



**HAL**  
open science

# Mécanique et transport dans les milieux poreux déformables : prise en compte des corrélations ion-ion et application aux argiles smectiques

Tien Dung Le

► **To cite this version:**

Tien Dung Le. Mécanique et transport dans les milieux poreux déformables : prise en compte des corrélations ion-ion et application aux argiles smectiques. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0097 . tel-01749869

**HAL Id: tel-01749869**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749869>**

Submitted on 1 Oct 2020

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

---

# Mécanique et transport dans les milieux poreux déformables: prise en compte des corrélations ion-ion et application aux argiles smectiques

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 2 octobre 2013  
pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine  
Spécialité Mécanique-Énergétique

par

**Tien Dung LE**

*Ingénieur de l'École Supérieure de Génie Civil de Hanoï, Vietnam*

---

### Membres du Jury

M. Jean-Louis AURIAULT	Université Joseph Fourier, Grenoble ( <i>Président</i> )
Mme. Virginie MARRY	Université Pierre et Marie Curie, Paris ( <i>Rapporteur</i> )
M. Djimédo KONDO	Université Pierre et Marie Curie, Paris ( <i>Rapporteur</i> )
M. Márcio A. MURAD	Laboratório Nacional de Computação Científica Petrópolis, RJ, Brésil ( <i>Examineur</i> )
M. Christian MOYNE	Directeur de Recherche, CNRS, Université de Lorraine ( <i>Directeur de thèse</i> )



---

# Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu mon directeur de thèse, M. Christian MOYNE, Directeur de recherche au CNRS pour m'avoir encadré pendant la thèse. Je lui suis également reconnaissant pour ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. Sincèrement, grâce à lui j'ai pu apprendre beaucoup de choses dont certaines fort utiles pour mes travaux académiques bien sûr, mais aussi des choses importantes pour mon développement personnel. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

J'adresse de sincères remerciements à M. Marcio A. MURAD, Professeur au laboratoire LNCC au Brésil, pour son aide et ses conseils qu'il m'a prodigués à mon égard. Je remercie également sa famille pour son accueil chaleureux pendant mes séjours au Brésil.

Je voudrais remercier les rapporteurs de cette thèse Mme. Virginie MARRY et M. Djimédo KONDO, Professeurs de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je remercie également les autres membres de mon jury : M. Jean-Louis AURIAULT, M. Marcio A. MURAD et M. Christian Moyne pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Julia MAINKA à qui je souhaite plein de succès dans sa carrière de recherche. Je la remercie également pour son parfait accueil au Brésil. Je garderai un très bon souvenir de ces séjours.

Je tiens à remercier les secrétaires du LEMTA, Fatiha Boumendjel, Irene Leonard, Valérie Reichhart pour m'avoir facilité la vie dans les démarches doctorales.

Je remercie sincèrement l'équipe Pile à combustible de m'avoir adopté pendant trois ans, plus particulièrement :

- Vincent COEURLOT pour partager des passions : badminton, pingpong, LoL... Je lui souhaite notamment une bonne soutenance de thèse et une belle carrière d'ingénieur pour la suite.

- Adrien LAMIBRAC pour sa sympathie au sein du même bureau.

- Anthony THOMAS avec qui je peux partager plein de choses. Un voyage ensemble au Vietnam sera parfait.

- Nicolas CAREME pour son comique et son talent de Lol.

Merci à mes amis vietnamiens dans mon group Café Brabois : Ngat, Quan, Phuoc pour votre bonne humeur, pour toutes ces séances de rires et de sourires, et pour toutes ces discussions autour d'un café. Je n'oublie pas de remercier tous mes amis vietnamiens à Nancy : Luong, Thu, Thanh Tuan, Anh Tuan, Thai Mai, Do Huong... avec qui je peux partager notre culture vietnamienne.

Je ne peux pas également oublier de remercier mon laboratoire LEMTA dans son ensemble pour son soutien logistique et matériel qui ne fait jamais défaut aux doctorants. Je garderai un très bon souvenir de mon passage au LEMTA.

Mes dernières pensées iront vers ma famille, et surtout mes parents, pour leur soutien au cours de ces trois années et sans lesquels je n'en serais pas là aujourd'hui.



# Table des matières

<b>Nomenclature</b>	<b>9</b>
<b>Introduction</b>	<b>13</b>
<b>1 Introduction aux argiles gonflantes</b>	<b>17</b>
1.1 Structure nanoscopique des minéraux argileux . . . . .	17
1.2 Distribution des ions dans le système argile-eau . . . . .	19
1.2.1 Distribution des ions - Modèle de Poisson-Boltzmann . . . . .	20
1.2.2 Pression de gonflement et tenseur des contraintes de Maxwell . . . . .	24
1.3 Argiles gonflantes à trois échelles . . . . .	26
1.4 Travaux précédents et objectifs de la thèse . . . . .	27
<b>2 Fonctions de corrélation et tenseur des contraintes</b>	<b>31</b>
2.1 Fonctions de corrélation et équation de Ornstein-Zernike . . . . .	31
2.2 Relation entre propriétés thermodynamiques et fonction $g(r)$ . . . . .	34
2.2.1 Énergie interne . . . . .	34
2.2.2 Équation de la pression . . . . .	35
2.2.3 Potentiel chimique . . . . .	36
2.3 Tenseur des contraintes de Irving-Kirkwood . . . . .	38
<b>3 Modèle non local à deux échelles</b>	<b>41</b>
3.1 Introduction . . . . .	41
3.2 Théorie de la fonctionnelle de densité . . . . .	42
3.2.1 Mean spherical approximation (MSA) . . . . .	42
3.2.2 Modèle DFT/MSA pour un électrolyte inhomogène . . . . .	43
3.3 Équilibre mécanique de la phase de fluide . . . . .	48
3.4 Modèle à l'échelle du pore . . . . .	52
3.4.1 Électrochimie . . . . .	52
3.4.2 Déformation du solide . . . . .	52
3.4.3 Conditions limites . . . . .	53
3.4.4 Résumé du modèle nanoscopique . . . . .	53
3.5 Homogénéisation . . . . .	55
3.5.1 Développements asymptotiques . . . . .	56
3.5.2 Déplacement non oscillant . . . . .	57
3.5.3 Électrochimie locale . . . . .	57
3.5.4 Fermeture . . . . .	57

3.5.5	Contrainte effective macroscopique . . . . .	58
3.5.6	Résumé du modèle à deux échelles . . . . .	59
3.6	Microstructure stratifiée . . . . .	60
3.6.1	Distribution des ions . . . . .	60
3.6.2	Équilibre . . . . .	63
3.7	Résultats numériques . . . . .	65
3.7.1	Distribution des ions . . . . .	65
3.7.2	Composantes du tenseur des contraintes du fluide . . . . .	66
3.8	Conclusion et critique du modèle . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Autre fermeture à la nanoéchelle : fermeture HNC</b>	<b>73</b>
4.1	Approximation Hypernetted-Chain (HNC) . . . . .	73
4.2	HNC dans le <i>bulk</i> . . . . .	75
4.2.1	Les fonctions de corrélation . . . . .	75
4.2.2	Coefficient osmotique . . . . .	78
4.2.3	Coefficient d'activité . . . . .	81
4.3	HNC anisotrope pour la double couche . . . . .	84
4.3.1	Géométrie de la méthode . . . . .	85
4.3.2	Equation de Ornstein-Zernike bidimensionnelle . . . . .	85
4.3.3	Potentiel chimique et distribution des ions dans la double couche	87
4.3.4	Résolution numérique du problème de Kjellander-Marčelja . . . . .	95
4.3.5	Profils de concentration en l'absence d'effets d'images . . . . .	100
4.3.6	Test d'équilibre mécanique du modèle . . . . .	102
4.4	Prise en compte des effets d'images . . . . .	104
4.4.1	Notion d'image . . . . .	105
4.4.2	Cas de la double couche électrique . . . . .	106
<b>5</b>	<b>Modèle à trois échelles - Simulation d'une barrière</b>	<b>113</b>
5.1	Modèle microscopique . . . . .	114
5.1.1	Équilibre mécanique . . . . .	114
5.1.2	Transport des ions . . . . .	115
5.2	Homogénéisation . . . . .	118
5.2.1	Homogénéisation pour le problème mécanique . . . . .	119
5.2.2	Homogénéisation pour le problème de transport . . . . .	122
5.2.3	Résumé du modèle à trois échelles . . . . .	127
5.3	Simulation d'une barrière . . . . .	128
5.3.1	Résolution du problème de transport . . . . .	128
5.3.2	Résultats à la nanoéchelle d'un arrangement stratifié . . . . .	131
5.3.3	Résultats macroscopiques . . . . .	135
5.4	Conclusion . . . . .	136
	<b>Conclusion générale</b>	<b>139</b>
	<b>Appendice</b>	<b>147</b>

---

<b>A</b>	<b>Échelle nanoscopique</b>	<b>147</b>
A.1	Calcul de $\nabla \cdot \sigma_U$	147
A.2	Contraintes intermoléculaires pour l'arrangement stratifié	148
A.3	Résolution numérique des équations intégrales	151
<b>B</b>	<b>Calcul de l'image</b>	<b>155</b>
B.1	Calcul des potentiels d'images	155
B.2	Développement en images	159
B.3	Contribution des images au potentiel électrique moyen	161
B.4	Relation de réciprocité de Green	162
<b>C</b>	<b>Transformée de Fourier</b>	<b>165</b>
C.1	Transformée 1D	165
C.2	Transformée 3D	166
C.3	Transformée de Hankel	168
C.4	Transformée de Hankel numérique	169



# Nomenclature

## Symboles latins

$\mathbf{E}$	: champ électrique
$\mathbf{I}$	: tenseur d'identité
$\mathbf{I}_e$	: courant électrique dans les blocs
$\mathbf{I}_f$	: courant électrique dans les fissures
$\mathbf{J}$	: densité de flux molaire dans les fissures
$\mathbf{j}$	: densité de flux molaire dans les blocs
$\mathbf{j}_d$	: densité de flux de diffusion dans les blocs
$\mathbf{J}_{fd}$	: densité de flux de diffusion dans les fissures
$\mathbf{n}$	: normale extérieure à la phase solide
$\mathbf{r}, \mathbf{R}$	: vecteur position
$\mathbf{u}$	: déplacement du solide
$\mathbf{V}_f$	: vitesse du fluide
$\mathbf{V}_{fs}$	: vitesse du liquide par rapport au mouvement du solide
$\mathbf{v}_D$	: vitesse de Darcy dans les blocs
$c_i$	: concentration dans les blocs du constituant $i$
$C_i$	: concentration dans les fissures du constituant $i$
$c$	: fonction de corrélation directe
$c_{hs}$	: fonction de corrélation directe pour des sphères dures
$\tilde{c}$	: fonction de corrélation directe à courte portée
$d$	: diamètre des ions
$\mathcal{D}_i$	: coefficient de diffusion moléculaire du constituant $i$
$\mathbf{D}_i$	: coefficient de diffusion macroscopique du constituant $i$
$E_s$	: module d'Young
$F$	: énergie libre de Helmholtz
$\mathcal{F}$	: énergie libre intrinsèque
$G_i$	: coefficient de partage du constituant $i$
$g^{(n)}$	: fonction de corrélation à l'ordre $n$
$h$	: g-1
$H$	: semi distance de séparation entre deux plaques parallèles
$k$	: variable de Hankel
$k_B$	: constante de Boltzmann
$l$	: longueur à l'échelle nanoscopique
$L$	: longueur à l'échelle macroscopique

