous forme de cristaux par *Aldrich*.

Une connaissance précise de la masse molaire des cristaux d'acide tungstosilicique est nécessaire pour la détermination des concentrations de nos solutions. Cette masse molaire n'était pas précisée par le fabricant. Le composé étant réputé hygroscopique, il a été conservé dans un flacon hermétiquement bouché et placé dans une atmosphère rendue anhydre par la présence d'un dessiccateur (chlorure de calcium anhydre). Un composé très hygroscopique est difficile à peser en atmosphère ordinaire car, s'hydratant au cours de la pesée, sa masse augmente. Cela n'a jamais été observé avec nos cristaux d'acide tungstosilicique.

Trois méthodes ont été utilisées pour déterminer la masse molaire de nos cristaux. Une moyenne des résultats obtenus sera utilisée comme valeur définitive de cette masse molaire.

Les pesées ont été réalisées sur une balance monoplateau *Mettler Toledo AG245* à 0,1 mg près pour des masses dépassant toujours les 500 mg. L'eau désionisée a été obtenue par passage sur résines échangeuses d'ions et traitement aux rayons ultraviolets. Sa résistivité était toujours supérieure à 18 M Ω .cm.

Dosages pH-métriques

L'acide tungstosilicique est un tétraacide fort mais l'anion tungstosilicate n'est stable que pour $pH < 4,5$. Un dosage acido-basique par l'hydroxyde de sodium est cependant réalisable. Une masse $m = 2,000$ g d'acide tungstosilicique est dissoute dans de l'eau désionisée pour un volume final $V = 25,0$ cm³. Le dosage a été réalisé par un titrimètre automatique sur un prélèvement de volume $v = \frac{V}{10} = 2,50$ cm³ par une solution d'hydroxyde de sodium *Normadose* de concentration $c_b = 0,100$ mol.dm⁻³. La courbe obtenue est présentée en figure 7.3.

On constate bien le comportement anormal de ce tétraacide fort en milieu de pH supérieur à 7. Il est probable que pour les valeurs de pH comprises entre 4,5 et 7, la réaction responsable de l'instabilité de l'hétéropolyanion a été plus lente que la réaction de neutralisation de l'acide fort. On peut ainsi déterminer le point d'équivalence

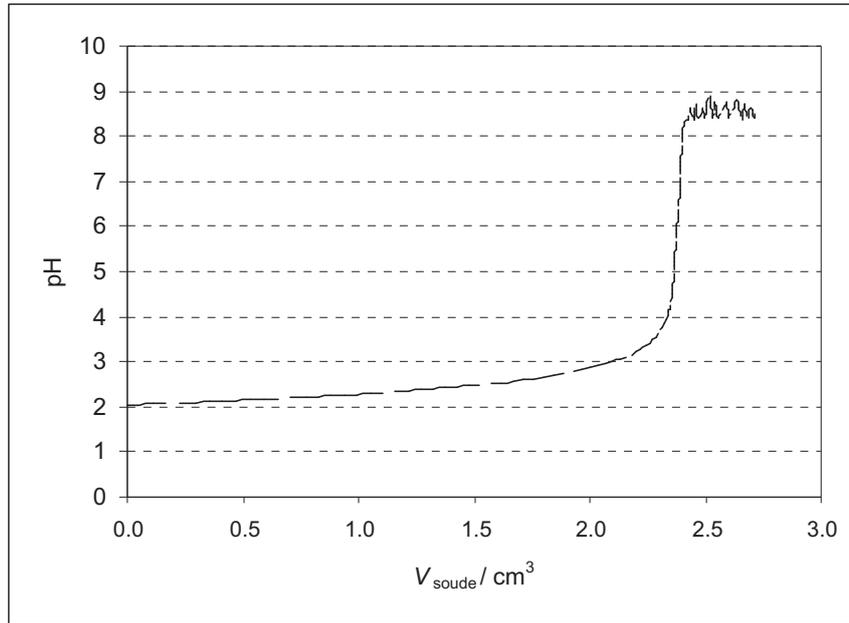


FIG. 7.3 – Dosage pHmétrique de l'acide tungstosilicique

suffisamment précisément et en déduire la masse molaire de l'acide tungstosilicique M_A .

$$M_A = \frac{4 \frac{m}{10}}{c_b V_b^{\text{éq}}} \quad (7.1)$$

Cette masse molaire conduit ensuite au nombre moyen de molécules d'eau par molécule d'acide tungstosilicique selon :

$$M_A / \text{g.mol}^{-1} = 2878 + 18,01 \cdot n \quad (7.2)$$

On a obtenu les résultats donnés dans le tableau 7.1 pour chacun des dosages réalisés.

TAB. 7.1 – Masse molaire de l'acide tungstosilicique obtenue par pHmétrie

n°	1	2	3	4	5	6
date	09/12/99	16/12/99	28/01/00	21/06/00	21/06/00	26/06/00
$M_A / \text{g.mol}^{-1}$	3347	3396	3358	3333	3200	3300
n	26	29	27	25	18	23

Cela nous a conduit à une masse molaire moyenne $M_A^{pH\text{-métrique}} = 3322 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec un écart-type de 2 % de cette valeur, et un degré d'hydratation moyen $n = 24,9$.

Gravimétrie

Il est intéressant de confronter le résultat de ces dosages à une autre méthode : la gravimétrie. Cette méthode consiste à former un précipité à partir d'acide tungstosilicique en faisant réagir ce dernier avec un composé organique : la cinchonine ($C_{19}H_{22}N_2O$, figure 7.4). Ce précipité est ensuite séché, puis calciné de sorte qu'il ne reste plus que de l'oxyde de silicium SiO_2 et 12 fois plus d'oxyde de tungstène WO_3 . La pesée de ce résidu permet de remonter à la quantité de matière présente dans la solution initiale.

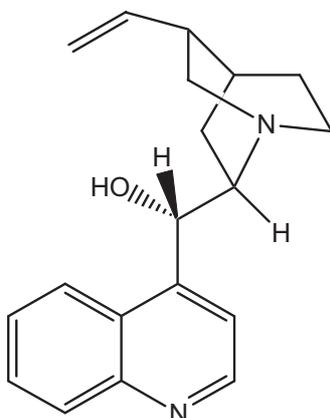


FIG. 7.4 – La cinchonine

On a pesé $m_0 = 500,6 \text{ mg}$ d'acide tungstosilicique hydraté que l'on a dissous dans $5,0 \text{ cm}^3$ d'eau. Après les opérations décrites ci-dessus, on obtient un résidu de masse $m_r = 436 \text{ mg}$. La masse molaire de l'acide s'écrit :

$$M_A = \frac{m_0}{m_r} M_r \quad (7.3)$$

où M_r est la masse molaire du résidu $SiO_2 + 12 WO_3$, $M_r = 2842,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Soit $M_A^{\text{gravimétrie}} = 3263 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $n = 21,4$.

Résultats

Les résultats des deux méthodes sont représentés graphiquement sur la figure 7.5. Les mesures n° 1 à 6 correspondent aux dosages pH -métriques alors que le point n° 7

correspond à la gravimétrie. L'échelle volontairement choisie de 0 à 3 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ montre des écarts relatifs assez faibles entre les différentes valeurs.

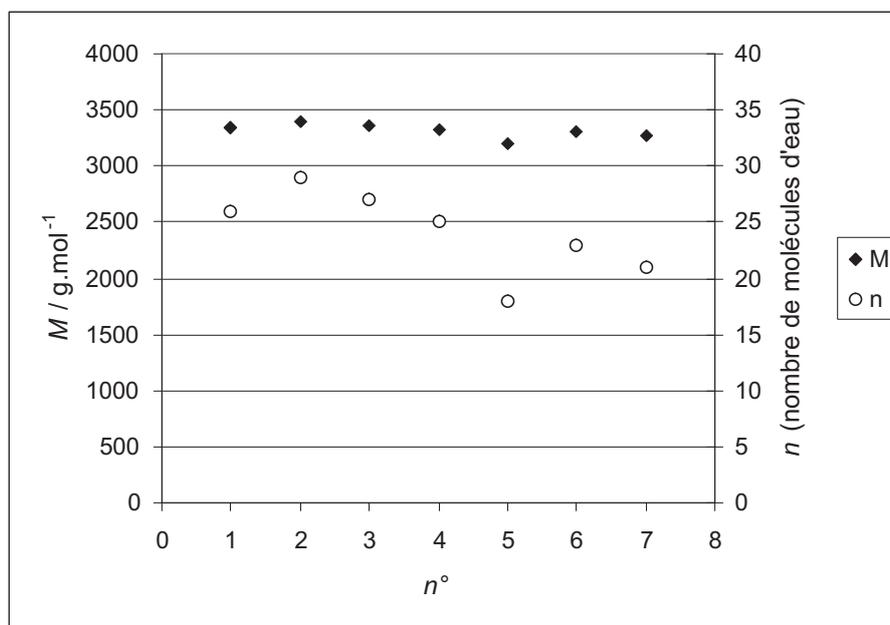


FIG. 7.5 – Masse molaire et degré d'hydratation de l'acide tungstosilicique par différents dosages

La valeur retenue pour la masse molaire de nos cristaux a été la moyenne des deux valeurs obtenues, d'une part en faisant la moyenne des 6 valeurs données par la $p\text{H}$ -métrie, d'autre part par gravimétrie :

$$M_A = 3293 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Le degré d'hydratation $n = 23$ est une valeur répertoriée pour notre composé.

Dessiccation

Une masse connue d'acide hydraté $m_0 = 3,6004 \text{ g}$ a été placée dans une étuve à 60°C pendant 1 semaine et pesée à nouveau. La masse m obtenue permet de calculer le degré d'hydratation n selon :

$$n = \frac{(m_0 - m) M_{\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}}}{m M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7.4)$$

On a trouvé $m = 3,1353$ g, soit $n = 23,7$ ce qui est en accord avec les valeurs précédentes, la dessication à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ semble déshydrater totalement nos cristaux d'acide tungstosilicique. L'expérience a été répétée deux fois et a fourni des résultats très voisins ($n = 23,6$ et $n = 23,7$).

7.2 Mesure de coefficient d'autodiffusion par SWV

Le but de ces mesures, rappelons-le, est d'obtenir le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie D_0 des ions tungstosilicate en solution aqueuse, qui est un paramètre indispensable aux simulations de dynamique brownienne. Les calculs MSA-transport mis au point par O. BERNARD *et al.* [61] permettent de calculer le coefficient d'autodiffusion d'un ion de faible concentration c (dit *traceur*) dans un électrolyte support de concentration C (grande devant c) en fonction de cette concentration C . La voltammétrie à signaux carrés de potentiel est un moyen d'obtenir expérimentalement ce coefficient d'autodiffusion pour l'ion tungstosilicate dans un électrolyte support de concentration beaucoup plus grande. Nous avons choisi l'acide perchlorique comme électrolyte support car l'ion tungstosilicate y subit une réduction réversible à 2 électrons sur électrode de carbone vitreux. Le calcul MSA-transport se fait avec une valeur de D_0 en entrée, il nous a donc été possible d'ajuster la valeur de D_0 fournie au programme de calcul de D par la théorie MSA-transport de manière à ce que les résultats fournis par le calcul soient le plus proche possible des résultats expérimentaux. Il s'agit en fait d'une extrapolation des résultats $D = f(C)$ à $C = 0$ par l'équation MSA-transport. La valeur de D_0 alors obtenue sera utilisée pour les simulations de dynamique brownienne.

7.2.1 Préparation des solutions et mesures

Nous avons préparé une solution mère mélange d'acide tungstosilicique à la concentration $C_{\text{keg}}^0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ et d'acide perchlorique à la concentration $C_{\text{perchlo}}^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Cette solution-mère a servi à fabriquer 9 solutions dont les concentrations en acide perchlorique variaient de 0,01 à 0,8 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Chaque solution a été placée dans une cellule de voltammétrie thermostatée à 25,0 °C. Avant les mesures les solutions étaient débarrassées de l'oxygène dissous par barbotage d'un courant d'argon.

Toutes nos expériences ont été réalisées avec un potentiostat modèle PAR 283 piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel M270. Le potentiostat est relié à un dispositif à 3 électrodes (fig. 1.1 p. 25) constitué par :

- une contre électrode en platine ;
- une électrode de référence Ag/AgCl/NaCl sat. ;
- une électrode de travail EG&G PARC modèle 616.

L'électrode de travail était constituée d'un cylindre de carbone vitreux enchassé dans

un bloc de polyéthylène et ne présentant que l'une de ses faces circulaires. Le diamètre donné par le constructeur était $d = 4,0$ mm. L'électrode a été polie avant chaque mesure à l'aide d'un tampon *Buehler microcloth* imprégné d'une solution colloïdale de diamant *Buehler* garantissant des stries de moins de $0,1 \mu\text{m}$. Après ce traitement, l'électrode était abondamment rincée à l'eau désionisée. Pour que l'effet de ces stries soit négligeable il faut qu'une couche de diffusion se forme avec une épaisseur supérieure à leur profondeur maximale. L'épaisseur de cette couche de diffusion est donnée par :

$$e = \sqrt{\pi D \Delta t} \quad (7.5)$$

Avec $\Delta t = 40$ ms l'épaisseur vaut $e = 8 \mu\text{m}$ ce qui est très largement supérieur à la profondeur des stries. Le polissage garantit en outre un excellent état de propreté de la surface de l'électrode.

Les paramètres de la voltamétrie à signaux carrés de potentiel introduits en section 1.1 utilisés ici sont donnés dans le tableau 7.2.

TAB. 7.2 – Paramètres de la voltammétrie SWV de l'ion tungstosilicate

$\Delta E_s/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$	$\Delta t/\text{ms}$
-2	-50	40

Cinq courbes ont été enregistrées pour chacune des solutions. D'autres intervalles de temps Δt ont été essayés afin de vérifier la cohérence des résultats obtenus.

Nous avons écrit un programme¹ permettant de superposer la courbe expérimentale $\Delta I_p = f(E_p)$ à la courbe théorique obtenue avec la relation 1.1, p. 24. On peut y ajuster 5 paramètres pour faire coïncider les deux courbes. On obtient alors les valeurs du courant de pic ΔI_p et de la largeur à mi-hauteur $L_{1/2}$ (voir figure 1.3 p. 27).

Les valeurs de largeur à mi-hauteur étaient toujours proches de la valeur attendue de 98 mV, ce qui est un critère de réversibilité du processus à l'électrode.

Les valeurs de ΔI_p ont été utilisées pour calculer le coefficient d'autodiffusion D selon l'équation 1.11 p. 27. En utilisant les paramètres du tableau 7.2 et avec une surface d'électrode $S = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$, on peut donner l'expression numérique :

$$D = 0,2772 \frac{\Delta I_p}{C^* S^2} \quad (7.6)$$

¹avec Delphi 4 (® Borland)

7.3. OBTENTION DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION À DILUTION INFINIE

où D est en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ΔI_p en A et C^* en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 7.3.