$n_f$	: fraction volumique macroscopique
$N$	: nombre des molécules
$p_b$	: pression du bulk
$p_w$	: pression de l'eau pure
$p$	: pression du fluide
$q_i$	: charge de l'ion $i$
$R$	: constante des gaz parfaits
$R_i$	: coefficient de retardation du constituant $i$
$r$	: distance entre deux points
$T$	: température
$U_N$	: potentiel intermoléculaire
$u_{ij}$	: potentiel intermoléculaire entre les ions $i$ et $j$
$u_{ij}^{hs}$	: potentiel intermoléculaire entre les ions $i$ et $j$ à courte portée
$v_i^{hs}$	: potentiel extérieur à courte portée
$V$	: potentiel extérieur
$y$	: h-c
$Y$	: cellule-unité
$Y_f$	: domaine occupé par le fluide dans une cellule-unité
$Y_s$	: domaine occupé par le solide dans une cellule-unité
$\partial Y_{fs}$	: interface solide/fluide dans une cellule-unité
$Z_N$	: intégrale de configuration
$z_i$	: valence de l'ion $i$

## Symboles grecs

$\Pi_d$	: tenseur de la pression de disjonction
$\sigma_f$	: tenseur des contraintes totales du fluide
$\sigma_s$	: tenseur des contraintes totales du solide
$\sigma_U$	: tenseur des contraintes intermoléculaires
$\sigma_V$	: tenseur des contraintes extérieures
$\sigma_K$	: tenseur des contraintes de gaz idéal
$\sigma_{el}$	: tenseur des contraintes intermoléculaires électrostatiques
$\sigma_{core}$	: tenseur des contraintes des sphères dures
$\sigma_V^{hs}$	: tenseur des contraintes des sphères dures/plan dur
$\nabla \cdot$	: divergence
$\nabla$	: gradient
$\gamma_i$	: coefficient d'activité du constituant $i$
$\Gamma_{fs}$	: interface solide/liquide
$\delta_{ij}$	: symbole de Kronecker
$\Delta$	: laplacien
$\epsilon$	: permittivité
$\varepsilon$	: petit paramètre de la méthode d'homogénéisation
$\kappa$	: inverse de la longueur de Debye
$\lambda_D$	: longueur de Debye
$\Lambda$	: longueur d'onde thermique de Broglie

---

$\mu$	: potentiel chimique
$\tilde{\mu}$	: potentiel électrochimique
$\mu_s$	: coefficient de Lamé
$\nu$	: coefficient de Poisson
$\xi$	: paramètre de Onsager
$\pi$	: pression de Donnan
$\pi_b$	: pression de disjonction du bulk
$\rho^{(n)}$	: fonction de distribution à l'ordre $n$
$\sigma$	: charge de la surface
$\tau$	: distance de séparation entre deux plaques parallèles
$\boldsymbol{\tau}_M$	: tenseur de Maxwell
$\phi$	: porosité du bloc
$\phi_i$	: coefficient osmotique du constituant $i$
$\Phi$	: potentiel électrique
$\chi$	: distance entre deux molécules dans un plan parallèle aux surfaces fluide/solide
$\psi$	: potentiel électrique relativement au bulk
$\Omega_f$	: domaine occupé par le fluide
$\Omega_f^*$	: domaine occupé par les ions
$\Omega_s$	: domaine occupé par le solide

## Indices

$b$	: bulk
$C$	: Coulomb
$core$	: courte portée
$d$	: diffusion
$D$	: Darcy
$el$	: électrique
$ex$	: excès
$exp$	: exponentielle
$f$	: fluide
$hs$	: sphère dure
$I$	: image
$K$	: cinétique
$osm$	: osmotique
$s$	: solide

## Exposants

$\hat{\phantom{x}}$	: transformée de Fourier
$\tilde{\phantom{x}}$	: transformée de Hankel
$T$	: transposée d'une matrice



# Introduction

Les milieux poreux déformables sont présents dans tous les aspects de la vie. Par exemple, les argiles gonflantes sont très répandues dans la nature. En agriculture, l'adsorption de l'eau par l'argile détermine l'aptitude des sols à transporter et à fournir l'eau et les éléments nutritifs. Les bentonites compactées jouent un rôle essentiel dans les différentes prévisions de stockage souterrain des déchets radioactifs de haute activité ainsi que comme barrière pour différents autres types de stockage. En génie civil, le gonflement et le retrait des sols argileux vont induire des contraintes dommageables pour les fondations et la structure des bâtiments. Des techniques utilisant les phénomènes électrocinétiques ont d'ores et déjà été utilisées pour extraire des polluants de sols argileux expansifs. Pour l'ingénieur de forage dans l'exploitation du pétrole, le gonflement est un problème essentiel pour la stabilité des puits. Les gels de polymère gonflant ont d'innombrables applications technologiques comme la délivrance régulière de médicaments, les lentilles de contacts, la fabrication des semi-conducteurs et dans l'industrie alimentaire. Les tissus biologiques hydratés (par exemple, les cartilages articulaires, les disques intervertébraux, le ménisque du genou, les vaisseaux sanguins, le tissu endothélial de la cornée) sont des exemples typiques de milieux poreux déformables chargés électriquement.

Par simplicité, nous allons restreindre ici notre discussion au système eau-électrolytes-argile. Les argiles gonflantes de type 2:1 sont formées de larges feuillets de phyllosilicates déformables, empilés en couche et séparés les uns des autres par une couche d'eau (eau adsorbée). Une propriété essentielle de beaucoup de systèmes colloïdaux argileux vient des substitutions isomorphes et de la présence de défauts dans le réseau cristallin de la smectite qui vont produire une densité surfacique de charges négatives à l'extérieur de chaque cristal. Quand l'argile va être immergée dans une solution d'électrolyte, la charge négative va provoquer un mouvement des particules chargées de la solution en attirant les contre-ions du fluide qui vont alors former un nuage chargé positivement au voisinage des surfaces. L'apparition de gradients de concentration dans le nuage des contre-ions et le déséquilibre ionique entre la solution électrolytique et le fluide environnant initialement électriquement neutre est à la base des nombreux phénomènes couplés mécaniques et électrochimiques observés à l'échelle macroscopique comme le gonflement. L'expansion du réseau argileux est la conséquence du changement de dimension du cristal quand de l'eau est ajoutée dans le réseau. Quand un cristal de phyllosilicate est placé dans une atmosphère humide, il est capable de prendre de l'eau qui pénètre entre les différents feuillets en générant des forces intermoléculaires qui vont agir de manière à rompre l'empilement des couches de silicate [23]. L'analyse microscopique de la composante électrostatique de

la pression de gonflement est bien connue et est traitée classiquement par la théorie de la double couche électrique due indépendamment à Gouy et Chapman [56]. Cette théorie a été appliquée à des électrolytes complètement dissociés à l'équilibre quand la distribution de charges et le champ électrique sont gouvernés par l'équation de Poisson-Boltzmann [21].

Les argiles gonflantes présentent toute une hiérarchie d'échelles de longueur distinctes. À la nanoéchelle, les particules argileuses sont composées de feuillets d'argile chargés et d'un espace interfoliaire saturé par une solution d'électrolyte. À la surface de chaque feuillet se développe une double couche électrique dont la longueur caractéristique typique est la longueur de Debye  $\mathcal{O}(10^{-9} \text{ m})$  [20]. À cette échelle, la solution d'électrolyte sera considérée comme un fluide continu contenant des ions. À la microéchelle de longueur caractéristique  $\mathcal{O}(10^{-6} \text{ m})$ , les agrégats argileux formés d'un empilement de feuillets interagissent avec une phase fluide ordinaire que nous dénommerons *bulk*. La macroéchelle est obtenue par l'ensemble des agrégats et la phase liquide (*bulk*). À une échelle supérieure, il serait légitime (ce que nous en ferons pas ici) de considérer les fissurations qui peuvent apparaître dans un sol argileux à l'échelle millimétrique comme une nouvelle échelle de longueur. . . Les procédures de changement d'échelle, c'est-à-dire comment formuler les lois constitutives à l'échelle macroscopique pertinente pour l'ingénieur, sont au coeur de notre démarche. Comme procédure de changement d'échelle, nous adopterons la méthode de l'homogénéisation périodique [4].

Pour l'étude d'un système d'électrolyte moléculaire, plusieurs méthodes existent. La dynamique moléculaire simule par exemple l'évolution au cours du temps des trajectoires d'un système de particules y compris le solvant (eau) considéré comme discret [37]. Elle fournit une solution très précise si les potentiels des forces en présence sont eux-mêmes précis. Toutefois, le procédé de l'homogénéisation périodique que nous utilisons dans ce travail suppose que l'on écrive les équations locales d'équilibre au sein des phases solide et fluide, ce qui n'est pas nécessairement une tâche aisée à partir de la dynamique moléculaire.

Dans ce travail, l'objectif principal sera de perfectionner le modèle de Poisson-Boltzmann pour prendre en compte les effets de corrélation entre ions. Nous ferons l'hypothèse d'un solvant continu puis nous utiliserons des modèles issus de la mécanique statistique pour décrire les effets électro-chimio-mécaniques. Nous considérerons les ions avec une taille finie mais nous recourrons à une approche continue en utilisant la théorie des fonctions de distributions. Une telle description présente en outre l'avantage de pouvoir être généralisée au cas de plusieurs types d'ions. La description continue retenue se prête aisément au changement d'échelle par la méthode de l'homogénéisation périodique permettant la propagation de la physique nanoscopique vers l'échelle macroscopique.

Du point de vue de la forme, ce document est composé de cinq chapitres aux objectifs assez distincts.

Au chapitre 1, les structures nanoscopiques des argiles seront présentées avec une attention particulière pour les argiles gonflantes de type 2:1. Le phénomène d'absorption des ions conduit à un problème de double couche électrique objet de nombreuses études de complexité différente. Dans ce premier chapitre, le modèle élémentaire de Poisson-Boltzmann sera rappelé. Dans le but de modéliser le système

---

argile-eau à l'échelle macroscopique, un schéma à trois échelles des argiles gonflantes sera présenté. À partir de ce point de départ, l'objectif de la thèse sera de développer successivement ces différents points de vue.

Au chapitre 2, pour dévoiler la mécanique statistique, la notion de fonction de corrélation des ions dans un électrolyte sera d'abord présentée. On rappellera qu'elle permet le calcul des propriétés thermodynamiques (pression, potentiel chimique) de la solution électrolytique. L'écriture de l'équilibre mécanique à l'échelle nanoscopique utilisera pour le tenseur des contraintes dans un électrolyte l'approche suggérée par Irving-Kirkwood [22] qui sera discutée à la fin de ce chapitre.

Au chapitre 3, un modèle non local à deux échelles (nano et microéchelle) est développé pour l'étude d'un milieu poreux gonflant saturé par une solution d'électrolyte en équilibre avec une solution externe que nous nommerons bulk. À la nanoéchelle, un modèle DFT/MSA (Density Functional Theory/Mean Spherical Approximation) combinant approche de la fonctionnelle de densité et une fermeture analytique pour les fonctions de corrélation ion-ion sera développé. Ensuite, une procédure d'homogénéisation pour un milieu spatialement périodique en utilisant une expansion asymptotique permettra d'effectuer le passage de la nanoéchelle à la microéchelle et à partir de la pression de disjonction définie à la nanoéchelle de donner la loi constitutive de la pression de gonflement définie à la microéchelle.

Au chapitre 4, l'échelle nanoscopique sera résolue encore plus précisément en utilisant la fermeture HyperNetted-Chain (HNC) et l'équation de Ornstein-Zernike pour un milieu non homogène. Les corrélations entre ions seront traitées de façon rigoureuse au moyen de cette seule fermeture. L'approximation HNC est connue pour être bien adaptée au cas d'un système avec de longues interactions ioniques.

Au chapitre 5, le milieu argileux gonflant sera modélisé par un modèle à trois échelles (nano, micro et macroéchelle) et deux niveaux de porosité (nano et micropores). À la nanoéchelle, la solution est fondée sur le modèle HNC du chapitre précédent. À l'échelle microscopique, la phase fluide ayant les propriétés d'une phase fluide ordinaire (bulk) co-existe avec les particules argileuses. Le transport des ions a lieu au sein du bulk, les particules argileuses étant supposées en équilibre thermodynamique avec le bulk. Le résultat final à la macroéchelle après homogénéisation donne la loi constitutive de la pression de gonflement ainsi qu'un problème de transport homogénéisé. Ce modèle à trois échelles est appliqué à la simulation de barrières argileuses avec migration des ions (monovalents et bivalents).



# Chapitre 1

## Introduction aux argiles gonflantes

LES milieux poreux gonflants comme les argiles de type 2:1 sont présents dans plusieurs secteurs de la vie (génie civil, ingénierie pétrolière, biomécanique, ...). Le comportement de retrait-gonflement de ce type de milieux suscite beaucoup d'interrogations qui méritent d'être résolues. Il est donc important, à partir de la connaissance de leur structure nanoscopique, de décrire les mécanismes électrochimio-mécaniques mis en jeu afin de pouvoir par changement d'échelle analyser et prédire leur comportement à l'échelle macroscopique.

### 1.1 Structure nanoscopique des minéraux argileux

A l'échelle nanoscopique, les minéraux argileux sont séparés en deux types de matériau dépendant de l'organisation des feuillets en deux ou trois couches. Les deux types de couches sont la couche tétraédrique (T) et la couche octaédrique (O). La couche tétraédrique (Fig. 1.1) est formée d'un ion silicium  $\text{Si}^{4+}$  entouré par quatre ions oxygènes  $\text{O}^{2-}$  placés au sommet d'un tétraèdre. La couche octaédrique (Fig. 1.2) est constituée d'un ion d'aluminium  $\text{Al}^{3+}$  ou de magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  entouré par six groupes hydroxydes  $\text{OH}^-$ . Un phénomène important qui peut avoir lieu dans les feuillets est une substitution isomorphe gardant les dimensions du feuillet quasi inchangées : dans chacune des deux couches décrites précédemment, un cation peut être remplacé par un cation de même taille (pour tenir dans le site octaédrique ou tétraédrique) mais de charge inférieure. Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives qui, par souci de simplification, vont être localisées à la surface des feuillets. Par exemple, dans le cas d'une argile de type montmorillonite, un ion  $\text{Mg}^{2+}$  va être substitué à l'un des six ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche octaédrique.

Suivant la structure du feuillet, on distingue principalement deux types d'argile (voir Fig. 1.3) : les argiles 1:1 avec un feuillet (TO) composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique et les argiles 2:1 avec un feuillet (TOT) composé d'une couche octaédrique en sandwich entre deux couches tétraédriques. Les argiles 1:1 avec un feuillet de type TO qui ont une unité structurale de base dissymétrique, sont représentées par le groupe des kaolinites et des serpentites. Les

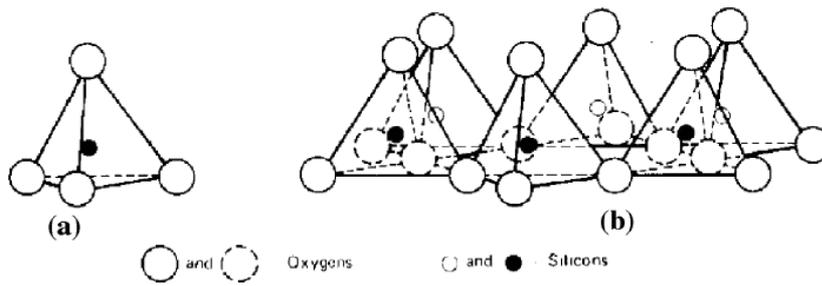


FIGURE 1.1 – (a) Unité tétraédrique à coeur de silicium ; b) Schéma d'une couche de tétraèdre avec arrangement hexagonal.

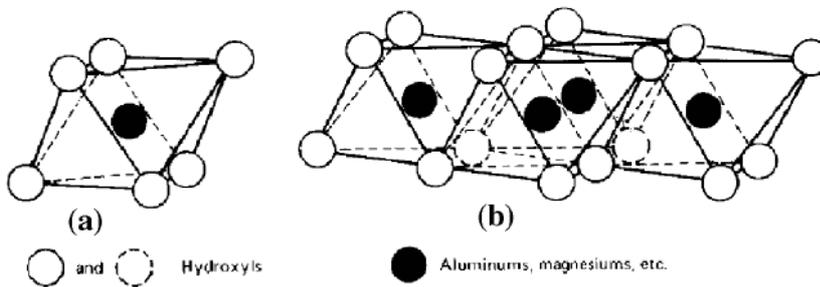


FIGURE 1.2 – (a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdre [40].

argiles de type 2:1 avec un feuillet TOT qui ont une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes (illites, smectites, interstratifiés, chlorites, vermiculites) dont la structure et les propriétés sont très variables.

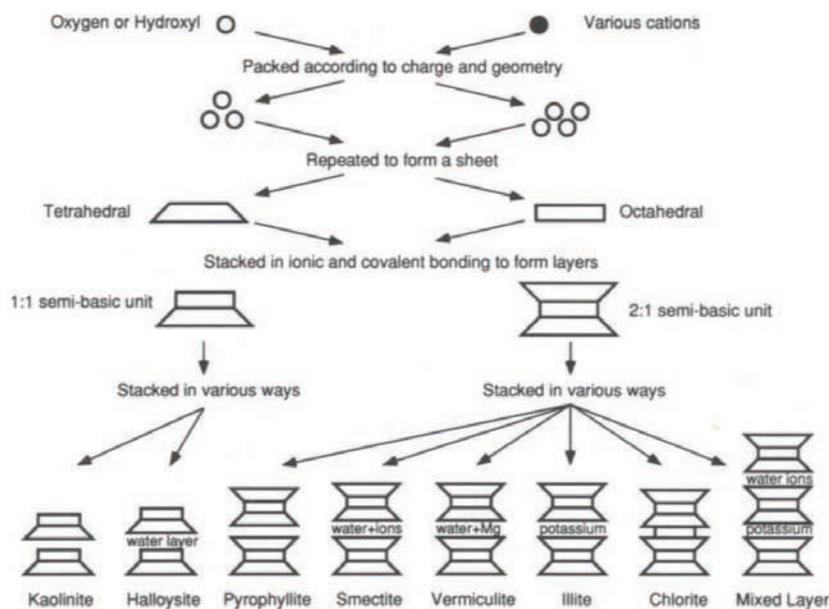


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de quelques groupes de minéraux argileux [40].

Les smectites comportent entre les feuillets un espace interfoliaire contenant de

l'eau et des ions compensateurs mobiles et facilement échangeables afin d'assurer l'électroneutralité globale du système feuillet + phase fluide interfoliaire. Les feuillets sont faiblement liés. Plusieurs couches d'eau peuvent s'intercaler entre les feuillets dans l'espace interfoliaire. La Fig. 1.4 montre deux types de smectites : la montmorillonite notée G où les cations dans la couche octaédrique sont principalement de l'aluminium et la saponite notée B avec principalement des ions magnésium. Les smectites possèdent sa charge de surface négative provoquant la possibilité d'échange de cations dans l'espace interfoliaire. La structure de la montmorillonite est montrée dans le diagramme de la Fig. 1.5.

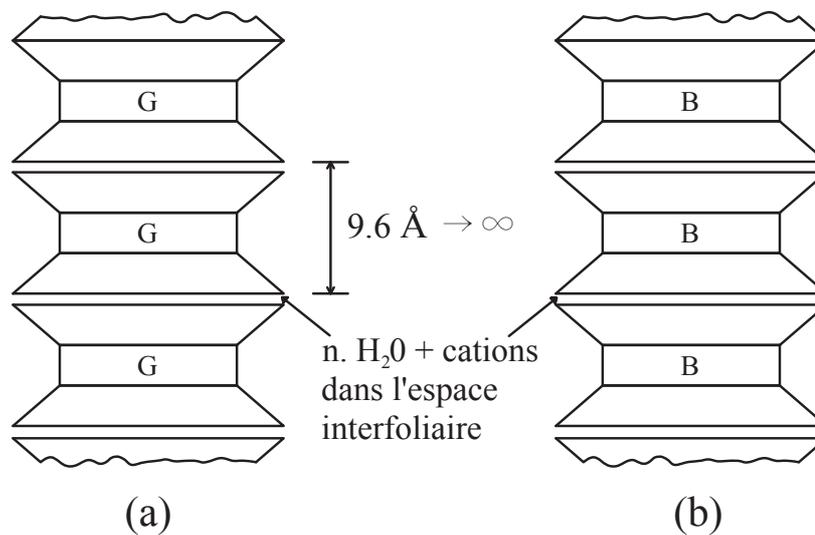


FIGURE 1.4 – Diagramme schématique de la structure des smectites ; (a) Montmorillonite ; (b) Saponite [40].