TAB. 7.3 – Coefficients d'autodiffusion des ions tungstosilicate obtenus par SWV

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,112	0,122	0,142	0,100	0,200
$C^*/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$5,04 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$4,54 \cdot 10^{-10}$	$4,48 \cdot 10^{-10}$	$4,53 \cdot 10^{-10}$	$4,27 \cdot 10^{-10}$	$4,34 \cdot 10^{-10}$
$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,300	0,400	0,600	0,800	1,00
$C^*/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$5,04 \cdot 10^{-3}$
$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$4,57 \cdot 10^{-10}$	$4,55 \cdot 10^{-10}$	$4,60 \cdot 10^{-10}$	$4,66 \cdot 10^{-10}$	$4,67 \cdot 10^{-10}$

7.3 Obtention du coefficient d'autodiffusion à dilution infinie

Nous avons vu en section 6.2 (p. 98) que la théorie MSA-transport permet d'obtenir des expressions analytiques des coefficients de transport dans le cas de solutions contenant 2 ou 3 ions. En particulier, nous disposons d'une expression analytique du coefficient d'autodiffusion d'un ion *traceur* dans un électrolyte support [61]. Pour calculer ce coefficient on fournit en entrée à un programme utilisant l'expression fournie par O. BERNARD [61] :

- le rayon de chaque ion,
- le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de chaque ion,
- la concentration de l'électrolyte support,
- la température,
- la permittivité diélectrique relative du solvant,
- la viscosité du solvant.

Le programme fournit en sortie le coefficient d'autodiffusion de l'ion traceur (c'est à dire celui dont la concentration est faible devant celle de l'électrolyte support). Un autre programme nous a permis d'ajuster la valeur du coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de l'ion tungstosilicate. On lui a fourni en entrée :

- les points expérimentaux d'abscisse C , concentration de l'électrolyte support – ici l'acide perchlorique – et d'ordonnée D , le coefficient d'autodiffusion de l'ion

- tungstosilicate dans l'acide perchlorique ;
- la fonction permettant de calculer D en fonction de C et de D_0 (le programme décrit précédemment, donc ;
- l'intervalle de concentration à prendre en compte ;
- la valeur de départ du paramètre D_0 .

Le programme procède par itérations successives et minimise l'écart entre la courbe calculée et les points expérimentaux en modifiant la valeur du paramètre D_0 . Il fournit en sortie la valeur finale de ce paramètre.

Les autres paramètres utilisés sont donnés dans le tableau 7.4. Les coefficients d'autodiffusion à dilution infinie des deux autres ions ont été déduits de leur conductivité électrolytique ionique λ_i^0 selon :

$$D_{0,i} = \frac{k_B T \lambda_i^0}{N_A Z_i e} \quad (7.7)$$

TAB. 7.4 – Paramètres utilisées pour les calculs MSA du coefficient d'autodiffusion de l'ion tungstosilicate

	H ⁺	ClO ₄ ⁻	SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻
$D_0/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$9,309 \cdot 10^{-9}$	$1,792 \cdot 10^{-9}$	–
r/nm	0,138	0,240	0.545

La figure 7.6 représente les valeurs expérimentales trouvées pour le coefficient d'autodiffusion D de l'ion tungstosilicate en fonction de la racine de la concentration de l'électrolyte support, l'acide perchlorique, ainsi que la courbe obtenue par les calculs MSA-transport après ajustement de D_0 .

La valeur ajustée du coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de l'ion tungstosilicate SiW₁₂O₄₀⁴⁻ est finalement :

$$D_0(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}) = (0,51 \pm 0,02) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (7.8)$$

Notons que la valeur obtenue par la loi de Stokes :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (7.9)$$

donne la valeur $D_0 = 0,47 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est assez proche de notre valeur expérimentale.

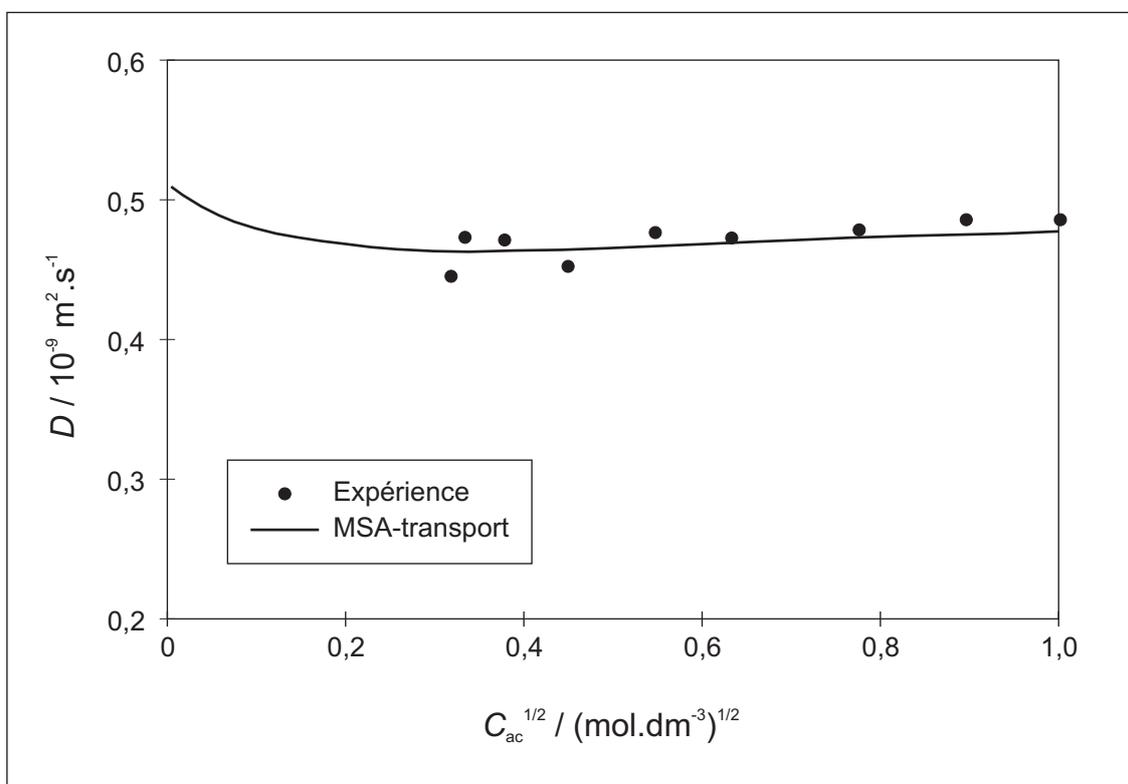


FIG. 7.6 – Autodiffusion de l’ion tungstosilicate : valeurs expérimentales et valeurs calculées après ajustement de D_0

Ces valeurs voisines du coefficient d’autodiffusion à dilution infinie obtenues expérimentalement et selon la loi de Stokes, nous confirment que l’ion tungstosilicate est un bon modèle de particule brownienne.

7.4 Mesure des conductivités

Après avoir montré que l’ion tungstosilicate était un bon modèle de particules brownienne, nous avons souhaité tester la dynamique brownienne en comparant les conductivités électriques obtenues expérimentalement et par simulation, pour l’électrolyte « tungstosilicate de sodium ».

Pour rendre ensuite, le système plus complexe nous avons ajouté un sel de sodium. le sulfate de sodium ou le chlorure de sodium, de sorte que nous avons alors un électrolyte à 3 ions.

7.4.1 Préparation des solutions

Les mesures de conductivité ont été faites sur différents ensembles de solutions. Dans un même ensemble on a fait varier la concentration totale des ions sodium, sulfate et tungstosilicate, sans en modifier les proportions relatives.

Le premier ensemble (n° 1) était constitué de solutions d'acide tungstosilicique $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Le second ensemble (n° 2) était constitué de solutions de tungstosilicate de sodium $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

Les ensembles n° 3, n° 4 et n° 5 étaient constitués de solutions mélanges de tungstosilicate de sodium et de sulfate de sodium. On peut donner une formule unique pour la composition des ensembles n° 2 à n° 5 : $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$ où n prend les valeurs 0, 1, 2 et 3 respectivement pour les ensembles n° 2, 3, 4 et 5.

Les ions tungstosilicate proviennent d'une solution d'acide tungstosilicique de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ obtenue en dissolvant 16,37 g d'acide tungstosilicique dans de l'eau désionisée pour faire un volume final de $50,0 \text{ cm}^3$.

Les ions sulfate proviennent d'une solution d'acide sulfurique de concentration $C_2 = 0,500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Normadose.

Les ions sodium proviennent d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_3 = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Normadose.

Pour chaque ensemble de solutions on a mélangé un volume V_1 de solution d'acide tungstosilicique avec un volume $V_2 = \frac{n \cdot V_1}{5}$ d'acide sulfurique. On a ensuite ajouté la solution de soude en contrôlant le pH et en s'arrêtant à un pH environ égal à 3. Le volume a enfin été porté à 100 cm^3 . Cette solution a ensuite été diluée par différents facteurs.

7.4.2 Mesures

Conductimètre

On a utilisé une cellule conductimétrique INFORLAB CHIMIE 9510/65 aux électrodes de platine platiné montée sur un pont WAYNE-KERR modèle PCA 6425.

La conductance G a été mesurée aux quatre fréquences $f/\text{kHz} \in \{1, 2, 5, 10\}$ et extrapolée à fréquence infinie selon la méthode indiquée en section 3 p. 45.

La constante de cellule a été déterminée selon la méthode de LIND, ZWOLENIK et FUOSS [69] [70] en utilisant une solution de chlorure de potassium dont la conductivité à 25°C était $\kappa_{\text{etalon}} = 12,880 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La solution était placée dans une cellule thermostatée à $25,0 \pm 0,05$ °C.

On a obtenu la constante de cellule $k = 0,9192 \text{ cm}^{-1}$.

pH-mètre

Le pH-mètre était du type TACUSSEL MINI 80. On a utilisé une électrode de verre combinée INFORLAB CHIMIE 9.049. L'étalonnage a été réalisé à partir de 2 solutions-étalons pH = 4,00 et pH = 7,00.

7.4.3 Résultats

Opérations sur les valeurs mesurées

Notre souhait était d'obtenir une conductivité électrolytique molaire Λ pour chacune des solutions :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \quad (7.10)$$

où C est la concentration de l'électrolyte dont la formule est $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ pour les solutions de l'ensemble n° 1 et $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$ pour les solutions des ensembles n° 2 à 5. Dans tous les cas on a donc :

$$C = [\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}] \quad (7.11)$$

Dans le cas des solutions des ensembles n° 2 à 5, le pH a du être maintenu inférieur à 4,5 pour assurer la stabilité de l'ion tungstosilicate. Seule la conductivité de l'électrolyte $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$ nous intéresse cependant. On peut écrire :

$$\kappa_{\text{mes}} = \sum_{i=1}^4 \lambda_i C_i \quad (7.12)$$

où λ_i est la conductivité ionique molaire d'un ion i et C_i sa concentration.

Si les ions H^+ ($i = 4$) ont une concentration négligeable devant les concentrations des autres ions, on peut écrire :

$$\lambda(\text{H}^+).C(\text{H}^+) = \lambda^0(\text{H}^+)C^0 10^{-\text{pH}} \quad (7.13)$$

où $C^0 = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$ est la concentration de référence. Soit :

$$\kappa_{\text{mes}} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i C_i + \lambda_0(\text{H}^+)C^0 10^{-\text{pH}} \quad (7.14)$$

On pourra donc retrancher des valeurs mesurées la quantité $\lambda_0(\text{H}^+)C^010^{-\text{pH}}$ après avoir vérifié qu'elle est bien négligeable devant κ_{mes} . Soit :

$$\kappa = \kappa_{\text{mes}} - \lambda_0(\text{H}^+)C^010^{-\text{pH}} \quad (7.15)$$

avec $\lambda_0(\text{H}^+) = 349,8 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

On calculera l'écart relatif :

$$\delta = \frac{\kappa_{\text{mes}} - \kappa}{\kappa} \quad (7.16)$$

qui fut, pour la plupart de nos mesures, inférieur à 1 %.

Tableaux de résultats

Les résultats sont données dans les tableaux 7.5 à 7.9. Dans ces 5 tableaux :

- les concentrations sont données en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
- les conductivités (κ) sont données en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$;
- les conductivités molaires (Λ) sont données en $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les concentrations sont déduites des volumes de solution utilisés. On énumère ci-dessous les conditions expérimentales des 5 séries de mesures :

1. ensemble de solutions n° 1, électrolyte $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Une solution initiale d'acide tungstosilicique à $0,00482 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ est diluée par les facteurs 2, 5, 10 et 25. On a ainsi obtenu les 5 mesures du tableau 7.5.
2. ensemble de solutions n° 2, électrolyte $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Une solution d'acide tungstosilicique à $0,00346 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ est presque neutralisée par de la soude puis diluée par les facteurs 2, 5 et 10. Le pH devant rester inférieur à 4,5, la concentration des ions sodium est légèrement inférieure à $4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$. L'écart relatif est de 2,3 %. On a ainsi obtenu les 4 mesures du tableau 7.6.
3. ensemble de solutions n° 3, électrolyte $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$. Un mélange de solutions d'acide tungstosilicique et d'acide sulfurique est presque neutralisé par une solution de soude. La solution obtenue est diluée par les facteurs 2, 4 et 8. Le pH devant rester inférieur à 4,5, la concentration des ions sodium est légèrement inférieure à $4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$. L'écart relatif est de 13 %. On a ainsi obtenu les 4 mesures du tableau 7.7.
4. ensemble de solutions n° 4, électrolyte $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_2$. Les solutions sont préparées de la même manière que précédemment, avec deux fois plus d'acide sulfurique. Les mesures sont données dans le tableau 7.8. L'écart relatif à la stoechiométrie est de 0,5 %.

5. ensemble de solutions n° 5, électrolyte $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_3$. Les solutions sont préparées de la même manière que précédemment, avec deux fois plus d'acide sulfurique. Les mesures sont données dans le tableau 7.9. L'écart relatif à la stoechiométrie est de 2,0 %.

TAB. 7.5 – Conductivité des solutions d'acide tungstosilicique

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$	κ	Λ
$4,82 \cdot 10^{-2}$	63,51	1 318
$2,41 \cdot 10^{-2}$	32,92	1 366
$9,64 \cdot 10^{-3}$	13,72	1 423
$4,82 \cdot 10^{-3}$	7,042	1 461
$1,93 \cdot 10^{-3}$	2,883	1 494

TAB. 7.6 – Conductivité des solutions de tungstosilicate de sodium

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$	$[\text{Na}^+]$	(H^+)	κ_{mes}	κ	δ	Λ
$3,46 \cdot 10^{-2}$	$14,11 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-4}$	10,34	10,12	0,022	292,5
$1,73 \cdot 10^{-2}$	$7,06 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	5,55	5,50	0,009	317,9
$6,92 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-2}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	2,46	2,44	0,008	352,6
$3,46 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	1,32	1,31	0,008	378,6

TAB. 7.7 – Conductivité des solutions de sulfate et de tungstosilicate de sodium ($n = 1$)

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Na}^+]$	(H^+)	κ_{mes}	κ	δ	Λ
$4,93 \cdot 10^{-2}$	$5,10 \cdot 10^{-2}$	0,34	$1,29 \cdot 10^{-4}$	20,59	20,54	0,002	416,6
$2,46 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	0,17	$1,23 \cdot 10^{-3}$	11,53	11,10	0,039	451,2
$1,23 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	0,085	$6,61 \cdot 10^{-4}$	6,28	6,05	0,038	491,9
$6,16 \cdot 10^{-3}$	$6,44 \cdot 10^{-3}$	0,043	$3,63 \cdot 10^{-4}$	3,38	3,25	0,04	527,6

TAB. 7.8 – Conductivité des solutions de sulfate et de tungstosilicate de sodium ($n = 2$)

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Na}^+]$	(H^+)	κ_{mes}	κ	δ	Λ
$5,00 \cdot 10^{-2}$	$10,1 \cdot 10^{-2}$	0,404	$1,288 \cdot 10^{-4}$	26,37	26,33	0,002	526,6
$2,50 \cdot 10^{-2}$	$5,08 \cdot 10^{-2}$	0,202	$2,512 \cdot 10^{-3}$	14,88	14,79	0,006	591,6
$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$	0,101	$1,288 \cdot 10^{-4}$	8,15	8,10	0,006	648,0
$6,25 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	0,0505	$7,08 \cdot 10^{-5}$	4,40	4,37	0,007	699,2

TAB. 7.9 – Conductivité des solutions de sulfate et de tungstosilicate de sodium ($n = 3$)

$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Na}^+]$	(H^+)	κ_{mes}	κ	δ	Λ
$4,93 \cdot 10^{-2}$	$15,0 \cdot 10^{-2}$	0,508	$1,76 \cdot 10^{-4}$	31,67	31,61	0,002	641,1
$2,47 \cdot 10^{-2}$	$7,50 \cdot 10^{-2}$	0,254	$7,59 \cdot 10^{-5}$	17,98	17,96	0,001	727,0
$1,23 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-2}$	0,128	$7,94 \cdot 10^{-5}$	10,01	9,99	0,002	811,8
$6,16 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$	0,064	$5,50 \cdot 10^{-5}$	5,45	5,43	0,004	880,9

7.5 Modélisation

7.5.1 Calcul MSA-transport

Le modèle MSA-transport a déjà été utilisé pour ajuster le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de l'ion tungstosilicate en section 7.3, p. 117. La valeur de D_0 de l'ion tungstosilicate fournie par cette méthode a été réutilisée dans nos simulations.

Nous avons employé la théorie MSA-transport à calculer la conductivité électrolytique de nos solutions de tungstosilicate et sulfate de sodium. Quand des ions sulfate sont présents, le modèle à 3 ions a été utilisé [64]. Rappelons que :

$$\kappa = \frac{e^2 N_A}{k_B T} \sum_{i=1}^3 C_i D_i^0 Z_i^2 \left(1 + \frac{\delta v_i^{\text{hyd}}}{v_i^0} \right) \left(1 + \frac{\delta k_i^{\text{rel}}}{k_i} \right) \quad (7.17)$$

la signification des symboles utilisés est donnée en section 6.2, p. 98.

Les paramètres utilisés pour le calcul sont ceux du tableau 7.4 et de l'équation 7.8.

Les résultats sont donnés graphiquement dans le chapitre suivant.

7.5.2 Simulation de dynamique brownienne

Nous avons simulé les 4 systèmes $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$, $n \in \{0, 1, 2, 3\}$ selon la méthode expliquée dans le chapitre 4 (p. 53).

Le potentiel utilisé ne comportait que les termes coulombien et répulsif à courte portée. Le terme attractif à courte portée de Gurney n'a pas été pris en compte.

Les paramètres des simulations sont donnés dans les tableaux 7.10 à 7.13.

TAB. 7.10 – Paramètres communs des simulations de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$

T	298,15 K
ε_r	78,3
η	$0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
C	$0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$N_{\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}}$	64
L	12,1495 nm

TAB. 7.11 – Paramètres des simulations de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$ dépendant de n

n	0	1	2	3
$N_{\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}}$	64	64	64	64
$N_{\text{SO}_4^{2-}}$	0	128	192	256
N_{Na^+}	256	384	512	640
$\Delta t / \text{ps}$	0,18	0,15	0,12	0,12
$\Delta t' / \text{ps}$	0,72	0,60	0,48	0,48
N_{pas}	16 384	16 384	16 384	16 384
T / ps	2 949	2 458	1 966	1 966

Les boîtes de simulation contenaient toujours 64 ions $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ et donc $64n$ ions sulfate et $64(2n + 4)$ ions sodium. Ce qui fait un total de $64(3n + 5)$ particules, soient de 320 à 896 particules. Pour ce dernier nombre de particules les simulations ont été particulièrement coûteuses en temps de calcul.

TAB. 7.12 – Paramètres des potentiels dans les simulations de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$

A_{ij}	Na^+	SO_4^{2-}	$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$
Na^+	0,012 77	0.025 43	0.051 09
SO_4^{2-}	–	0.051 09	0, 102 171
$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	–	–	0, 204 342

TAB. 7.13 – Paramètres des ions dans les simulations de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$

	Na^+	SO_4^{2-}	$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$
r / nm	0, 130	0, 258	0, 525
$10^9(D_0 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1, 333	1, 065	0, 51

Les paramètres B_{ij} utilisés dans le potentiel répulsif à courte portée sont tels que le potentiel total soit minimal lorsque la distance entre 2 ions égale la somme des rayons cristallographiques. Ce qui donne l'expression :

$$B_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{\varepsilon_r} \quad (7.18)$$

Les entiers n_{ij} caractérisant la *dureté* du contact entre les sphères ont tous été choisis à la valeur 12.

5 trajectoires ont été calculées pour chaque système avec et sans prise en compte des interactions hydrodynamiques. Ces trajectoires, ainsi que les vitesses à chaque instant ont été interprétées comme cela a été décrit en section 5, p. 77. Nous avons confrontés les résultats obtenus pour la conductivité avec l'expérience et présentons maintenant cette comparaison.

7.6 Comparaison expérience-modélisation

La figure 7.7 représente les rapports Λ/Λ_0 des conductivités électrolytiques molaires à leur valeur à dilution infinie en fonction de n . La concentration de l'électrolyte était toujours $C = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

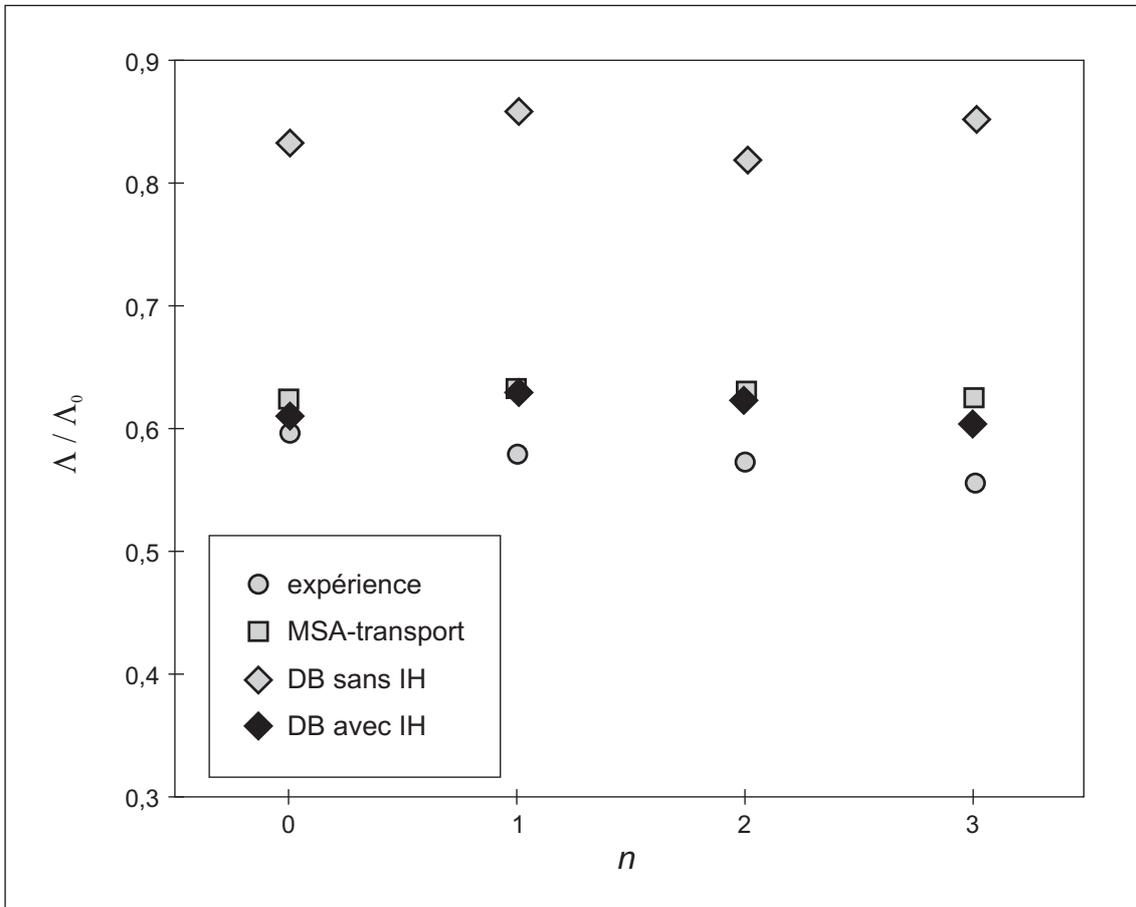


FIG. 7.7 – Comparaison des rapports Λ/Λ_0 de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$

Les trois séries de résultats correspondant à l'expérience, aux calculs MSA-transport et à la dynamique brownienne avec prise en compte des interactions dynamiques se trouvent toutes dans une région voisine de la valeur 0,6 pour le rapport Λ/Λ_0 . La série correspondant aux calculs de dynamique brownienne sans prise en compte des interactions hydrodynamiques est située nettement plus haut, aux alentours de 0,85. Il apparaît donc indispensable, tout comme M. JARDAT l'avait montré pour les électrolytes plus simples [38], de prendre en compte les interactions hydrodynamiques dans les simulations de dynamique brownienne.

Bien que dissymétrique en charge et en taille, l'électrolyte tungstosilicate de sodium se comporte en dynamique brownienne comme les électrolytes simples 1-1. C'est à dire qu'on peut calculer ses coefficients d'autodiffusion et sa conductivité électrique par simulation de dynamique brownienne aussi bien que par une théorie MSA-transport.

Il n'en va pas de même, lorsqu'on ajoute à cet électrolyte, du sulfate de sodium. Les conductivités électrolytiques molaires Λ des systèmes $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$ mesurées expérimentalement et calculées par la théorie MSA-transport sont rassemblées et comparées sur la figure 7.8 en fonction de la racine de la concentration C de l'électrolyte.

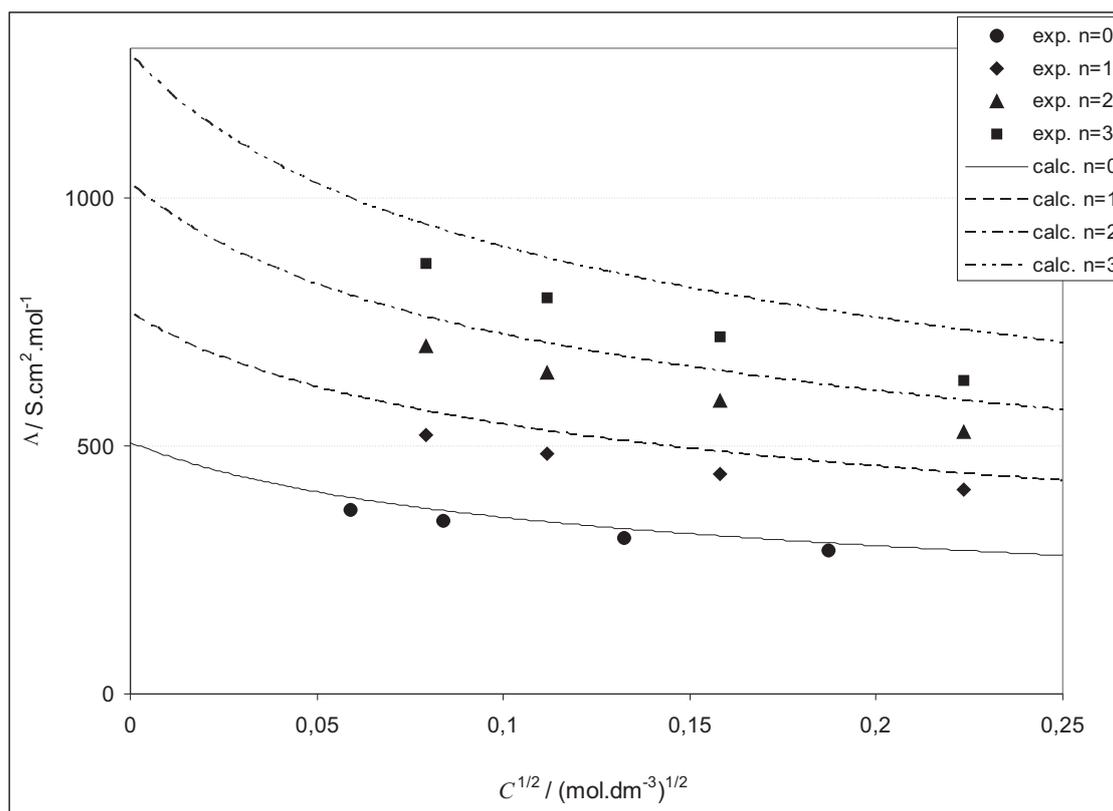


FIG. 7.8 – Comparaison des conductivités électrolytiques molaires de $\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Na}_2\text{SO}_4)_n$

On y constate que l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est très bon pour $n = 0$, c'est à dire pour une solution de tungstosilicate de sodium sans sel ajouté. comme nous l'avons vu précédemment. Par contre cet accord est d'autant moins bon que n augmente. Le calcul MSA-transport surestime systématiquement la conductivité et ce, d'autant plus, qu'on a de sulfate de sodium ajouté.

Nous avons soupçonné l'association des ions sulfate et des ions sodium comme cause de cet écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Pour le vérifier nous allons examiner deux indices de cette association :

- le rapport charge-surface des ions, une grande valeur de ce rapport est un critère en faveur de l'association ionique
- la constante de formation de paires d'ions selon BJERRUM [71].

La constante de formation de paires d'ions a été calculée selon l'équation [71] :

$$K = 4\pi \int_a^\infty \left(e^{-\frac{L_B}{r}} - 1 - \frac{L_B}{r} - \frac{L_B^2}{2r^2} - \frac{L_B^3}{6r^3} \right) r^2 dr \quad (7.19)$$

où a est la somme des deux rayons ioniques et L_B , la longueur de Bjerrum définie par :

$$L_B = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \quad (7.20)$$

Le tableau 7.14 donne les rapports q/S de 4 ions où q est la charge d'un ion et $S = 4\pi r^2$ sa surface ainsi que la constante K de formation de paire avec l'ion Na^+ .