## 1.2 Distribution des ions dans le système argile-eau

Dans la partie précédente, les divers types d'argile ont été présentés en les distinguant par leur organisation à l'échelle nanoscopique. Dans ce travail, nous allons nous intéresser plus particulièrement au cas des montmorillonites qui sont des argiles gonflantes de type 2:1 avec un espace interfoliaire contenant de l'eau et des ions chargés d'assurer l'électroneutralité globale du système. Les solides chargés négativement vont avoir tendance à attirer les cations en créant ainsi une couche de cations au voisinage de la surface du solide. La distribution des ions (anions et cations) dans l'espace interfoliaire au voisinage des surfaces solides chargées négativement est étudiée afin de décrire électrostatiquement ce système. Ce problème est connu classiquement comme celui de la double couche électrique (une couche d'anion + une couche de cation).

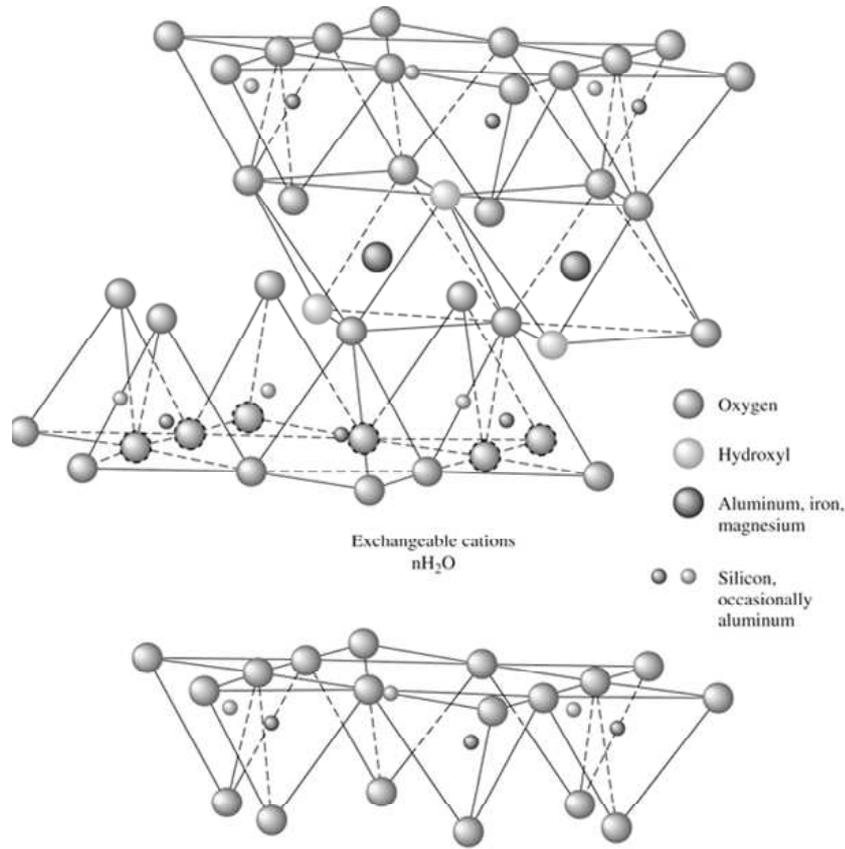


FIGURE 1.5 – Diagramme de la structure de montmorillonite [40].

### 1.2.1 Distribution des ions - Modèle de Poisson-Boltzmann

Imaginons un système de deux parois solides planes parallèles imperméables et chargées négativement. Les deux plans sont séparés par une distance  $2H$ . L'espace entre les plans qui contient une solution d'électrolyte est en équilibre thermodynamique avec un réservoir extérieur (appelé "bulk") contenant une solution du même électrolyte. Pour assurer l'électroneutralité globale du système (charges contenues à l'interface et phase liquide interfoliaire), les cations vont aller préférentiellement vers les surfaces tandis que les anions vont être exclus de la proximité des surfaces (cf. Fig. 1.6). L'équation de Poisson-Boltzmann [40] qui considère les ions ponctuels sans interaction entre eux fournit une description de ce type de situation. La charge électrique de la surface est distribuée uniformément.

On étudie le cas d'un électrolyte symétrique 1:1 (par exemple  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) contenu dans le système en cherchant les distributions de ces ions dans la double couche ( $c_{\text{Na}^+}$  et  $c_{\text{Cl}^-}$ ). Dans le bulk, l'électroneutralité est supposée vérifiée en chaque point et les concentrations de cation et d'anion sont donc identiques :  $c_{\text{Na}^+}^b = c_{\text{Cl}^-}^b$ .

Si  $\mathbf{E}$ ,  $\Phi$  et  $q$  désignent respectivement le champ électrique, le potentiel électrique et la densité volumique de la charge dans la double couche, les équations décrivant

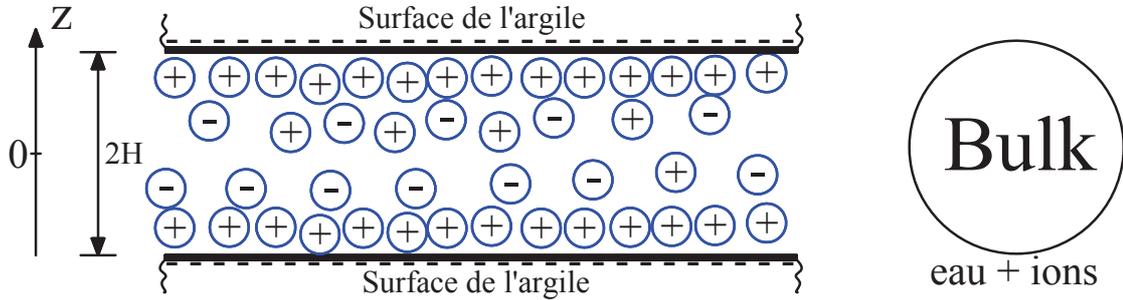


FIGURE 1.6 – Schéma du système de double couche électrique.

l'électrostatique du système s'écrivent

$$\nabla \cdot (\epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}) = q \quad (1.1)$$

$$q = F(c_{\text{Na}^+} - c_{\text{Cl}^-}) \quad (1.2)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi \quad (1.3)$$

où  $F$  est la constante de Faraday,  $\epsilon_0$  la permittivité électrique du vide et  $\epsilon$  la permittivité relative de l'eau que l'on supposera constante.

Dans le cas 1D,  $\Phi$  est une fonction de la seule coordonnée spatiale perpendiculaire aux plaques  $z$ . À partir des équations (1.1), (1.2) et (1.3), on obtient

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \Phi}{dz^2} = -F(c_{\text{Na}^+} - c_{\text{Cl}^-}) \quad (1.4)$$

avec la condition à la paroi (où  $\mathbf{n}$  est la normale extérieure à la phase solide) et  $\sigma < 0$  est la charge surfacique :

$$\mathbf{E} \cdot \mathbf{n} = -\frac{d\Phi}{dn} = -\frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} \quad (1.5)$$

Dans le but de calculer la distribution des ions, on introduit le potentiel chimique pour un mélange idéal [5, 23]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c_i^{ref}} \quad (1.6)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits, l'indice  $i$  désigne le type d'ion ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ). Le premier terme  $\mu_i^0$  désigne le potentiel chimique de référence de l'ion  $i$  à la concentration  $c_i^{ref}$  où  $\mu_i^0$  a priori une fonction de la température  $T$  (supposée uniforme) et de la pression  $P$  (effet négligé) est une constante.

Si l'on ajoute le travail nécessaire en luttant contre les forces électriques pour amener l'ion  $i$  de l'infini (où le potentiel électrique est par définition nul) au point où il vaut  $\Phi$ , on introduit alors le potentiel électrochimique

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i}{c_i^{ref}} + F z_i \Phi \quad (1.7)$$

où  $z_i$  est la valence des ions de type  $i$ .

Le potentiel électrochimique n'est connu qu'à une constante près dont on verra qu'elle est sans importance ici. Le potentiel électrochimique des ions dans le bulk où le potentiel électrique  $\Phi_b$  est uniforme est donné par

$$\tilde{\mu}_i^b = \mu_i^0 + RT \ln \frac{c_i^b}{c_i^{ref}} + Fz_i \Phi_b \quad (1.8)$$

À l'équilibre thermodynamique, le potentiel électrochimique est uniforme  $\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^b$  et à partir des équations (1.7) et (1.8), on obtient la distribution de Boltzmann des ions qui est une fonction de la concentration du bulk  $c_i^b$  et du potentiel électrique relativement au bulk  $\psi = \Phi - \Phi_b$  :

$$c_i = c_i^b \exp\left(-\frac{Fz_i\psi}{RT}\right) \quad (1.9)$$

Dans le bulk, comme l'électroneutralité est vérifiée en tout point,  $c_{\text{Na}^+}^b = c_{\text{Cl}^-}^b \equiv c_b$ . En utilisant (1.4) et (1.9), on a pour  $-H < z < H$  :

$$\begin{aligned} \epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\psi}{dz^2} &= -Fc_b \left[ \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \right] \\ &= 2Fc_b \sinh\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \end{aligned} \quad (1.10)$$

D'où

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{2Fc_b}{\epsilon\epsilon_0} \sinh\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \quad (1.11)$$

avec les conditions à la paroi

$$-\epsilon\epsilon_0 \frac{d\psi}{dz} = \sigma \quad \text{en } z=H \quad (1.12)$$

L'équation (1.12) donne l'équation vérifiée pour le potentiel électrique  $\psi$  dans le cas 1D de la double couche électrique. Avec  $c_b$  donné, on est capable de calculer numériquement  $\psi$  en fonction de  $z$  pour déterminer les distributions des ions à partir de la distribution de Boltzmann (1.9).

En plus, il est nécessaire de présenter un paramètre important dans la théorie de liquide ionique dénommé la longueur de Debye définie par

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{\sum_i q_i^2 c_i} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

où  $q_i$  est la charge de l'ion  $i$ .