TAB. 7.14 – Rapports charge-surface et constante de formation de paires avec Na^+ selon BJERRUM

	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	$\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$
$q/S / C \cdot \text{m}^{-2}$	0,75	0,39	0,38	0,18
K	0,25	5,5	59	0,35

Remarquons que le rapport q/S reste faible dans le cas de l'ion tungstosilicate. L'association de cet ion avec les ions sodium est probablement négligeable.

La constante de formation de paires la plus élevée est bien celle de la paire sulfate-sodium.

On sait que l'association d'ions de charges opposées a pour effet de diminuer la conductivité, puisqu'on remplace à chaque fois, deux porteurs de charges par un seul ayant une charge plus faible en valeur absolue.

On peut ainsi supposer que la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est due à cette association, puisque ni la théorie MSA, ni la dynamique brownienne, telles que nous les avons mises en oeuvre, ne tiennent compte de ce phénomène [68].

Il peut être intéressant de remplacer les ions sulfate par des ions chlorure. On voit en effet dans le tableau 7.14 que les ions chlorure ont une constante d'association avec les ions sodium nettement plus faible que les ions sulfate. Si les ions sulfate et leur tendance

à s'associer aux ions sodium sont les responsables de la surestimation de Λ observée plus haut, cette surestimation devrait être moindre avec les ions chlorure.

Nous avons donc réalisé des mesures de conductivité pour un nouvel électrolyte : $\text{Na}_6(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})\text{Cl}_2$ et les avons comparées aux calculs MSA.

On a représenté l'écart entre l'expérience et la calcul par l'expression

$$\frac{\Lambda_{\text{MSA}} - \Lambda_{\text{exp}}}{\Lambda_{\text{moy}}}$$

où Λ_{MSA} est la conductivité de l'électrolyte $\text{Na}_6(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})\text{Cl}_2$ obtenue par calcul MSA-transport, Λ_{exp} est la conductivité mesurée et Λ_{moy} la moyenne de ces deux valeurs.

Le graphe 7.9 représente ces écarts en fonction de la racine de la concentration.

Les points correspondant au tungstosilicate de sodium seul et avec chlorures ajoutés sont tous aux alentours de 6 % d'écart, alors que les écarts pour $\text{Na}_6(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{SO}_4)_2$ atteignent la valeur de 12 %.

Cela va bien dans le sens de notre hypothèse. Les ions sulfate formant plus facilement des paires d'ions avec les ions sodium que les ions chlorure, la conductivité mesurée est davantage abaissée par rapport à la conductivité calculée par ajout de sulfate de sodium à une solution de tungstosilicate de sodium que par ajout de chlorure de sodium.

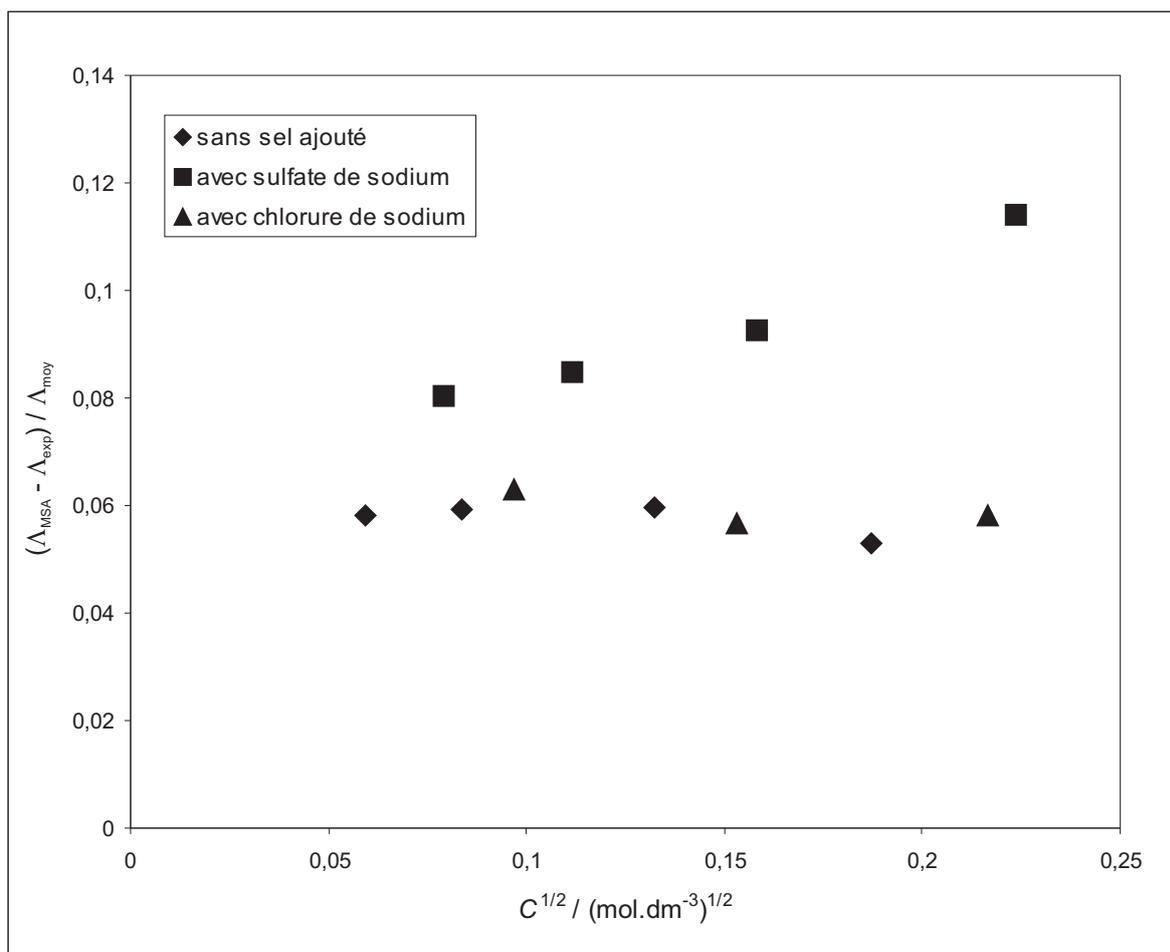


FIG. 7.9 – Comparaison des écarts mesure-calcul de la conductivité des électrolytes $\text{Na}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$, $\text{Na}_8(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})(\text{SO}_4)_2$ et $\text{Na}_6(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})\text{Cl}_2$.

Chapitre 8

Les cryptates de potassium et de baryum

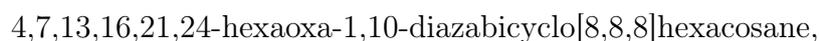
8.1 Présentation

Les cryptands sont des molécules bicycliques susceptibles de former des complexes avec des cations métalliques qu'elles *encagent*.

Un certain nombre de propriétés de ces complexes formés avec les ions potassium et les ions baryum ont déjà été étudiées dans notre laboratoire : les propriétés structurales par diffusion de neutrons aux petits angles [72], et par diffusion de la lumière [73], la diffusion en présence d'un électrolyte-support [74] et la conductivité [75]. L'étude de la diffusion en présence d'un électrolyte-support a permis de déterminer un coefficient d'autodiffusion à dilution infinie dans l'eau légère.

Nous proposons ici de calculer par simulation de dynamique brownienne les coefficients d'autodiffusion et les conductivités électriques de deux électrolytes contenant des ions cryptates. Les deux sont dissymétriques en taille, le premier est de type 1-1, il s'agit du chlorure de cryptate de potassium. Le second, le chlorure de cryptate de baryum, lui aussi dissymétrique en taille est de type 2-1. Nous confronterons les résultats à ceux de nos expériences.

Nous nous sommes intéressés au cryptand



noté plus simplement 222 selon la nomenclature indiquée par LEHN [76].

Il est constitué de 3 chaînes de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ reliées entre elles par leurs extrémités au moyen de deux atomes d'azote (figure 8.1).

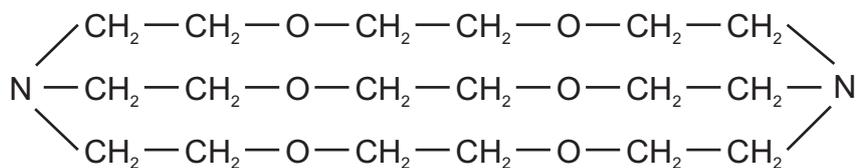
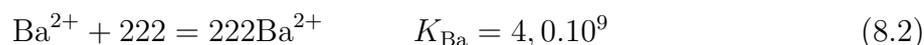
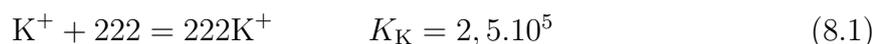


FIG. 8.1 – Formule semi-développée du cryptand 222

Sa conformation permet à un cation de se loger entre les trois branches (voir figure 8.2), formant ainsi un complexe généralement très stable appelé cryptate.

Il suffit pour cela de dissoudre un sel métallique avec la même quantité de matière de cryptand dans de l'eau. Nous avons choisi deux cryptates obtenus avec le chlorure de potassium et avec le chlorure de baryum [77]. Les équilibres de complexation de ces deux exemples sont :



K_{K} et K_{Ba} sont les constantes de formation des complexes 222K^+ et 222Ba^{2+} dans l'eau légère à 25 °C.

Nous avons choisi l'eau lourde comme solvant afin de mesurer les coefficients d'autodiffusion de ces complexes par RMN des noyaux de leurs atomes d'hydrogène. Les constantes K_{K} et K_{Ba} y ont les mêmes ordres de grandeur.

8.2 RMN

8.2.1 Détails expérimentaux

Les expériences de RMN ont d'abord été réalisées au C.G.R.M. de Grenoble en collaboration avec A. L. ROLLET du C.E.A.

Les solutions ont été préparées avec de l'eau lourde. Le chlorure de potassium était anhydre alors que le chlorure de baryum étaient hydratés à 2 molécules d'eau. Sa dissolution à la plus grande concentration ($0,15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a donc apporté environ 0,5 % de molécules d'eau que nous avons négligées.

Le cryptand 222 a été fourni par le fabricant MERCK sous forme de cristaux anhydres.

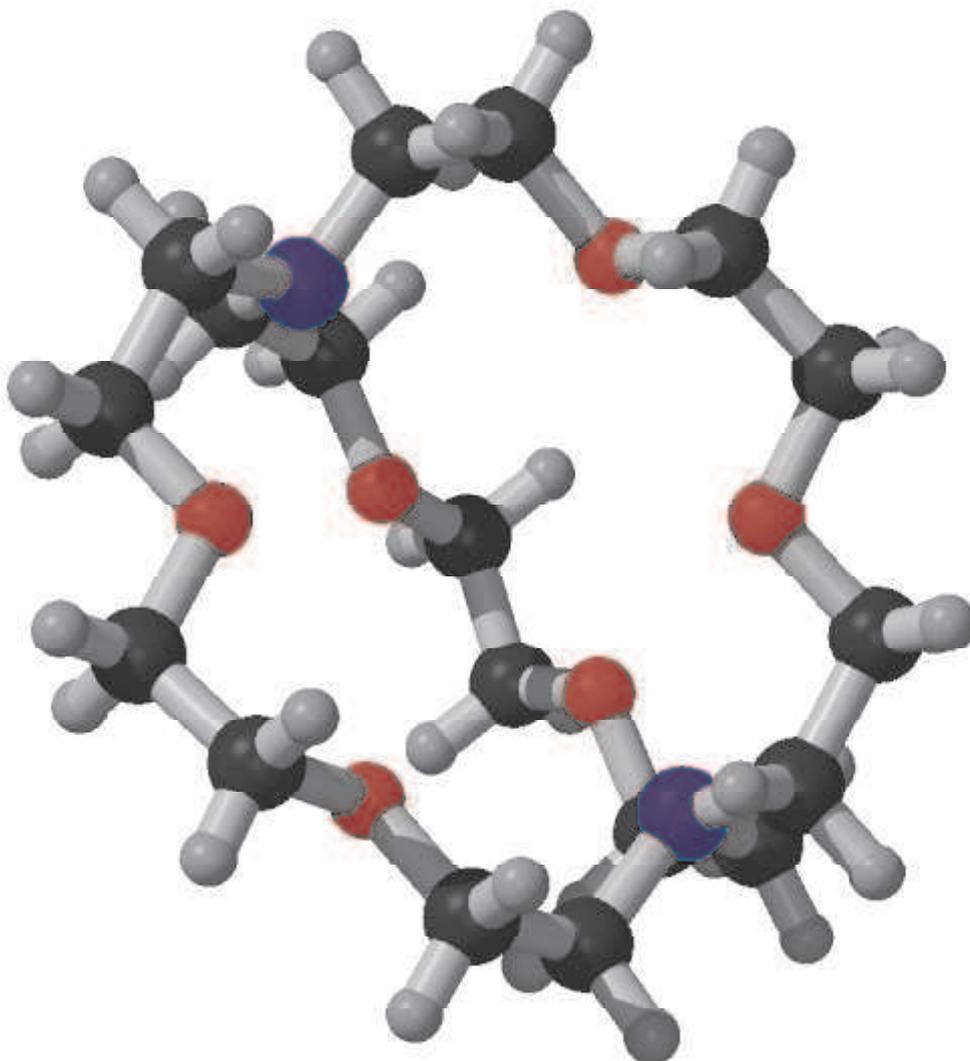


FIG. 8.2 – Structure du cryptand 222 montrant la cavité dans laquelle un cation peut se loger.

L'appareil était un VARIAN 500 produisant un champ magnétique de 11,74 T, par un aimant supraconducteur équivalent à une fréquence de 500 MHz pour les noyaux d'atome d'hydrogène.

Le tube de verre en place dans l'aimant supraconducteur était thermostaté à 25°C par un courant d'air.

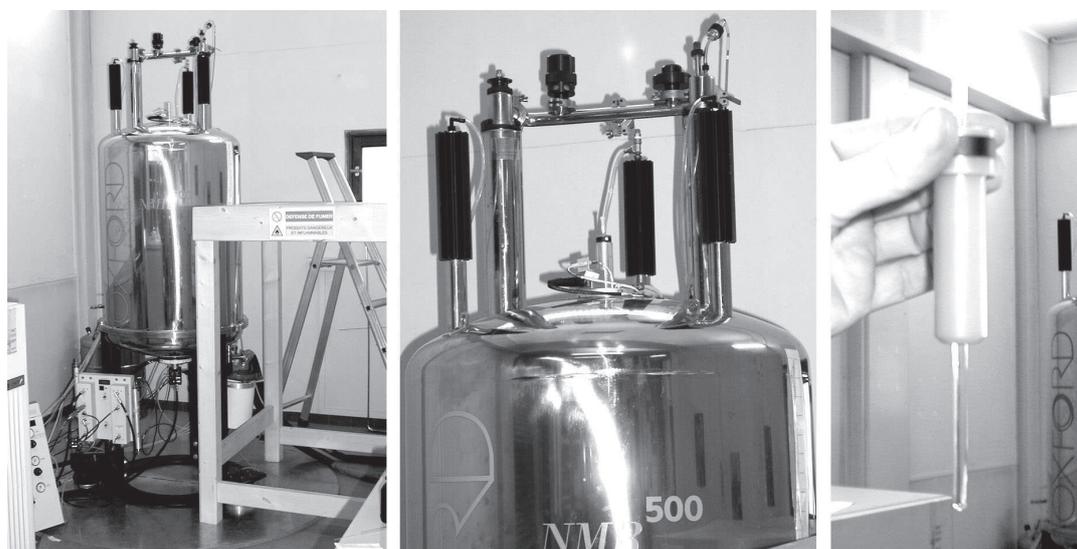


FIG. 8.3 – Appareil de RMN : (a) l’aimant supraconducteur dans son enceinte à 4 K, (b) détail du haut de l’aimant, (c) tube contenant l’échantillon.