La longueur de Debye est une fonction de l'inverse des concentrations des ions. Par exemple, avec  $c_b = 0.1M$  dans le bulk,  $\lambda_D = 1 \text{ nm}$ . En particulier, la longueur

de Debye caractérise l'épaisseur de la double couche électrique. Dans un électrolyte, elle définit l'échelle de longueur sur laquelle les ions interagissent.

Quelques résultats numériques donnant le potentiel électrique et la distribution des ions sont donnés dans les Fig. 1.7 et Fig. 1.8. La concentration des cations qui augmente en allant vers la paroi ( $z = H$ ) est plus grande que celle des anions qui évolue en sens inverse conformément à ce qui est attendu.

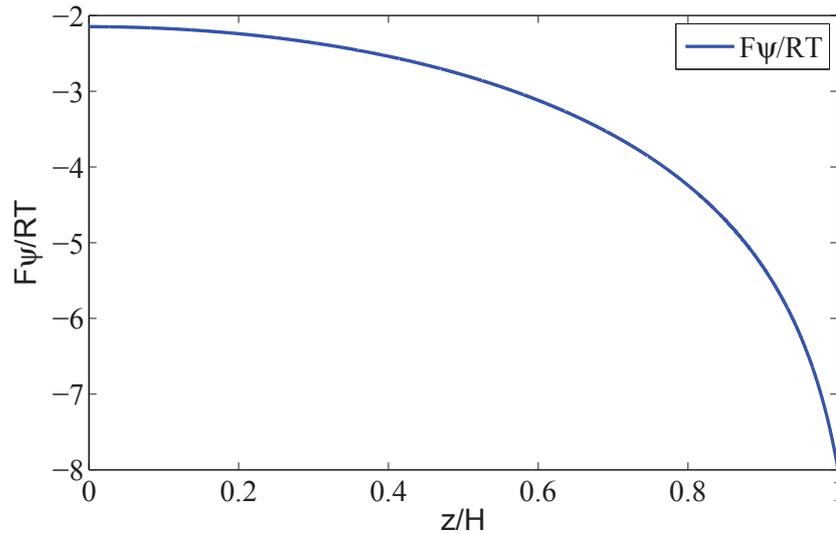


FIGURE 1.7 – Potentiel électrique dans le cas d'un électrolyte 1:1,  $c_b = 0.001$  M;  $\sigma = -0.1$  C.m<sup>-2</sup>;  $H = 10$  nm.

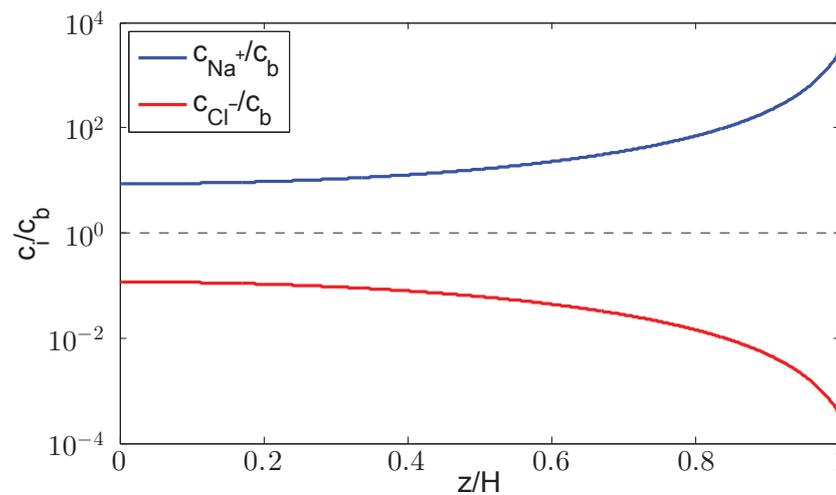


FIGURE 1.8 – Distribution des ions dans le cas d'un électrolyte 1:1,  $c_b = 0.001$  M;  $\sigma = -0.1$  C.m<sup>-2</sup>;  $H = 10$  nm.

## 1.2.2 Pression de gonflement et tenseur des contraintes de Maxwell

Un phénomène important observé pour les smectites concerne le gonflement dû aux effets électrochimiques du système argile-eau. Plus précisément, les interactions électrostatiques entre les ions et les solides provoquent la pression de disjonction (à l'échelle nanoscopique) ou la pression de gonflement (à l'échelle macroscopique) qui entraîne le gonflement des argiles. Cette pression va être calculée ci-dessous pour un système de double couche électrique en utilisant le modèle de Poisson-Boltzmann.

Dans le fluide, l'équation d'équilibre mécanique s'écrit [47]

$$-\nabla p + q\mathbf{E} = 0 \quad (1.14)$$

où  $p$  est la pression de la phase fluide.

Dans le cas 1D de la double couche, cette équation devient

$$-\frac{dp}{dz} + qE = 0 \quad (1.15)$$

En utilisant les équations (1.2), (1.9) et (1.3), l'équation (1.15) devient

$$-\frac{dp}{dz} + 2Fc_b \sinh\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \frac{d\psi}{dz} = 0 \quad (1.16)$$

$$-\frac{d}{dz} \left\{ p - 2RTc_b \cosh\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \right\} = 0 \quad (1.17)$$

D'où

$$p - 2RTc_b \cosh\left(\frac{F\psi}{RT}\right) = \text{constante} \quad (1.18)$$

Imaginons le cas où les deux plaques sont très éloignées, on trouve le comportement du bulk au milieu des plaques où  $\psi = 0$  et  $p = p_b$  (où  $p_b$  est la pression du bulk), l'équation (1.18) donne

$$p - 2RTc_b \cosh\left(\frac{F\psi}{RT}\right) = p_b - 2RTc_b \quad (1.19)$$

La pression de la phase fluide est donc finalement donnée par

$$\begin{aligned} p &= p_b + 2RTc_b \left[ \cosh\left(\frac{F\psi}{RT}\right) - 1 \right] \\ &= p_b + RT [c_{\text{Na}^+} + c_{\text{Cl}^-} - 2c_b] \\ &= p_b + \pi \end{aligned} \quad (1.20)$$

en introduisant la pression osmotique de Donnan [10]

$$\pi = RT [c_{\text{Na}^+} + c_{\text{Cl}^-} - 2c_b] \quad (1.21)$$

Le résultat (1.20) est bien le résultat attendu : relativement au bulk, la pression du fluide varie comme la pression osmotique donnée pour une solution idéale par

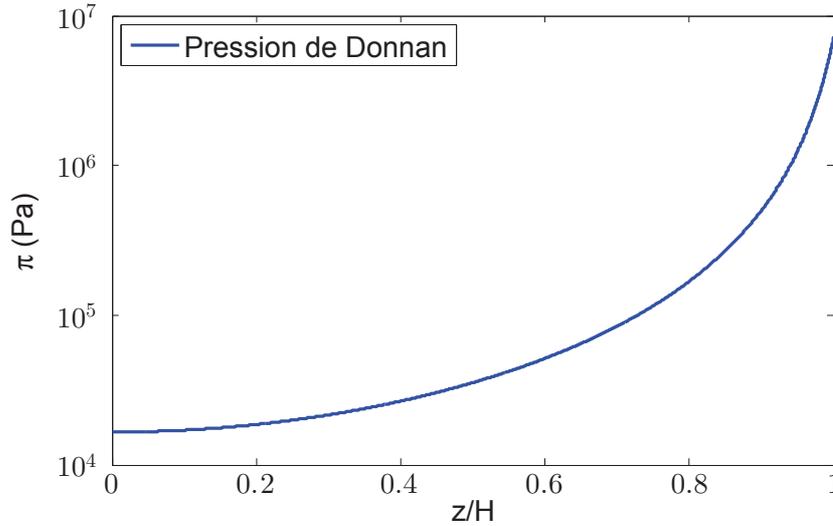


FIGURE 1.9 – Pression de Donnan dans le cas d’un électrolyte 1:1,  $c_b = 0.001$  M;  $\sigma = -0.1$  C.m $^{-2}$ ;  $H = 10$  nm.

la relation (1.21). L’équilibre mécanique apparaît donc comme une conséquence de l’équation de Poisson-Boltzmann.

Un résultat numérique est montré sur la Fig. 1.9 pour la pression osmotique de Donnan dans la double couche.

La différence entre la pression au centre des parois ( $z = 0$ ) et la pression du bulk donne la pression de disjonction

$$\Pi_d = p(z = 0) - p_b = \pi(z = 0) = 2RTc_b \left[ \cosh \left( \frac{F\psi(z = 0)}{RT} \right) - 1 \right] \quad (1.22)$$

La pression de disjonction est la force qui s’exerce sur les solides pour maintenir la distance de séparation  $2H$ . Ici, elle est calculée simplement au centre des parois où le champ électrique est nul. On va montrer plus tard qu’elle peut être calculée en n’importe quelle position dans la double couche. Par conséquent, le modèle de Poisson-Boltzmann prédit toujours un gonflement mais pour des cations de valence plus grande que 1, un phénomène de retrait peut être observé [35].

### Tenseur des contraintes de Maxwell

Dans un milieu diélectrique comme la double couche, la force due au champ électrique  $\mathbf{E}$  s’exerçant sur le liquide est liée au tenseur des contraintes de Maxwell défini par [32]

$$(\tau_M)_{ij} = \epsilon\epsilon_0 \left( E_i E_j - \frac{E^2}{2} \delta_{ij} \right) \quad (1.23)$$

où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker.

La pression  $p$  du fluide (scalaire dans le cas d’un électrolyte idéal) est décomposée par référence à la pression du bulk  $p_b$  en introduisant, en suivant la proposition de Derjaguin [8], la pression de disjonction  $\Pi_d$ , par

$$-p \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_M = -(p_b + \pi) \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_M = -p_b \mathbf{I} - \Pi_d \quad (1.24)$$

où les symboles en gras dans l'équation au-dessus désignent les tenseurs.

Dans le cas 1D de la double couche où seule la composante normale à la paroi du champ électrique  $E_z$  est non nulle, la composante  $(\tau_M)_{zz}$  du tenseur de Maxwell s'écrit

$$(\tau_M)_{zz} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} E_z^2 \quad (1.25)$$

La force due au champ électrique, à la fois du fait de la présence des charges surfaciques et du fait du nuage ionique plus riche en contre-ions pour assurer l'électroneutralité globale du système est donc une traction.