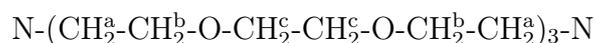
8.2.2 Résultats

Spectres obtenus

Le spectre de RMN-H obtenu pour le complexe 222K^+ est donné en figure 8.4.

Le petit singulet présent à l’abscisse $^1 1800$ correspond aux traces d’eau légère (ayant donné principalement des molécules mixtes HDO) présentes dans la solution.

Les 36 atomes d’hydrogène du cryptate se répartissent en 3 groupes de 12 atomes équivalents en RMN. Nous avons noté H^a , H^b et H^c ces atomes sur la formule suivante :



Les 12 protons H^c ne sont couplés à aucun proton d’un autre groupe et donnent donc le singulet à 1270.

Les protons H^b sont couplés à 2 protons H^a et vice versa. Ils donnent donc des triplets. Les protons H^b subissent un déblindage de la part des atomes d’oxygène, comparable donc à celui subi par les protons H^c , on trouve ainsi leur triplet à 1240.

Les protons H^a , eux, subissent un déblindage de la part des atomes d’azote, moins fort et ont un déplacement chimique de 780.

¹L’échelle le long de l’axe des abscisses est arbitraire, ce qui n’a pas d’incidence sur la détermination du coefficient d’autodiffusion bien sûr.

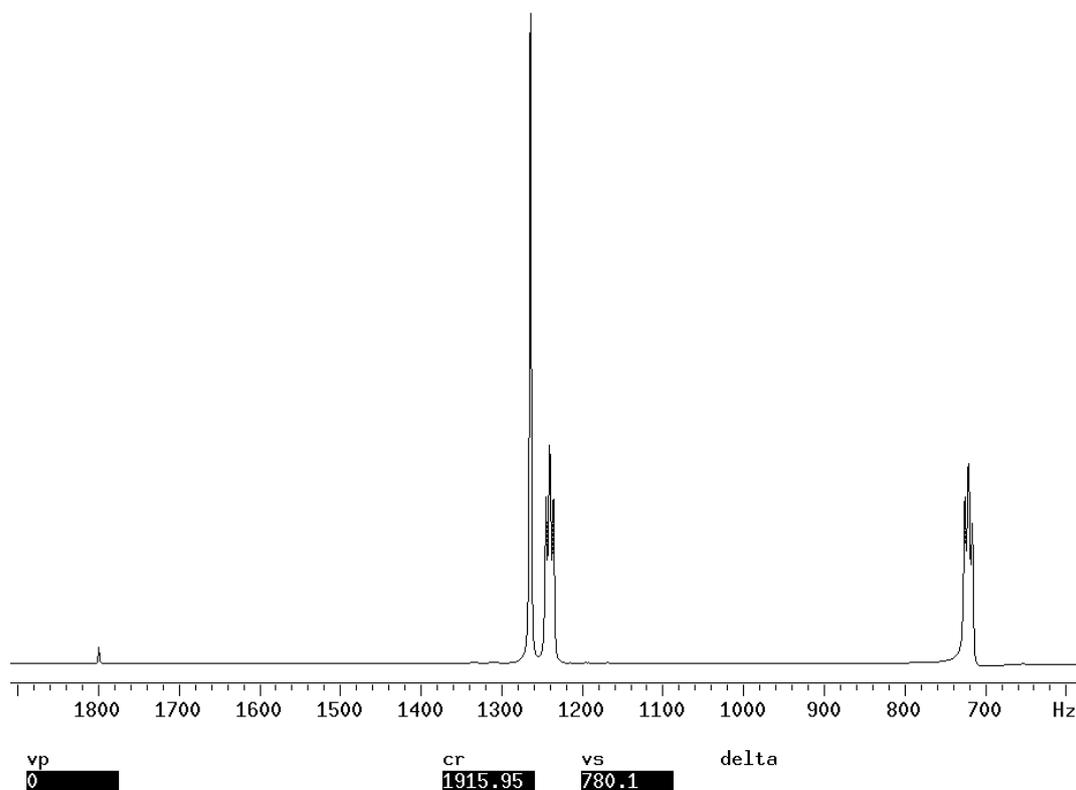


FIG. 8.4 – Spectre RMN de ^{222}KCl dans l'eau lourde

Le spectre obtenu pour le complexe $^{222}\text{Ba}^{2+}$ est donné en figure 8.5. Il ressemble à celui de $^{222}\text{K}^+$. Les trois signaux sont toutefois légèrement déplacés par rapport au spectre précédent. Il est normal que les déplacements chimiques soient légèrement différents puisque la taille et surtout la charge de l'ion central a changé. Le singulet à 1800 correspondant aux deux protons de l'eau est nettement plus grand. Ceci est dû à l'eau d'hydratation des cristaux de chlorure de baryum.

Coefficients d'autodiffusion

Les coefficients d'autodiffusion D ont été mesurés selon la méthode exposée dans la section 1.2.4, p. 33 pour chacun des 3 signaux obtenus sur les spectres. On a ensuite retenu la moyenne de ces 3 mesures pour chaque concentration. Les résultats sont donnés dans les tableaux 8.1 et 8.2 ainsi que sur les figures 8.9 et 8.10.

Quelques mesures ont été également réalisées au Centre de Recherche sur la Matière Divisée d'Orléans, par P. LEVITZ et S. RODTS. Les valeurs obtenues sont comparables

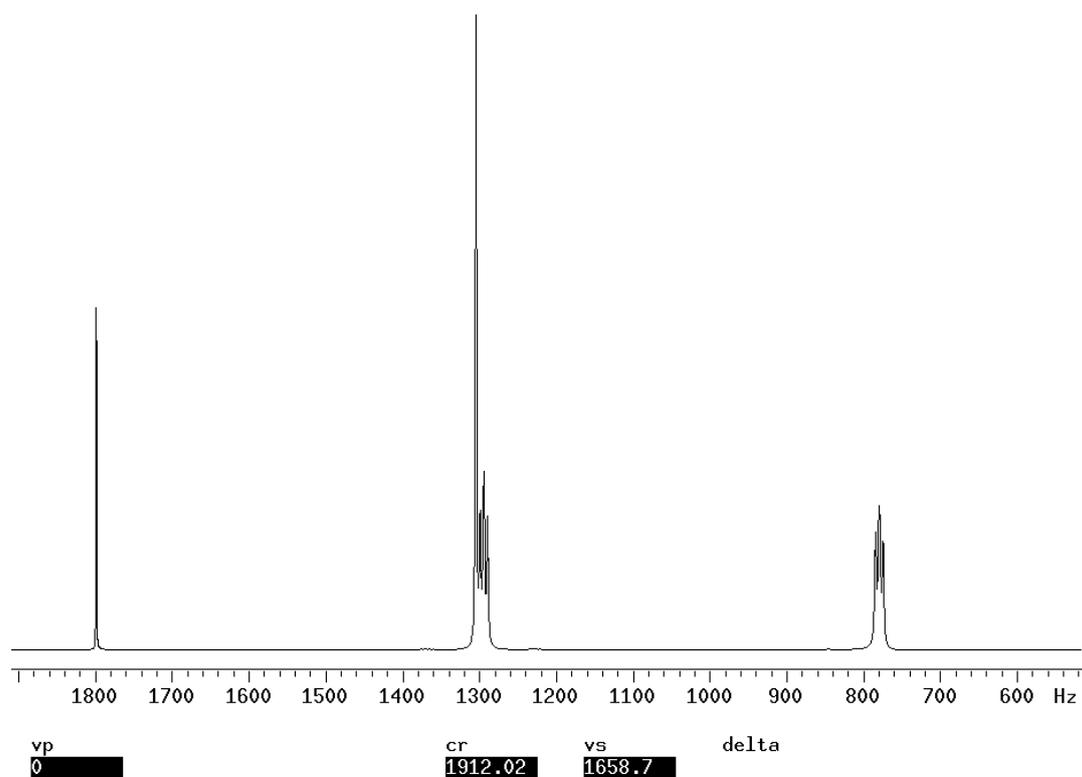


FIG. 8.5 – Spectre RMN de $^{222}\text{BaCl}_2$ dans l'eau lourde

TAB. 8.1 – Coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{K}^+$ obtenus par RMN à Grenoble (en $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	D_1	D_2	D_3	$\langle D \rangle$
0,03	0,449	0,417	0,420	0,429
0,06	0,432	0,413	0,411	0,419
0,09	0,408	0,396	0,394	0,399
0,12	0,389	0,388	0,384	0,387
0,15	0,370	0,379	0,375	0,375

à celles de Grenoble et donnent une idée de la confiance qu'on peut leur accorder. Ces valeurs supplémentaires sont rassemblées dans le tableau 8.3.

TAB. 8.2 – Coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{Ba}^{2+}$ obtenus par RMN à Grenoble à (en $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	D_1	D_2	D_3	$\langle D \rangle$
0,03	0,395	0,397	0,405	0,399
0,06	0,405	0,381	0,400	0,395
0,09	0,382	0,377	0,395	0,385
0,12	0,371	0,373	0,386	0,377
0,15	0,360	0,377	0,378	0,372

TAB. 8.3 – Coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{Ba}^{2+}$ obtenus par RMN (en $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (mesures supplémentaires réalisées à Orléans)

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	D_{K^+}	$D_{\text{Ba}^{2+}}$
0,09	0,374	0,369
0,15	0,357	0,352

8.3 Conductimétrie

Les solutions réalisées lors des expériences de RMN à Grenoble ont servi également pour des mesures de conductivité. On a pour cela suivi le même protocole que celui décrit dans la section 7.4.2, p. 120 pour les solutions de tungstosilicate de sodium.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux 8.4 et 8.5

8.4 Dynamique brownienne

Nos programmes de simulation de dynamique brownienne (sans interactions hydrodynamiques et avec interactions hydrodynamiques) ont été utilisés pour calculer la conductivité des solutions de chlorure de cryptate de potassium et de chlorure de cryptate de baryum dans l'eau lourde.

Le principe de ces simulations est expliqué dans la partie 4 (p. 53).

Nous allons préciser ici, les paramètres utilisés et donner les résultats.

TAB. 8.4 – Conductivité des solutions ^{222}KCl dans l'eau lourde

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\kappa/\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\Lambda/\text{mS} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,03	2,087 3	69,58
0,06	3,900 4	65,01
0,09	5,524 0	61,38
0,12	6,983 3	58,19
0,15	8,306 1	55,37

TAB. 8.5 – Conductivité des solutions $^{222}\text{BaCl}_2$ dans l'eau lourde

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\kappa/\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\Lambda/\text{mS} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,03	4,283 5	142,78
0,06	7,883 6	131,39
0,09	10,996 4	122,18
0,12	13,793 4	114,95
0,15	16,262 9	108,42

Propriétés physiques de l'eau lourde

Le tableau 8.6 rassemble les constantes physiques relatives à l'eau lourde nécessaires à nos simulations.

TAB. 8.6 – Constantes physiques de l'eau lourde à 25°C.

Permittivité diélectrique relative	$\varepsilon_r = 78,25$
Densité relative à l'eau légère	$d = 1,10445$
Masse volumique	$\mu = 1104,422 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Viscosité	$\eta = 1,104 \text{ cP}$

Potentiel utilisé et paramètres des ions

T. CARTAILLIER *et al.* ont montré qu'il était nécessaire d'utiliser un potentiel comportant un terme d'attraction à courte portée de type GURNEY-FRIEDMAN décrit en § 4.7.3, page 66. Il a ajusté les paramètres de ce potentiel pour retrouver les résultats structuraux fournis par son étude en diffusion de neutrons aux petits angles [72].

Hélas, avec ces paramètres, on ne peut pas retrouver les propriétés de transport. M. JARDAT *et al.* ont tenté de retrouver les conductivités électriques de solutions aqueuses de sels de cryptates par dynamique brownienne avec ce même potentiel en modifiant uniquement les termes A_{ij} du potentiel de GURNEY mettant en jeu les ions cryptate [75]. Ils y sont parvenus et ce sont ces valeurs des paramètres du potentiel que nous avons utilisées pour nos simulations. Nous avons souhaité comparer l'autodiffusion en plus de la conductivité et réaliser la même étude sur des sels de cryptates de baryum.

Les paramètres du potentiel sont donnés dans le tableau 8.7. Sur la figure 8.6 on a représenté le potentiel d'interaction entre un cation 222K^+ et un anion Cl^- relativement à $k_{\text{B}}T$ en fonction de la distance r séparant les centres des deux ions ; en pointillé sans le terme de GURNEY et en trait plein avec ce terme. On voit qu'avec ce terme le minimum de potentiel est beaucoup plus bas.

TAB. 8.7 – Paramètres du potentiel utilisé lors des simulations de D.B. des solutions de cryptates (dans les unités du programme de simulation)

	potassium			baryum		
	++	+-	--	++	+-	--
B_{ij}	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,291	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,291
n_{ij}	9	9	9	9	9	9
A_{ij}	-6	-100	0	0	-40	0
V_{s}	18,07					
s	3,86					

Parmi les paramètres concernant les ions, le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie D_0 est dépendant du solvant. Nous en possédons des valeurs [74, 73] déterminées par diffusion en présence d'électrolyte-support dans l'eau légère. Pour passer d'une valeur dans l'eau légère à une valeur dans l'eau lourde, nous avons utilisé deux méthodes.

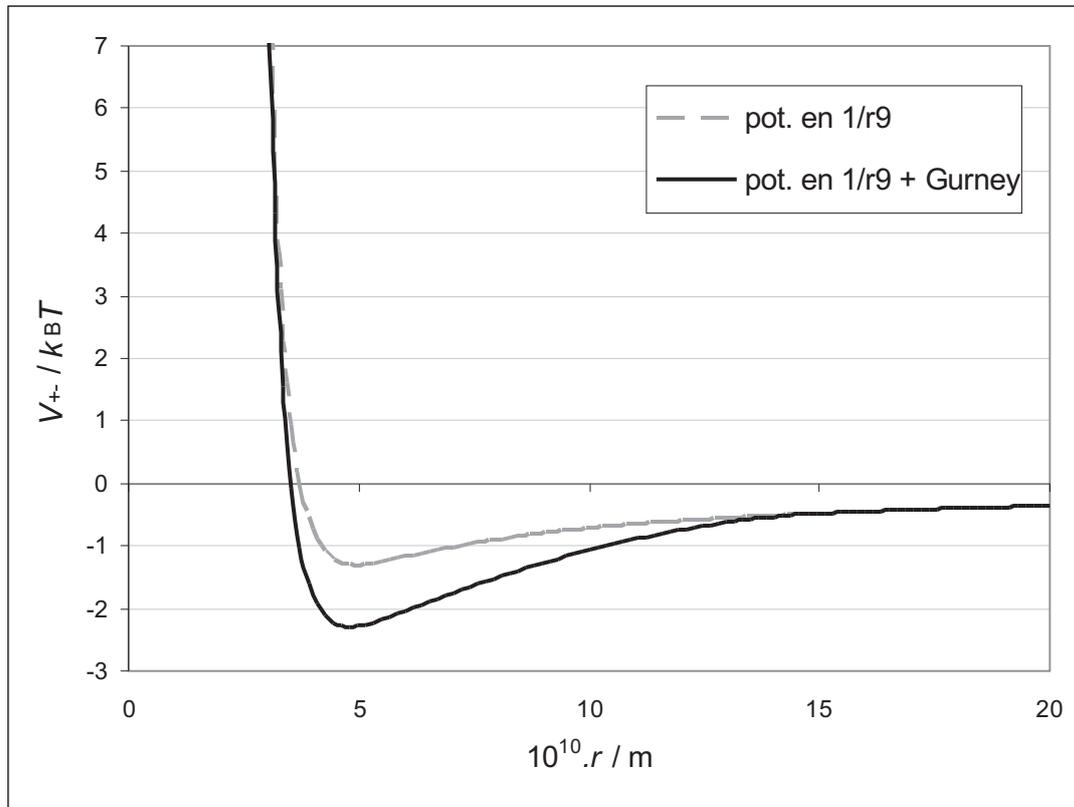


FIG. 8.6 – Comparaison d'un potentiel cation-anion avec et sans terme de GURNEY.

La première méthode a consisté à représenter la conductivité ionique molaire à dilution infinie trouvée dans des tables [12] dans l'eau lourde en fonction de sa valeur dans l'eau légère $\lambda_{D_2O}^0 = f(\lambda_{H_2O}^0)$ pour 11 ions. Avec λ^0 exprimée en $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$, on trouve une droite d'équation :

$$\lambda_{D_2O}^0 = 0,8359 \lambda_{H_2O}^0 - 0,5845 \cdot 10^{-9} \quad (8.3)$$

Connaissant les valeurs de λ^0 des deux cryptates dans l'eau légère – $20,67 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ – on trouve la valeur dans l'eau lourde égale à $17,28 S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$.

La seconde méthode consiste à considérer que la conductivité électrolytique molaire d'un ion dans un solvant donné est inversement proportionnelle à la viscosité du solvant. On a alors :

$$\lambda_{D_2O}^0 = \frac{\eta_{H_2O}}{\eta_{D_2O}} \lambda_{H_2O}^0 \quad (8.4)$$

Ces deux méthodes conduisent aux mêmes résultats. Le coefficient d'autodiffusion à

dilution infinie est ensuite déduit de λ^0 selon :

$$\lambda^0 \left(\frac{1}{Z_i} A_i^{Z_i} \right) = \frac{e^2 N_A |Z_i| D_i^0}{k_B T} \quad (8.5)$$

soit :

$$D_0 = \frac{k_B T}{e^2 N_A} \cdot \frac{\lambda_i^0}{|Z_i|} \quad (8.6)$$

Le tableau 8.8 donne les rayons et les coefficients d'autodiffusion à dilution infinie des 3 ions utilisés dans les simulations.

TAB. 8.8 – Paramètres des particules utilisées dans les simulations des solutions de sels de cryptates.

	222K ⁺	222Ba ²⁺	Cl ⁻
r/nm	0,575	0,575	0,181
$10^9 \cdot D_0/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,44	0,44	1,67

Paramètres des simulations

Nous avons utilisé 216 particules au total, 108 ions chlorure et 108 ions cryptate. Le tableau 8.9 donne les arêtes des boîtes cubiques de simulation calculées pour chaque concentrations selon :

$$a = \left(\frac{108}{N_A C} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8.7)$$

ainsi que les pas de temps.

TAB. 8.9 – Arêtes des boîtes cubiques de simulation des solutions de cryptates.

$C/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
a/nm	18,149	14,405	12,584	11,433	10,614
$\delta t/\text{ps}$	0,60	0,45	0,35	0,30	0,25

8.5 Comparaison expérience-modélisation

Conductivité

Les graphiques donnés en figures 8.7 et 8.8 permettent de comparer les conductivités obtenues expérimentalement et par simulation de dynamique brownienne (avec et sans interactions hydrodynamiques).

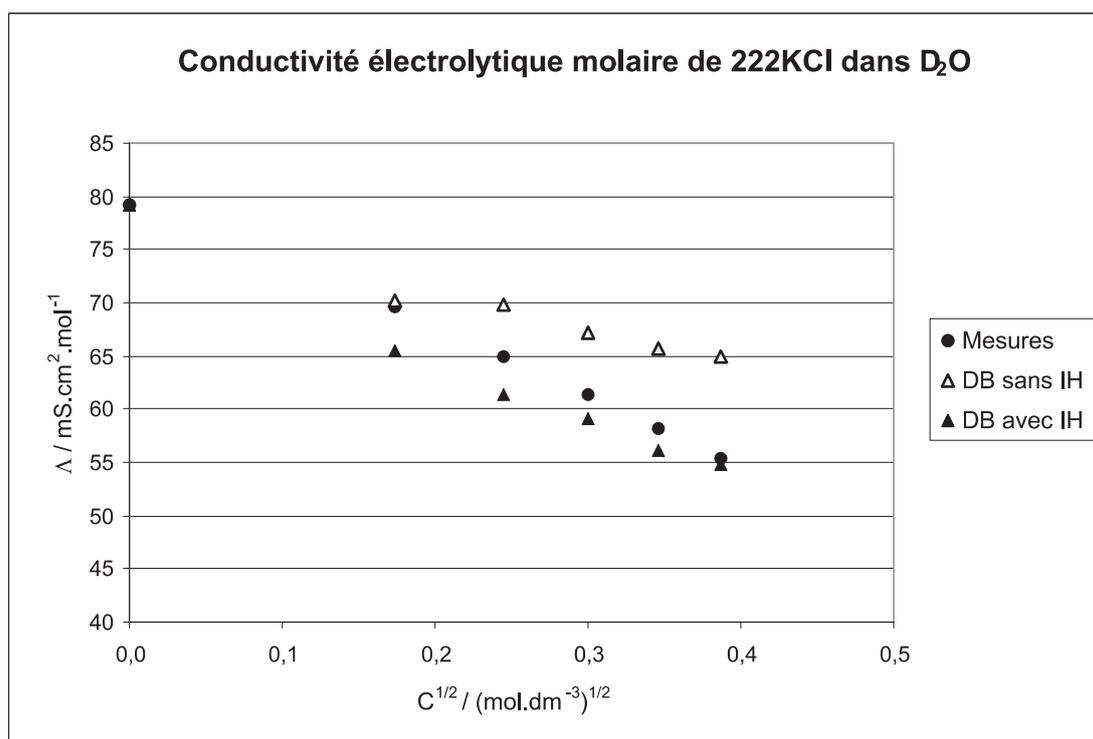


FIG. 8.7 – Comparaison des conductivités de 222KCl dans l'eau lourde

Une fois de plus il est permis de constater un relativement bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation de dynamique brownienne pourvu que les interactions hydrodynamiques soient prises en compte.

Autodiffusion

Les graphiques donnés en figures 8.9 et 8.10 rassemblent les coefficients d'autodiffusion obtenus expérimentalement et par modélisation.

On peut remarquer que les simulations avec interactions hydrodynamiques fournissent des coefficients d'autodiffusion qui restent proches du coefficient à dilution infinie. Alors

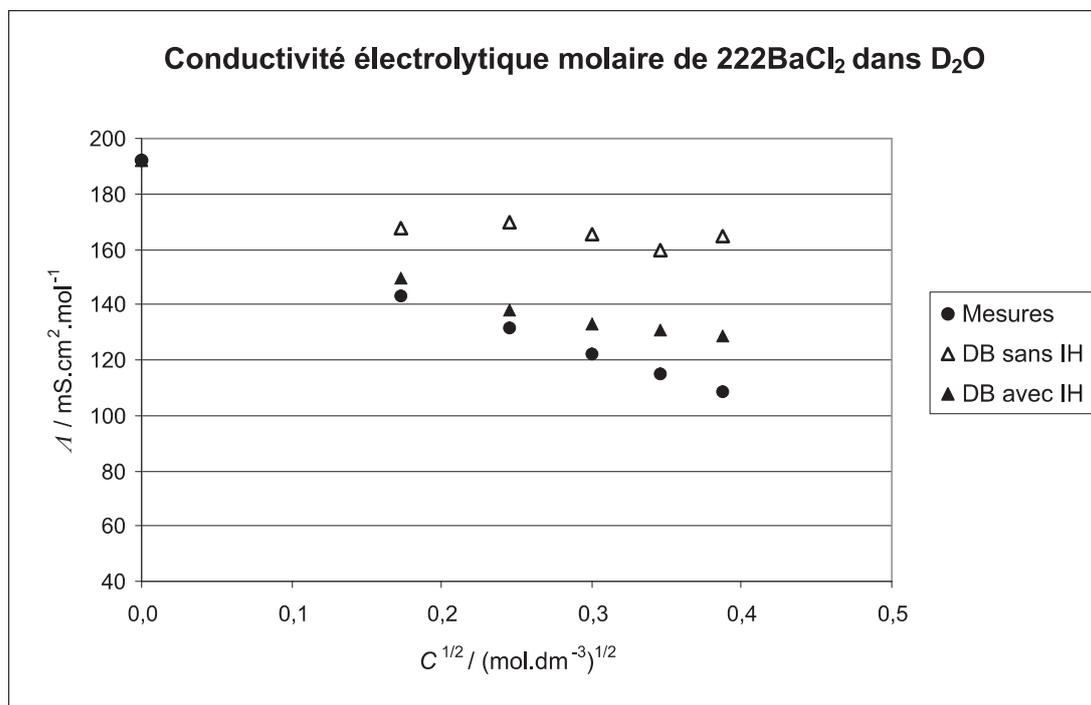


FIG. 8.8 – Comparaison des conductivités de $^{222}\text{BaCl}_2$ dans l'eau lourde

que les mesures en RMN montrent une nette décroissance du coefficient D .

Pourquoi les simulations de dynamique brownienne sont-elles en si mauvais accord avec l'expérience dans le cas des cryptates? La réponse se trouve peut-être dans la structure des deux ions cryptate. Les ions cryptate ont la forme d'une petite sphère (chargée positivement) entourée de trois boudins. Entre ces boudins, les ions chlorure ont la place de se glisser pour s'approcher du cation central formant une espèce neutre ou moins chargée susceptible d'attirer un autre ion cryptate. Si cette hypothèse est juste, le potentiel que nous avons utilisé n'est certainement pas capable d'en rendre compte.

Ce potentiel tente tout de même de rendre compte de cette attraction à courte portée avec son terme de GURNEY. Il rajoute cependant 5 paramètres qu'il semble difficile d'ajuster.

Enfin, contrairement à l'ion tungstosilicate, un potentiel à symétrie radiale n'est peut-être pas adapté à la modélisation des ions cryptate. Mais l'utilisation d'un potentiel qui ne serait pas à symétrie radiale ne peut se faire simplement en dynamique brownienne. La dynamique moléculaire, dans laquelle les molécules du solvant sont représentées serait alors indiquée. L'interaction – non radiale – des cryptates avec les molécules d'eau et

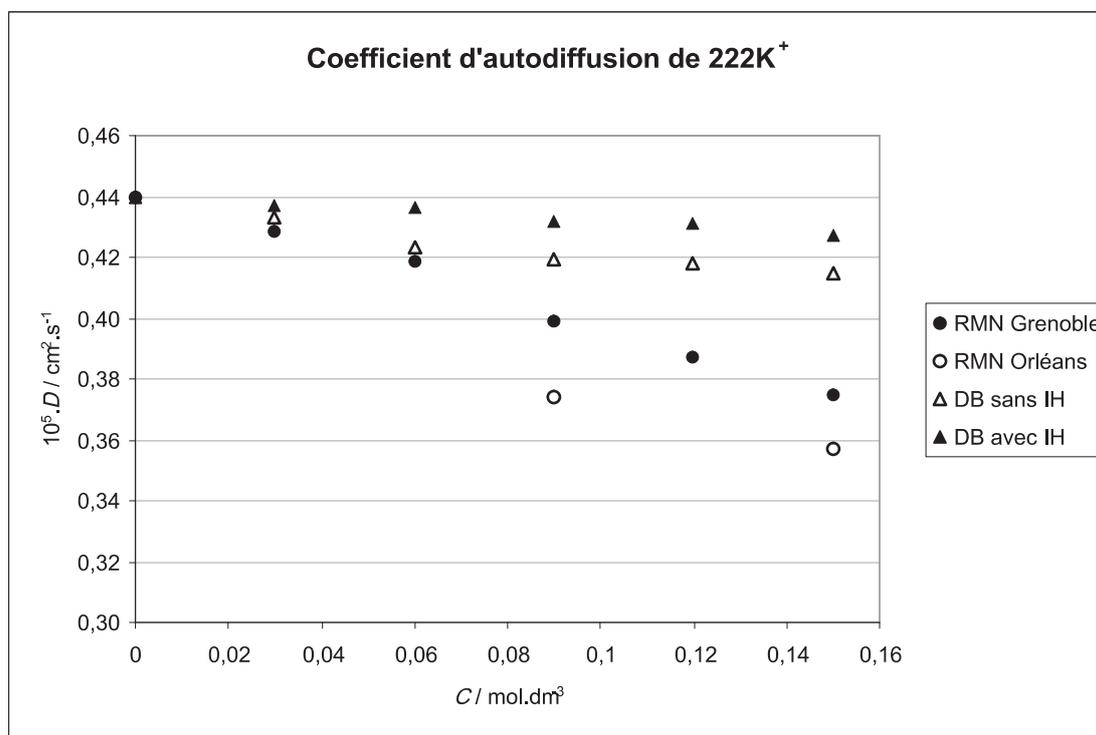


FIG. 8.9 – Comparaison des coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{K}^+$ dans l'eau lourde

avec les contranions joue probablement un rôle dont la dynamique moléculaire pourrait peut-être rendre compte. On se heurterait alors au problème de temps de simulation déjà évoqué.