La force totale s'exerçant sur le fluide (pression de disjonction) composée de la force osmotique et de la force électrique est donnée par

$$\begin{aligned} \Pi_d &= \pi - (\tau_M)_{zz} \\ &= RT [c_{\text{Na}^+} + c_{\text{Cl}^-} - 2c_b] - \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} E_z^2 \end{aligned} \quad (1.26)$$

La pression de disjonction, calculée ici pour toutes les positions entre deux parois, dépend de la concentration des ions et du champ électrique. En particulier, à la paroi en  $z = H$  où  $E_z = -\sigma/\epsilon\epsilon_0$ , il vient

$$(\tau_M)_{zz}(z = H) = \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (1.27)$$

La pression de disjonction à la paroi est donc donnée par

$$\begin{aligned} \Pi_d &= p(z = H) - p_b - (\tau_M)_{zz}(z = H) \\ &= RT [c_{\text{Na}^+} + c_{\text{Cl}^-} - 2c_b]_{z=H} - \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0} \end{aligned} \quad (1.28)$$

La relation (1.28) est un cas particulier simple de ce que nous appellerons au chapitre 3 le théorème du contact. À l'interface fluide/plan dur, les efforts normaux exercés par le fluide sur le solide sont la somme des effets du tenseur de gaz idéal (confondu avec l'opposée de la pression osmotique dans le cas de l'électrolyte idéal traité dans ce chapitre) et du tenseur de Maxwell.

En utilisant la relation  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ , la distribution de Boltzmann pour les ions et l'équation de Poisson-Boltzmann, on peut vérifier analytiquement que  $\Pi_d$  donnée par (1.26) est bien constante en fonction de  $z$  et est donc bien donnée par l'expression (1.22). En conclusion, l'équilibre mécanique est vérifié dans le cas du modèle de Poisson-Boltzmann.

### 1.3 Argiles gonflantes à trois échelles

Un modèle à trois échelles est proposé pour caractériser les milieux argileux gonflants. L'argile gonflante est considérée comme un milieu à deux niveaux de porosité (nano et micro-pores) et à trois échelles séparées : nano, micro et macroéchelle (Murad et Moyne [46]). À la nanoéchelle, le milieu est composé de feuillets argileux

parallèles chargés négativement avec un espace interfoliaire saturé par une solution aqueuse d'électrolyte. Le problème de Mécanique Statistique sera résolu à cette échelle en traitant des effets électro-chimio-mécaniques. À la microéchelle, l'agrégat argileux gonflant de taille micrométrique se compose des paquets de feuillets argileux empilés parallèlement en équilibre avec un bulk extérieur. L'ensemble des agrégats argileux représente la macrostructure du système. Le transport des ions aura lieu dans les micropores qui seront considérés comme un bulk puisque dans la solution électrolytique, l'électroneutralité sera vérifiée localement.

Ce modèle complet nous permet de modéliser un système argileux gonflant de la nano à la macroéchelle par une méthode d'homogénéisation.

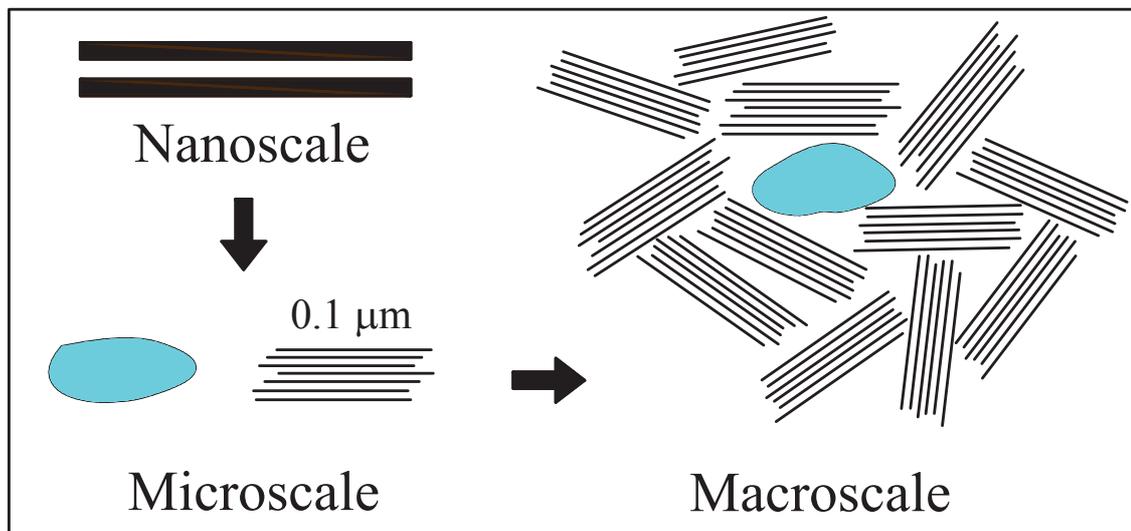


FIGURE 1.10 – Modèle à trois échelles pour les milieux argileux gonflants.

## 1.4 Travaux précédents et objectifs de la thèse

### Travaux précédents

En supposant les ions ponctuels et sans interaction, le modèle de Poisson-Boltzmann pour calculer la répartition des ions dans la double couche néglige les effets de corrélation entre les ions. De plus, ce modèle prédit toujours une pression de gonflement positive, ce qui n'est pas vrai dans le cas des cations de valence plus grande que 1 [35]. Il est donc nécessaire d'avoir des modèles plus avancés pour traiter plus précisément ce problème à la nanoéchelle.

Un modèle à deux échelles (nano et micro-échelle) a été proposé par Moyne et Murad [43, 44] pour modéliser un système d'agrégats argileux gonflants saturés par une solution d'électrolyte en équilibre avec un bulk. La solution de Poisson-Boltzmann est utilisée à la nanoéchelle pour traiter les phénomènes électro-chimio-mécaniques. Une procédure d'homogénéisation pour un milieu spatialement périodique est réalisée afin de passer de la nanoéchelle à la microéchelle. Ce travail permet de passer de la pression de disjonction définie à l'échelle nanoscopique à la loi constitutive de la pression de gonflement définie à l'échelle supérieure.

Pour décrire le problème couplé de la mécanique et du transport des ions, un modèle à trois échelles est proposé par Murad et Moyne [46]. Le milieu argileux gonflant est caractérisé par trois échelles distinctes (nano, micro, macro-échelle) et deux niveaux de porosité (nano et micropores). À la nanoéchelle, les particules argileuses sont composées de feuillets d'argile chargés et d'un espace interfoliaire saturé par un électrolyte. La solution à cette échelle est fondée sur le modèle de Poisson-Boltzmann. La mécanique des particules argileuses est gouvernée par un principe de Terzaghi avec une contrainte effective modifiée incorporant la pression de disjonction. À l'échelle microscopique, cette phase de particules argileuses est ajoutée une phase fluide où les propriétés de l'eau (excepté éventuellement au voisinage immédiat des interfaces) sont les propriétés d'une phase fluide ordinaire (bulk), les ions étant transportés par convection et diffusion. Après homogénéisation par une approche de type double porosité, le résultat final à l'échelle macroscopique donne la loi constitutive pour la pression de gonflement ainsi qu'un problème du transport homogénéisé.

### Objectifs de la thèse

Dans le but d'améliorer la résolution des problèmes à la nanoéchelle, la taille des ions et les effets de corrélation sont pris en compte dans des modèles plus avancés. Pour comprendre les propriétés thermodynamiques du système d'électrolyte, il est usuel d'utiliser les fonctions de distribution des ions en introduisant au travers de l'équation d'Ornstein-Zernike les fonctions de corrélation (Chapitre 2). En utilisant cette approche, deux modèles DFT/MSA (Chapitre 3) et HNC anisotrope (Chapitre 4) sont développés dans la suite de ce travail traitant rigoureusement des effets électrochimiques dans la solution d'électrolyte.

La méthode DFT/MSA (Chapitre 3) formule l'équilibre des ions dans l'espace interfoliaire au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité ("Density Functional Theory" ou DFT). Pour les corrélations ions-ions, cette méthode va utiliser une fermeture appelée "Mean Spherical Approximation" (MSA) fournissant une solution analytique pour la fonction de corrélation directe.

Le chapitre 4 utilise une autre fermeture pour les corrélations ions-ions appelée "Hypernetted Chain Approximation" (HNC) connue pour être bien adaptée au cas des interactions (coulombiennes) à longue portée. Au moyen de cette seule hypothèse sur la fermeture, elle fournit une solution pour le milieu non homogène que constitue la double couche.

En développant l'approche à deux échelles de Moyne et Murad [43, 44], un modèle non local à deux échelles fondé sur la méthode DFT/MSA décrivant les processus à la nanoéchelle est élaboré dans le chapitre 3. L'équilibre mécanique dans la double couche est traité rigoureusement en utilisant la démarche proposée par Irving-Kirkwood [22]. Elle permet en particulier de faire un test de la qualité "mécanique" du modèle à la nanoéchelle en vérifiant pour chaque plan entre les interfaces fluide/solide parallèles la constance des efforts appliqués.

Dans le chapitre 5, un modèle à trois échelles est construit en utilisant la méthode des développements asymptotiques à échelles multiples (homogénéisation périodique) puis appliqué à un échange d'ions entre  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ . À la nanoéchelle, la solution du système d'électrolyte à trois types d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  est ana-

lysée au moyen de la méthode HNC anisotrope. Enfin le modèle à trois échelles est appliqué à la simulation d'une barrière d'argile avec migration des ions monovalents et divalents dans le milieu argileux gonflant.



## Chapitre 2

# Fonctions de corrélation et tenseur des contraintes du fluide

DANS le but de comprendre les propriétés thermodynamiques d'une solution d'électrolyte, il est important d'introduire les fonctions de distribution des ions dans le système en les reliant avec les fonctions de corrélation entre une paire d'ions. Une contribution fondamentale est donnée par l'équation de Ornstein-Zernike qui définit la fonction de corrélation directe en décomposant les effets d'interaction intermoléculaire en deux parties directe et indirecte. Ensuite, l'ensemble des propriétés thermodynamiques comme l'énergie interne, la pression, le potentiel chimique seront présentées en les reliant avec les fonctions de corrélation [38]. Comme nous aurons besoin d'approfondir ces notions aux chapitres 3 et 4, nous avons détaillé l'obtention de ces relations familières aux spécialistes de mécanique statistique et auxquelles le lecteur pressé pourra simplement se référer.

Pour terminer ce chapitre, une définition du tenseur intermoléculaire des contraintes dans un milieu fluide sera présentée en suivant la méthode de Irving-Kirkwood [22] décrivant la mécanique à l'échelle nanoscopique.

### 2.1 Fonctions de corrélation et équation de Ornstein-Zernike

Remarque préliminaire : l'ensemble des calculs est présenté ici dans l'ensemble canonique où le nombre de molécules  $N$ , le volume  $V$  et la température (absolue)  $T$  sont fixés. L'extension à l'ensemble grand canonique où le potentiel chimique  $\mu$ , le volume  $V$  et la température  $T$  sont fixés est sans difficulté. Le lecteur intéressé pourra, par exemple, se référer à Hill [19].

Considérons un système de  $N$  particules dans un volume  $V$  à la température  $T$ . La probabilité de trouver ces  $N$  particules au voisinage des positions  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  est

donnée par

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \quad (2.1)$$

où  $Z_N$  est l'intégrale de configuration donnée par

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.2)$$

et où  $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  désigne le potentiel intermoléculaire supposé ne dépendre que de la position respective des  $N$  ions,  $\beta = 1/(k_B T)$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

La probabilité de trouver  $n$  ( $\leq N$ ) particules aux positions  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$  quelle que soit la position des  $N - n$  particules restantes est donnée par

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \quad (2.3)$$

Maintenant la probabilité qu'une molécule quelconque parmi les  $N$  se trouve au voisinage de  $\mathbf{r}_1$ , une deuxième au voisinage de  $\mathbf{r}_2, \dots$ , et une  $n$ -ième molécule quelconque au voisinage de  $\mathbf{r}_n$  quelles que soient les positions des particules restantes est donnée par :

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.4)$$

Le préfacteur  $N!/(N-n)!$  vient de ce que l'on a  $N$  choix possibles pour la première molécule,  $N-1$  pour la deuxième, ...  $\rho^{(n)}$  est appelée fonction de distribution à l'ordre  $n$ . À l'ordre 1,  $\rho^{(1)}$  désigne la fonction de distribution la plus simple et  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$  désigne la probabilité de trouver une molécule quelconque au voisinage du point  $\mathbf{r}_1$  dans le volume  $d\mathbf{r}_1$ . Pour un fluide homogène où  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$  est indépendant de  $\mathbf{r}_1$ , on peut écrire

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} \underbrace{\int P^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}_1 = \frac{N}{V} = \rho \quad (2.5)$$

où  $\rho$  est la densité volumique des particules.

La fonction de corrélation  $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  est définie par

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.6)$$

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \quad (2.7)$$

La fonction de corrélation  $g^{(n)}$  désigne la corrélation entre les particules. Si les particules sont indépendantes,  $g^{(n)}$  vaut 1 et  $\rho^{(n)}$  est simplement  $\rho^n$ .

Dans le cas d'un liquide, la fonction  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  joue un rôle très important car sous des hypothèses assez générales (potentiel intermoléculaire additif par paires de molécules), les propriétés thermodynamiques du liquide peuvent s'en déduire. Pour

un liquide avec des molécules à symétrie sphérique,  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  ne dépend que de la distance relative  $r_{12}$  entre les molécules 1 et 2

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(r_{12}) \equiv g(r) \quad (2.8)$$

On a alors

$$\rho^2 g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (N)(N - 1) P^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.9)$$

En intégrant sur tout l'espace sachant que  $\int \int P^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1$

$$\begin{aligned} (N)(N - 1) &= \rho^2 \int \int g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{N^2}{V} \int g(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_{12} = \frac{N^2}{V} \int_0^\infty g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (2.10)$$

D'où

$$\int_0^\infty \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \simeq N \quad (2.11)$$

La quantité  $\rho g(r) 4\pi r^2 dr$ , normalisée par le nombre de molécules du système, représente donc le nombre de molécules comprises entre  $r$  et  $r + dr$  autour d'une molécule centrale.

La Fig. 2.1 montre un exemple typique de fonction  $g(r)$  pour une solution de sphères dures de densité  $\rho$ . On voit le comportement oscillatoire de la fonction de corrélation  $g(r)$  en fonction de la distance réduite  $r/d$  (où  $d$  désigne le diamètre des sphères). À cause du volume exclu des sphères dures,  $g(r/d < 1) = 0$  et  $g(r)$  oscille avec  $r$  avec des maximums assez marqués au voisinage de  $r/d = 1, 2, \dots$  tout en tendant asymptotiquement vers 1. La fonction  $g(r)$  est appelée la fonction de corrélation radiale du fluide.

Introduisons la fonction  $h(r) = g(r) - 1$  qui a un bon comportement asymptotique pour  $r$  grand ( $h(r) \rightarrow 0$  quand  $r \rightarrow +\infty$ ).  $h(r_{12})$  est une mesure de l'influence totale de la molécule 1 sur la molécule 2 située à la distance  $r_{12}$ . Cette influence est divisée en deux parties : une influence directe de la molécule 1 sur la molécule 2,  $c(r_{12})$  et une influence indirecte propagée directement à partir de la molécule 1 vers la molécule 3 qui à son tour exerce son influence sur la molécule 2, directement ou indirectement à travers les autres molécules. Cet effet est pondéré par la densité des molécules et moyenné sur toutes les positions possibles de la molécule 3.

On obtient ainsi l'équation de Ornstein-Zernike [38]

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (2.12)$$

Cette équation est considérée comme la définition de la fonction de corrélation directe  $c(r)$  utilisée souvent en mécanique statistique.

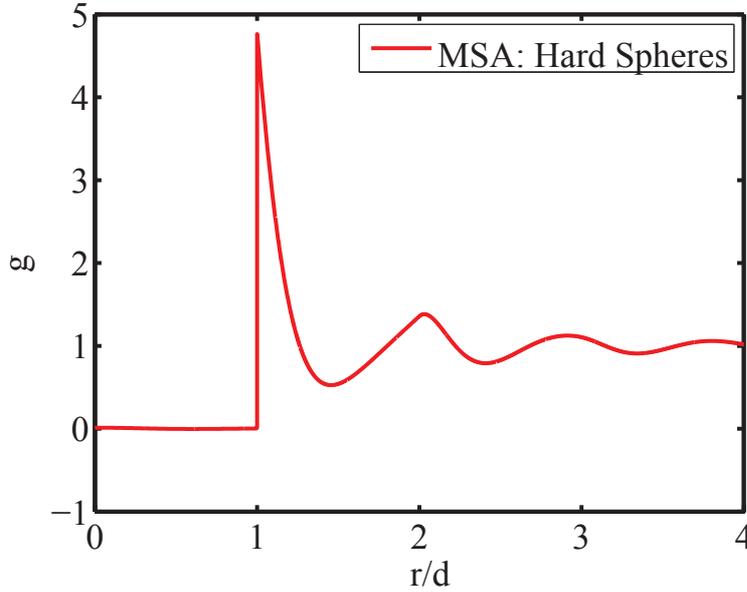


FIGURE 2.1 – Fonction de corrélation pour un fluide des sphères dures.

## 2.2 Relation entre propriétés thermodynamiques et fonction $g(r)$

Dans cette section, nous allons montrer que les propriétés thermodynamiques comme l'énergie interne, la pression, le potentiel chimique peuvent être déterminées à partir de la fonction de corrélation radiale  $g(r)$ .

### 2.2.1 Énergie interne

En thermodynamique classique, dans l'ensemble canonique, l'énergie interne  $E$  est donnée par la relation

$$E = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.13)$$

où la fonction de partition est donnée par  $Q = Z_N / (N! \Lambda^{3N})$  avec l'intégrale de configuration  $Z_N$  donnée par (2.2).  $\Lambda = \sqrt{h^2 / (2\pi m k_B T)}$  est la longueur d'onde thermique de Broglie ( $h$  est la constante de Planck et  $m$  la masse de chaque molécule).

En dérivant  $\ln Q$  en fonction de  $T$ , on trouve

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} N k_B T + k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{\int \dots \int U e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Le premier terme dans l'équation (2.14) désigne l'énergie cinétique des  $N$  molécules et le second terme représente leur énergie potentielle. Si nous supposons, ce

que nous ferons systématiquement dans ce travail, que l'énergie potentielle est additive par paire, le potentiel intermoléculaire  $U$  se décompose alors en une somme de  $N(N - 1)/2$  termes correspondant à toutes les paires des molécules du système

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (2.15)$$

Dans l'intégration 2.14, cette décomposition de  $U$  donne le même résultat pour chaque composant  $u(r_{ij})$  des  $N(N - 1)/2$  termes. On obtient

$$\begin{aligned} \frac{\int \dots \int U e^{-\beta U} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} &= \frac{N(N - 1)}{2Z_N} \int \dots \int e^{-\beta U} u(r_{12}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{N(N - 1)}{2Z_N} \int \int u(r_{12}) \\ &\quad \times \left( \frac{\int \dots \int e^{-\beta U} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.16) \\ &= \frac{1}{2} \int \int u(r_{12}) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

On obtient donc l'énergie interne du système

$$\frac{E}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2k_B T} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.17)$$

### 2.2.2 Équation de la pression

La connaissance de la pression  $p$  est très importante dans la suite de ce travail. Elle est donnée par l'expression thermodynamique classique

$$p = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2.18)$$

En utilisant l'équation (2.2) avec un système de coordonnées  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ , on obtient pour l'intégrale de configuration  $Z_N$

$$Z_N = \int_0^{V^{1/3}} \dots \int e^{-\beta U} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N \quad (2.19)$$

En utilisant un volume cubique et en introduisant les coordonnées spatiales adimensionnelles  $x'_1, y'_1, \dots$  où  $x_k = V^{1/3} x'_k, \dots$ , il vient

$$Z_N = V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 \dots dz'_N \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} r_{ij} &= [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2} \\ &= V^{1/3} [(x'_i - x'_j)^2 + (y'_i - y'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.21)$$

En utilisant l'additivité de l'énergie potentielle (2.15), la dérivée de  $U$  relativement à  $V$  est donnée par

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,T} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dV} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{r_{ij}}{3V} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (2.22)$$

La dérivation de  $Z_N$  relativement à  $V$  donne

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} &= NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 \dots dz'_N \\ &\quad - \frac{V^N}{k_B T} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dx'_1 \dots dz'_N \end{aligned} \quad (2.23)$$

Du fait de la relation (2.22), l'intégrale est la somme de  $N(N-1)/2$  termes identiques. En revenant aux variables originales  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ , l'équation (2.23) devient

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial V}\right) &= \frac{N}{V} Z_N \\ &\quad - \frac{N(N-1)}{6Vk_B T} \int \int r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \left\{ Z_N \frac{\int \dots \int e^{-\beta U} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \right\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{N}{V} Z_N - \frac{Z_N}{6Vk_B T} \int \int r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Enfin on a

$$\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{N}{V} - \frac{1}{6Vk_B T} \int \int_V r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.25)$$

En revenant à l'équation (2.18), la pression s'exprime à l'aide de la fonction de corrélation radiale  $g(r)$  sous la forme

$$\frac{p}{k_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{6k_B T} \int_0^\infty r u'(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (2.26)$$