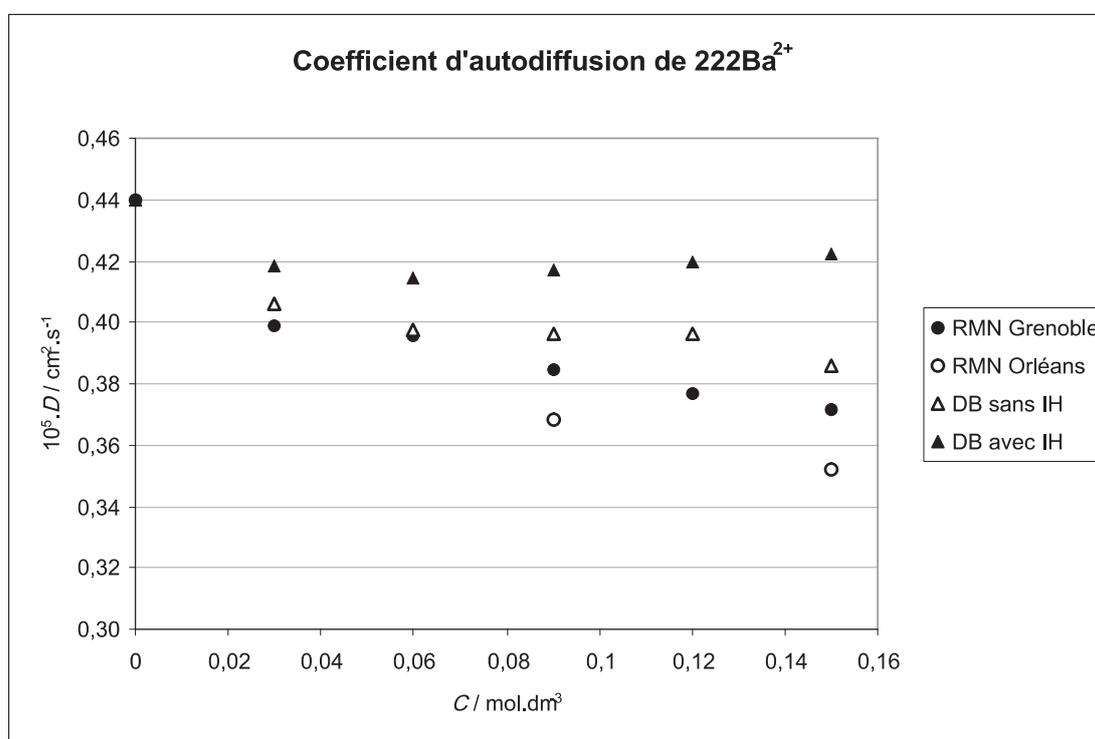


FIG. 8.10 – Comparaison des coefficients d'autodiffusion de $^{222}\text{Ba}^{2+}$ dans l'eau lourde

Chapitre 9

Le chlorure de potassium

Le chlorure de potassium est un des électrolytes les plus simples. Les deux ions ont des charges unitaires et des mobilités très voisines.

Les faibles rayons des ions de cet électrolyte en font des cas limites de particules browniennes. M. JARDAT a cependant montré [38, 34] que les simulations de dynamique brownienne donnaient de bons résultats concernant l'autodiffusion et la conductivité pour cet électrolyte à condition de tenir compte des interactions hydrodynamiques.

Nous disposons de valeurs expérimentales pour les coefficients de diffusion mutuelle du chlorure de potassium en solution aqueuse [78] qui, nous l'avons vu, sont difficiles à obtenir expérimentalement.

J.F. DUFRÊCHE a calculé les coefficients de diffusion mutuelle de ce sel dans le cadre du modèle MSA [57] et a obtenu un bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles.

Tout cela faisait de ce sel un bon candidat pour un premier travail sur la diffusion mutuelle en dynamique brownienne.

9.1 Coefficients de diffusion mutuelle obtenus par dynamique brownienne

Rayons des ions et potentiels utilisés.

Pour ses calculs dans le cadre de la théorie MSA-transport, J.F. DUFRÊCHE a utilisé les rayons donnés dans le tableau 9.1. Ces rayons l'ont conduit à des coefficients osmotiques très proches de ceux obtenus expérimentalement.

TAB. 9.1 – Rayons des ions utilisés dans les calculs MSA et en dynamique brownienne

	K ⁺	Cl ⁻
r_{MSA}/pm	147,5	181,0
r_{DB}/pm	162,3	199,1

Le potentiel utilisé dans le modèle MSA est un potentiel *sphères dures* ce qui n'est pas le cas en dynamique brownienne où nous avons choisi un potentiel en $1/r^{12}$:

$$V_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B_{ij} e^2}{12(a_i + a_j)} \left(\frac{a_i + a_j}{r} \right)^{12} + \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (9.1)$$

où a_i et a_j sont les rayons des deux ions. La constante B_{ij} a été choisie pour que le potentiel soit minimal lorsque deux ions de charges opposées sont à la distance $r_+ + r_-$, soit $B_{ij} = 0,01277$.

La figure 9.1 montre, qu'avec les mêmes rayons ces deux types de potentiel restent assez différents. Cela est confirmé par le calcul des coefficients osmotiques, qui ne sont plus en accord avec l'expérience. Rappelons que la dynamique brownienne et les calculs HNC

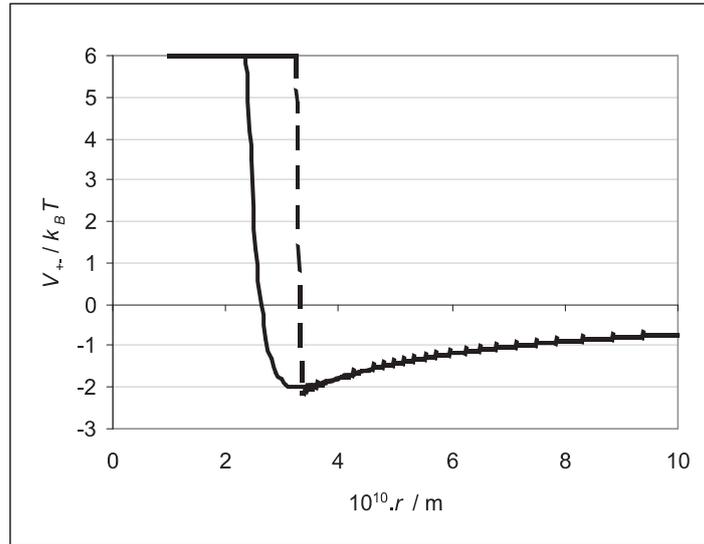


FIG. 9.1 – Comparaison des potentiels sphères-dures (pointillés) et $1/r^{12}$ (trait continu).

conduisent, pour les grandeurs d'équilibre, à des résultats semblables, dans le cas des

électrolytes simples [38]. A l'aide d'un programme HNC, nous avons calculé les coefficients osmotiques de solutions de chlorure de potassium avec un potentiel en $1/r^{12}$. Avec les rayons utilisés par J. F. DUFRÊCHE dans ses calculs MSA-transport, nous ne retrouvons pas les bons coefficients osmotiques par le calcul HNC. Nous avons modifié ces rayons de manière à obtenir les mêmes coefficients osmotiques par calcul MSA-transport avec un potentiel *sphères dures* et par calcul HNC avec un potentiel en $1/r^{12}$. Ces nouveaux rayons seront utilisés dans les simulations de dynamique brownienne, ils figurent dans le tableau 9.1.

Concentrations

Les calculs MSA ont été effectués dans un intervalle de concentration allant de 0 à $2,25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nous avons choisi 4 concentrations dans cet intervalle pour nos simulations : 0,5, 1, 1,5, et $2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Pour chaque concentration, le nombre de particules était 216, 108 cations et 108 anions. La boîte de simulation était un cube d'arête L donnée dans le tableau 9.2. Les pas de simulations décroissent lorsque la concentration augmente. Nous avons pris des pas allant de 0,03 à 0,1 ps comme indiqué dans le tableau 9.2.

TAB. 9.2 – Paramètres de la simulation liés à la concentration.

$C / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,5	1,0	1,5	2,0
L / nm	7,105	5,639	4,926	4,476
$\delta t / \text{ps}$	0,1	0,07	0,05	0,03

Autres paramètres

La température était de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Les coefficients de d'autodiffusion à dilution infinie sont donnés en tableau 9.3. Ce sont des valeurs expérimentales tabulées.

Pour chaque concentration les calculs ont été réalisés avec et sans prise en compte des interactions hydrodynamiques. A chaque fois, 5 trajectoires de 16 384 pas de temps ont été calculées. Les coefficients d'autodiffusion de chaque ion ont été calculés selon nos deux méthodes. Les valeurs ont ensuite servi pour le calcul du coefficient de diffusion

TAB. 9.3 – Coefficients d'autodiffusion à dilution infinie des 2 ions

	K ⁺	Cl ⁻
$10^9 \cdot D_0 / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1,956	2,032

mutuelle. En plus du coefficient de diffusion mutuelle on a calculé la conductivité selon les deux méthodes.

Résultats

Le tableau 9.4 donne les coefficients de diffusion mutuelle obtenus lors de nos simulations.

TAB. 9.4 – Coefficients de diffusion mutuelle et conductivités obtenus par simulation de dynamique brownienne de solutions aqueuses de chlorure de potassium.

$C / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0,5	1,0	1,5	2,0
$10^9 \cdot D_m^{\text{sans I.H.}} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1,866	2,035	2,212	2,450
$10^9 \cdot D_m^{\text{avec I.H.}} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1,868	1,921	2,007	1,995

9.2 Comparaison avec l'expérience après correction du référentiel

Conductivité

On peut comparer les conductivités calculées par la méthode MSA, par dynamique brownienne et obtenues expérimentalement. sur la figure 9.2 nous avons représenté, la conductivité électrolytique molaire des solutions de chlorure de potassium obtenue de 3 manières :

- expérimentalement (\diamond),
- par les calculs MSA-transport (—),

- par nos simulations de dynamique brownienne avec prise en compte des interactions hydrodynamiques (●).

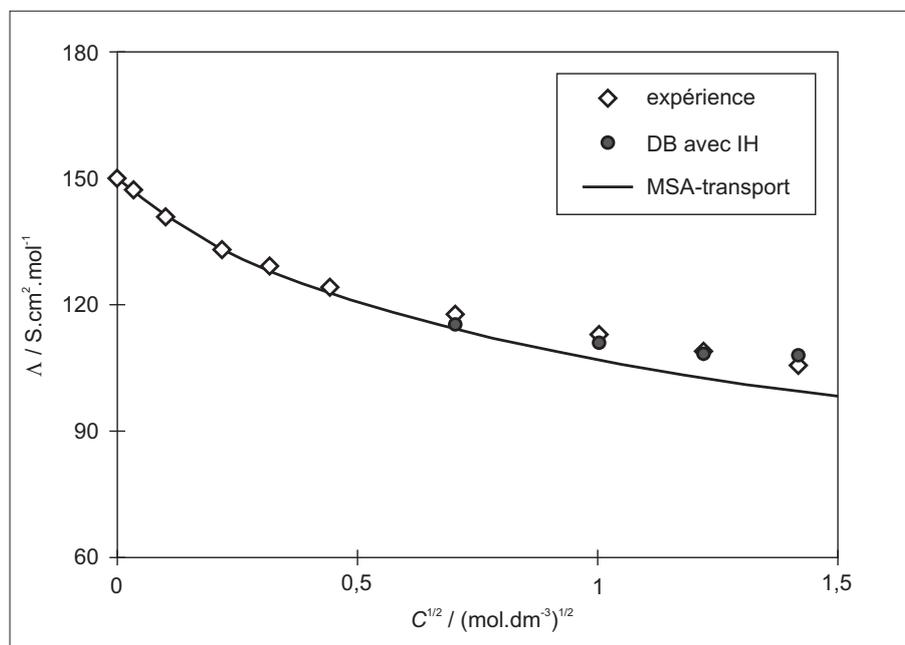


FIG. 9.2 – Comparaison des conductivités des solutions de chlorure de potassium obtenues par calcul MSA, par simulation de DB et expérimentalement

Nous avons obtenu un bon accord entre les valeurs expérimentales et nos valeurs calculées lorsque les interactions hydrodynamiques sont prises en compte. Ce résultat avait déjà été observé par M. JARDAT [38] pour le calcul de la conductivité par autocorrélation des courants de charges.

On peut remarquer qu'aux concentrations supérieures à $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 de charges. Ceci nous a permis de vérifier la cohérence des deux méthodes et l'absence d'erreur dans les calculs effectués par les programmes que nous avons du modifier.

Diffusion mutuelle

Les coefficients de diffusion mutuelle obtenus par simulation de dynamique brownienne ont été multipliés par la fraction volumique du solvant pour opérer le changement

de référentiel solvant-volume. Les résultats sont dans le tableau 9.4.

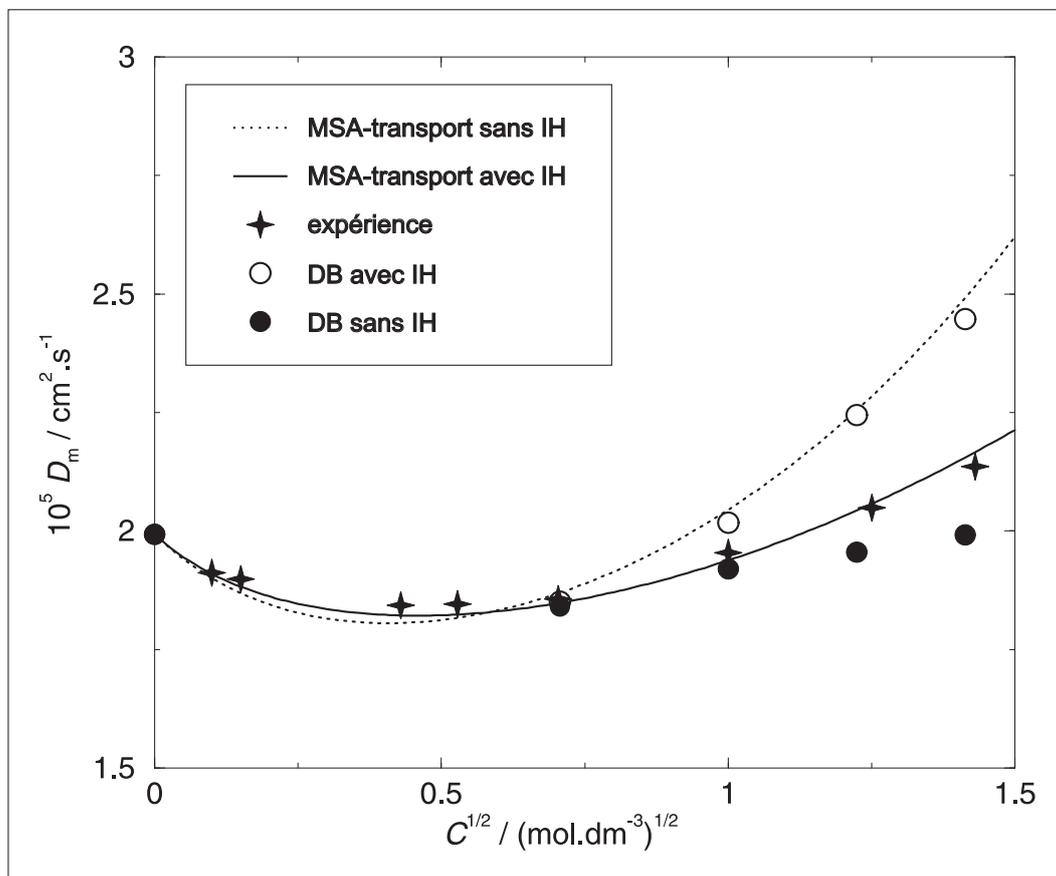


FIG. 9.3 – Comparaison des coefficients de diffusion mutuelle des solutions de chlorure de potassium obtenus par calcul MSA, par simulation de DB et expérimentalement

Sur la figure 9.3 nous avons représenté les coefficients de diffusion mutuelle des solutions de chlorure de potassium obtenus de 5 manières :

- expérimentalement (+),
- par les calculs MSA-transport :
 - sans prise en compte des interactions hydrodynamiques (- - -),
 - avec prise en compte des interactions hydrodynamiques (—)
- par nos simulations de dynamique brownienne :
 - sans prise en compte des interactions hydrodynamiques (o),
 - avec prise en compte des interactions hydrodynamiques (●),

Le bon accord des valeurs calculées par la théorie MSA-transport et par simulation de

dynamique brownienne sans interactions hydrodynamiques nous a confirmé la cohérence des deux méthodes.

Comme cela avait déjà été constaté sur ces électrolytes simples pour l'autodiffusion et la conductivité électrique, l'absence de prise en compte des interactions hydrodynamiques dans les calculs des coefficients de diffusion mutuelle ne permet pas d'obtenir les valeurs expérimentales de ces coefficients.

Aux faibles concentrations (jusqu'à $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) les valeurs expérimentales, les valeurs calculées par la théorie MSA-transport et par simulation de dynamique brownienne avec prise en compte des interactions hydrodynamiques sont en parfait accord. Au delà, ces valeurs restent proches les unes des autres, malgré un léger écart (toujours inférieur à 10 %) qui croît quand la concentration augmente.

Nous avons ainsi montré qu'il était possible de calculer des coefficients de diffusion mutuelle par simulation de dynamique brownienne. Il serait maintenant intéressant de réaliser mesures et calculs par simulation de ces coefficients pour des systèmes plus complexes que le chlorure de potassium. Le tungstosilicate de sodium pour lequel on a montré que l'anion était un bon modèle de particule brownienne pourrait être utilisé pour une telle étude.

Conclusion

Le travail que nous avons réalisé nous a permis, comme nous l'espérions de valider la simulation de dynamique brownienne pour un électrolyte aussi dissymétrique en charge et en taille que le tungstosilicate de sodium. Lorsque l'électrolyte compte trois ions au lieu de deux, si les phénomènes d'association sont négligeables, la simulation de dynamique brownienne fournit encore d'excellents résultats.

Nous avons de plus montré qu'il est possible de calculer par des simulations de dynamique brownienne le coefficient de diffusion mutuelle d'un électrolyte. Dans le cas du chlorure de potassium en solution aqueuse nous avons obtenu des résultats en assez bon accord avec les valeurs expérimentales.

En outre, en combinant les techniques expérimentales et les méthodes de calcul, nous avons montré que l'ion tungstosilicate est un excellent modèle de particule brownienne. En présence du contre-ion sodium et même avec du chlorure de sodium ajouté, il peut être décrit par un potentiel très simple comportant juste le terme d'interaction coulombienne et un terme de répulsion à courte portée en $1/r^{12}$.

Rappelons que nous avons déterminé le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de cette espèce par voltammétrie à signaux carrés de potentiel, coefficient de transport qui n'était pas répertorié dans la littérature.

Notre étude portant sur les sels de cryptate a montré qu'il était difficile, même avec un potentiel comportant un terme attractif à courte portée de rendre compte de toutes les propriétés de transport de ce système.

Les résultats très encourageants concernant la diffusion mutuelle méritent d'être poursuivis dans le cas d'électrolytes plus complexes. Le tungstosilicate de sodium serait un premier bon exemple. Il sera alors nécessaire de déterminer ces coefficients de diffusion mutuelle par une technique expérimentale appropriée.

Nous avons constaté une surestimation de la conductivité électrique des solutions de

tungstosilicate de sodium auxquelles on avait ajouté un sel susceptible de former des associations ioniques. Il serait intéressant de mieux rendre compte des résultats expérimentaux dans ce cas en développant par exemple un potentiel capable de tenir compte de ces associations.

La dynamique brownienne est une technique de simulation adaptée au cas d'électrolytes dont les ions sont des modèles de particules browniennes.

Une faible déformabilité et une géométrie quasi-sphérique ainsi que des valeurs voisines des coefficients d'autodiffusion à dilution infinie expérimentaux et issus de l'équation de Stokes semblent être des critères de choix pour de telles particules. Il serait intéressant de trouver un système unique de particules browniennes assez complexe pour lequel on pourrait confronter les résultats expérimentaux à la simulation de dynamique brownienne sur les trois types de coefficients de transport que nous avons étudiés.

Bibliographie

- [1] D. Wu, A. Chen, and C.S. Johnson Jr. *J. Magn. Reson. ser. A*, 115 :260, 1995.
- [2] A.J. Bard and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley.
- [3] D.A. Skoog, D.M. West, and Holler F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders College Pub., 1997.
- [4] G. Hervé. *Ann. Chim. (Paris)*, 6 :219, 1971.
- [5] G. Hervé. *Ann. Chim. (Paris)*, 6 :287, 1971.
- [6] B. Keita and L. Nadjó. *J. Electroanal. Chem.*, 217 :287, 1987.
- [7] D. Krulic, N. Fatouros, and M. El Belamachi. *J. Electroanal. Chem.*, 385 :33, 1995.
- [8] N. Fatouros, D. Krulic, and J. Chevalet. *J. Electroanal. Chem.*, 364 :135, 1994.
- [9] E.O. Stejskal and J.E. Tanner. *J. Chem. Phys.*, 42 :288, 1965.
- [10] Stilbs P. *Progr. NMR Spectrosc.*, 19 :1, 1987.
- [11] Canet D. *La RMN. Concepts et méthodes*. InterEditions, 1991.
- [12] R.A. Robinson R.H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths, 1970.
- [13] H.S. Harned and R.T. Nuttall. *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 :736, 1947.
- [14] H.S. Harned and R.T. Nuttall. *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 :1460, 1949.
- [15] H.S. Harned and D.M. French. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 46 :267, 1945.
- [16] G.L. Göüy. *Compt.-rend.*, 90 :307, 1880.
- [17] G. Kegeles and L.J. Gosting. *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 :2516, 1947.
- [18] C.A. Coulson, J.T. Cox, A.G. Ogston, and J.St.L. Philpot. *Proc. Roy. Soc.*, 192 A :382, 1948.
- [19] L.J. Gosting and L. Onsager. *J. Amer. chem. Soc.*, 74 :6066, 1952.

- [20] D.G. Leaist N. Curtis. Hartley-cranck equations for coupled diffusion in concentrated mixed electrolyte solutions. the $\text{cacl}_2 + \text{hcl} + \text{h}_2\text{o}$ system. *J. Sol. Chem.*, 28 :341–366, 1999.
- [21] H.J.V.Tyrell K.R. Harris. *Diffusion in Liquids*. Butterworths, 1984.
- [22] F.S. Feates, D.J. G. Ives, and J.H. Pryor. *J. electrochem. Soc.*, 103 :580, 1956.
- [23] D.C. Grahame. *Ann. Rev. phys. Chem.*, 6 :346, 1955.
- [24] J.E.B. Randles. *Disc. Faraday Soc.*, 1 :11, 1947.
- [25] B.J. Steel and R.H. Stokes. *unpublished work*, 1958.
- [26] G. Jones and S.M. Christian. *J. Amer. chem. Soc.*, 57 :272, 1935.
- [27] P.M.V. Résibois. *Electrolyte Theory*. Harper & Row, 1968.
- [28] W. G. McMillan and J. E. Mayer. The statistical thermodynamics of multicomponents systems. *J. Chem. Phys.*, 13 :276, 1945.
- [29] N.G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland, 1992.
- [30] G. Wilemski. On the derivation of smoluchowski equations with corrections in the classical theory of brownian motion. *J. Stat. Phys.*, 14 :153, 1976.
- [31] T. J. Murphy and J. L. Aguirre. Brownian motion of n interacting particles. i. extension of the einstein diffusion relation to the n-particle case. *J. Chem. Phys.*, 57 :2098, 1972.
- [32] R. Zwanzig. Langevin theory of polymer dynamics in dilute solution. *Adv. Chem.Phys.*, 15 :325, 1969.
- [33] D. L. Ermak. A computer simulation of charged particles in solution. i. technique and equilibrium properties. *J. Chem. Phys.*, 62 :4189, 1975.
- [34] M. Jardat. Approche par dynamique brownienne des coefficients de transport de solutions d'électrolytes inorganiques. *Thèse de doctorat, Paris VI*, 1999.
- [35] M. D. Wood and H. L. Friedman. Brownian dynamics simulation of models for aqueous 1m nacl and 1/2m cuso4. *Zeit. Phys. Chem. N. F.*, 155 :121, 1987.
- [36] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, 1987.
- [37] J.P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 1986.

-
- [38] M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, and G. R. Kneller. Transport coefficients of electrolyte solutions from smart brownian dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 110 :7993, 1999.
- [39] P. S. Ramanathan and H. L. Friedman. Study of a refined model for aqueous 1-1 electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 54 :1086, 1971.
- [40] J. Happel and H. Brenner. *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Noordhoff International Publishing Leyden.
- [41] G. K. Batchelor. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *J. Fluid. Mech.*, 74 :1, 1976.
- [42] B. U. Felderhof. Hydrodynamic interactions between two spheres. *Physica A*, 89 :373, 1977.
- [43] J. Rotne and S. Prager. Variational treatment of hydrodynamic interaction in polymers. *J. Chem. Phys.*, 50 :4831, 1969.
- [44] P. Mazur and W. Van Saarloos. Many-sphere hydrodynamic interactions and mobilities in a suspension. *Physica A*, 115 :21, 1982.
- [45] C. W. J. Beenakker and P. Mazur. Self-diffusion of spheres in a concentrated suspension. *Physica A*, 120 :388, 1983.
- [46] O. Bernard. Résultats non publiés.
- [47] B. Cichocki and K. Hinsen. Dynamic computer simulation of concentrated hard sphere suspensions. *Physica A*, 166 :473, 1990.
- [48] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. i. lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. Lond.*, A 373 :27, 1980.
- [49] Frenkel.
- [50] B. U. Felderhof and R. B. Jones. Linear response theory of sedimentation and diffusion in a suspension of spherical particles. *Physica A*, 119 :591, 1983.
- [51] A. R. Altenberger. Quasihydrodynamic theory of ionic conductance in spatially homogeneous solutions of strong electrolytes. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 14 :957, 1981.
- [52] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation*. Springer, 1996.
- [53] G. R. Kneller, V. Keiner, M. Kneller, and M. Schiller. nmoldyn : A program package for a neutron scattering oriented analysis of molecular dynamics simulations. *Computer Physics Communication*, 91 :191, 1995.

- [54] F.O. Raineri M.D. Wood H.L. Friedman. Self-diffusion coefficients of ions in electrolyte solutions by nonequilibrium brownian dynamics. *J. Chem. Phys.*, 92 :649–657, 1989.
- [55] J.G. Kirkwood R.L. Baldwin P.J. Dunlop L.J. Gosting G. Kegeles. Flow equations and frames of reference for isothermal diffusion in liquids. *J. Chem. Phys.*, 33 :1505–1513, 1976.
- [56] J.F. Dufrêche, M. Jardat, T. Olynyk, and P. Turq. Mutual diffusion coefficients of charges particles in solution from brownian dynamics simulation. *J. Mol. Liq.*, 2001.
- [57] J.F. Dufrêche, O. Bernard, and P. Turq. Transport equations and reference frame for concentrated electrolyte solutions : a test of the self-consistency of the primitive model. application to mutual diffusion. *J. Mol. Liq. ???*, 2001.
- [58] E.C. Zhong H.L. Friedman. Self-diffusion and distinct diffusion of ions in solution. *J. Phys. Chem.*, 92 :1685–1692, 1988.
- [59] L. Couture and R. Zitoun. *Physique statistique*. Ellipses, 1992.
- [60] O. Bernard W. Kunz P. Turq L. Blum. Conductance in electrolyte solutions using the mean spherical approximation. *J. Phys. Chem.*, 96 :3833–3840, 1992.
- [61] O. Bernard W. Kunz P. Turq L. Blum. Self-diffusion in electrolyte solutions using the mean spherical approximation. *J. Phys. Chem.*, 96 :398–403, 1992.
- [62] E. Waisman and J. L. Lebowitz. Mean spherical model integral equation for charged hard spheres. 1. method of solution, 2. results. *J. Chem. Phys.*, 56 :3086, 1971.
- [63] L. Onsager. *Phys. Z.*, 28 :277, 1927.
- [64] S. Durand-Vidal, P. Turq, and O. Bernard. Model for the conductivity of ionic mixtures within the mean spherical approximation. 1.three simple ionic species. *J. Phys. Chem.*, 100 :17345, 1996.
- [65] L. C. W. Baker and D. C. Glick. Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. *Chem. Rev.*, 98 :3, 1998.
- [66] M.T. Pope. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer, 1983.
- [67] R. Massart and G. Hervé. Les stades de réduction successifs des hétéropolyanions molybdiques et tungstiques. *Revue de Chimie minérale*, 5 :501, 1968.
- [68] T. Olynyk, M. Jardat, D. Krulic, and P. Turq. Transport coefficients of an inorganic brownian particle in solution : the tungstosilicate anion. *J. Phys. Chem.*, 105 :7394–7398, 2001.

-
- [69] J. F. Lind Jr, J. J. Zwolenik, and R. M. Fuoss. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 :1557, 1959.
- [70] J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, and R. Wachter. *J. Sol. Chem.*, 9 :209, 1980.
- [71] H. Falkenhagen W. Ebeling. Equilibrium properties of ionized dilute electrolytes. In S. Petrucci, editor, *Ionic Interactions*, pages 1–60. Academic Press, 1971.
- [72] T. Cartailier, P. Calmettes, W. Kunz, P. Turq, and S. Rossy-Delluc. Cryptates as model brownons. i. small-angle neutron scattering experiments. *Mol. Phys.*, 80 :833, 1993.
- [73] S. Rossy-Delluc, T. Cartailier, P. Tivant, P. Turq, and N. Morel-Desrosiers. Cryptates as model brownons. ii. dynamic light scattering of aqueous cryptate solutions. *Mol. Phys.*, 82 :701, 1994.
- [74] A. Lehmani, T. Cartailier, S. Rossy-Delluc, and P. Turq. Non-ideality effect for the self-diffusion coefficients of lead cryptate by normal pulse polarography. *J. Electroanal. Chem.*, 416 :121, 1996.
- [75] M. Jardat, O. Bernard, C. Treiner, and P. Turq. *J. Phys. Chem. B*, 103 :8462, 1999.
- [76] J.-M. Lehn. Nobel lecture 8 december 1987 : Supramolecular chemistry - scope and perspectives : Molecules-supermolecules-molecular devices. *J. Incl. Phenom.*, 6 :351, 1988.
- [77] E. Kauffmann, J.-M. Lehn, and J.-P. Sauvage. Enthalpy and entropy of formation of alkali and alkaline-earth macrobicyclic cryptate complexes. *Helv. Chim. Acta*, 59 :1099, 1976.
- [78] V.M.M. Lobo. *Electrolyte Solutions, Data on Thermodynamic and Transport Properties*, volume I-II. Coimbra Editora, Lisbon, Portugal, 1984.

BIBLIOGRAPHIE

Rédigé en octobre 2001
Revu en mai 2007
pour l'obtention d'une version au format pdf