### 2.2.3 Potentiel chimique

Le potentiel chimique est donné par la dérivée de l'énergie libre de Helmholtz en fonction de  $N$  et, parce que  $N$  est très grand, on a

$$\mu = F(N, V, T) - F(N-1, V, T) \quad (2.27)$$

où  $F$  est l'énergie libre de Helmholtz pour un système de  $N$  particules occupant le volume  $V$ . Un résultat classique de thermodynamique statistique est que dans l'ensemble canonique ( $N, V, T$  fixés), l'énergie libre de Helmholtz  $F$  est donnée à l'aide de la fonction de partition de l'ensemble canonique  $Q$  par :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (2.28)$$

$$\text{avec } Q(N, V, T) = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (2.29)$$

où  $\Lambda$  est la longueur d'onde thermique de de Broglie et  $Z_N$  est l'intégrale de configuration donnée par

$$Z_N = \int \exp[-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.30)$$

Il vient

$$-\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left( \frac{Z_N}{Z_{N-1}} \frac{1}{N \Lambda^3} \right) \quad (2.31)$$

$$-\frac{\mu^{id}}{k_B T} = \ln \left( \frac{V}{N \Lambda^3} \right) \quad (2.32)$$

$$-\frac{\mu^{ex}}{k_B T} = \ln \left( \frac{Z_N}{Z_{N-1}} \frac{1}{V} \right) \quad (2.33)$$

On introduit alors le paramètre de couplage de Onsager  $\xi$  pour la  $N^{\text{ème}}$  particule qui permet de définir le potentiel d'interaction  $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \xi)$  pour le système de  $N$  particules avec la  $N^{\text{ème}}$  particule partiellement couplée qui doit satisfaire  $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; 0) = U_{N-1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1})$  et  $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; 1) = U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ . Pour un fluide homogène, isotrope avec un potentiel d'interaction de paire  $u(r)$ , une solution est de poser :

$$\begin{aligned} U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \xi) &\equiv \sum_{1 \leq i < j \leq N-1} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{1 \leq i \leq N-1} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; \xi) \\ &= \sum_{1 \leq i < j \leq N-1} u(r_{ij}) + \xi \sum_{1 \leq i \leq N-1} u(r_{iN}) \end{aligned} \quad (2.34)$$

mais il n'est pas nécessaire de réduire l'analyse à ce seul cas.

L'intégrale de configuration  $Z_N$  satisfait à

$$Z_N(\xi = 1) = Z_N \quad (2.35)$$

$$Z_N(\xi = 0) = V Z_{N-1} \quad (2.36)$$

où le facteur  $V$  pour le terme  $Z_N(\xi = 0)$  vient de l'intégration sur  $d\mathbf{r}_N$ . On a donc alors

$$\ln \frac{Z_N}{Z_{N-1}} = \ln \frac{Z_N(\xi = 1)}{Z_N(\xi = 0)} + \ln V = \ln V + \int_0^1 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \xi} d\xi \quad (2.37)$$

Soit encore

$$-\frac{\mu^{ex}}{k_B T} = \int_0^1 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \xi} d\xi = \int_0^1 \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \xi} d\xi \quad (2.38)$$

L'intégrale de configuration  $Z_N$  définie par la relation (2.30) peut être calculée par

$$Z_N = \int_V d\mathbf{r}^N \prod_{1 \leq i < j \leq N-1} \exp[-\beta u(r_{ij})] \prod_{i=1}^{N-1} \exp[-\beta u(r_{iN}; \xi)] \quad (2.39)$$

et sa dérivée par rapport au paramètre de Onsager  $\xi$  est donnée par

$$\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \xi} = -\frac{\beta}{Z_N} \int_V \mathbf{dr}^N \exp(-\beta U_N) \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\partial u(r_{iN}; \xi)}{\partial \xi} \quad (2.40)$$

où l'énergie potentielle d'interaction  $U_N$  est donné par (2.34). Introduisons la fonction  $g^{(2)}$  définie par la relation (2.7).

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi) = g(r_{12}; \xi) = \frac{V^2}{N^2} N(N-1) \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} \mathbf{dr}_3 \dots \mathbf{dr}_N}{Z_N} \quad (2.41)$$

D'où :

$$\begin{aligned} -\frac{\mu^{ex}}{k_B T} &= -\beta \int_0^1 d\xi \frac{N}{V^2(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \int \mathbf{dr}_i \int \mathbf{dr}_N g^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_N; \xi) \frac{\partial u(r_{iN}; \xi)}{\partial \xi} \\ &= -\beta \rho \int_V \mathbf{dr} \int_0^1 d\xi \frac{\partial u(r; \xi)}{\partial \xi} g(r; \xi) \end{aligned} \quad (2.42)$$

Si l'on prend  $u(r; \xi) = \xi u(r)$ , il vient :

$$\frac{\mu^{ex}}{k_B T} = \beta \rho \int_V \mathbf{dr} \int_0^1 d\xi u(r) g(r; \xi) \quad (2.43)$$

ce qui est la formule proposée par McQuarrie ([38], p. 264)

Le potentiel chimique s'écrit finalement sous la forme

$$\mu = k_B T \ln \rho \Lambda^3 + \rho \int_0^1 \int_0^\infty u(r) g(r; \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \quad (2.44)$$

$$= \mu^{id} + \mu^{ex} \quad (2.45)$$

en séparant les parties idéale et d'excès du potentiel chimique

Cette expression du potentiel chimique est très importante pour la suite de notre travail dans la résolution des problèmes de mécanique statistique.

## 2.3 Tenseur des contraintes de Irving-Kirkwood

On introduit dans ce paragraphe une définition du tenseur intermoléculaire des contraintes  $\sigma_U$  développée par Irving-Kirkwood [22] représentant l'interaction entre les molécules due au potentiel intermoléculaire. La difficulté est de donner une définition précise à un tenseur de Cauchy dans le cas où les forces ne sont plus seulement des forces de contact (sphères dures) mais aussi des forces à distance par exemple électrostatiques.

Le tenseur intermoléculaire des contraintes  $\sigma_U$  est associé à un potentiel intermoléculaire supposé additif par paires ne dépendant que de la distance entre deux molécule  $U(R)$ . Il est défini au point  $\mathbf{r}$ , centre de l'élément de surface  $dS$  de normale

$\mathbf{n}$ , par la somme des forces entre toutes les paires de molécules dont la ligne des centres passe par  $dS$ . La force exercée sur (au travers de)  $dS$  est alors donnée par

$$\boldsymbol{\sigma}_U(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} \quad (2.46)$$

avec le vecteur  $d\mathbf{S} = \mathbf{n} dS$ .

Imaginons au point  $\mathbf{r}$  un plan tangent à la surface élémentaire  $dS$  qui divise l'espace en deux parties "intérieure" et "extérieure". Décidons que la normale  $\mathbf{n}$  est la normale "extérieure" pointant de l'intérieur vers l'extérieur. La force entre une paire de molécules agit au travers de  $dS$  si la ligne des centres entre une molécule de la partie intérieure et une autre molécule dans la partie extérieure passe par  $dS$ . On suppose que la force entre une paire de molécules au travers de  $dS$  est la force imposée par la molécule située dans la partie extérieure sur la molécule située dans la partie intérieure.

Un vecteur  $\mathbf{R}$  passe par  $dS$  au point  $\mathbf{r}$  connectant une paire de molécules où la molécule "intérieure" est située en  $\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}$  et la molécule "extérieure" au point  $\mathbf{r} + (1 - \alpha)\mathbf{R}$  (où  $\alpha$  varie de 0 à 1) (Fig. 2.2). La fonction de distribution pour

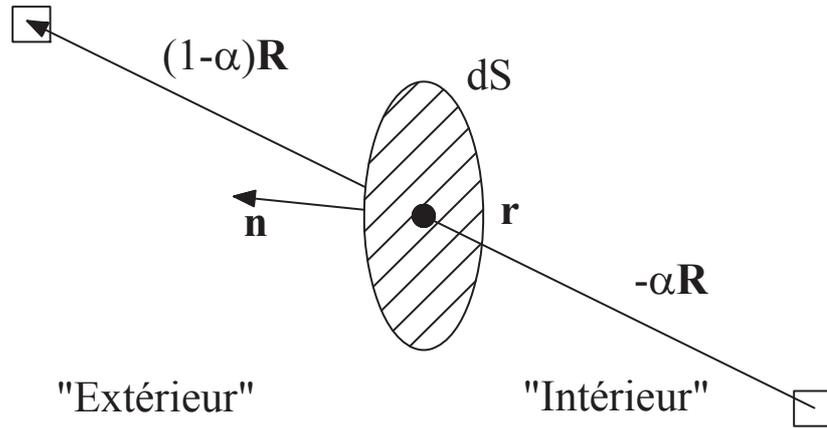


FIGURE 2.2 – Illustration pour la computation du tenseur de Irving-Kirkwood.

cette paire de molécules est  $\rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha\mathbf{R} + \mathbf{R})$ . La probabilité de trouver une molécule au point  $\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}$  et une autre au point  $\mathbf{r} + (1 - \alpha)\mathbf{R}$  pour un vecteur fixe quelconque  $\mathbf{R}$  passant  $dS$  est donnée par

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha\mathbf{R} + \mathbf{R}) (d\mathbf{S} \cdot \mathbf{R} d\alpha) d\mathbf{R} \quad (2.47)$$

où  $d\mathbf{S} \cdot \mathbf{R} d\alpha$  désigne l'élément de volume au point  $\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}$  pour que le vecteur  $\mathbf{R}$  passe par  $dS$  au point  $\mathbf{r}$ .

La force exercée sur la molécule intérieure située au point  $\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}$  par la molécule extérieure située au point  $\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R} + \mathbf{R}$  est donnée par

$$\frac{\mathbf{R}}{R} U'(R) \quad (2.48)$$

où  $U(R)$  est le potentiel intermoléculaire,  $R = |\mathbf{R}|$ . La force totale exercée sur  $dS$  est l'intégrale du produit de (2.48) et (2.47). Soit

$$\boldsymbol{\sigma}_U(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = d\mathbf{S} \cdot \int \left\{ \int_0^1 \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} U'(R) \rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha\mathbf{R} + \mathbf{R}) d\alpha \right\} d\mathbf{R} \quad (2.49)$$

où  $\mathbf{R}$  satisfait la condition  $\mathbf{R} \cdot d\mathbf{S} > 0$  ( $\mathbf{R}$  de l'intérieur vers l'extérieur).

En faisant le changement de variable  $\gamma = 1 - \alpha$  et en utilisant la symétrie de  $\rho^{(2)}$  vis-à-vis des deux variables spatiales, l'équation (2.49) devient

$$\boldsymbol{\sigma}_U(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = d\mathbf{S} \cdot \int \left\{ \int_0^1 \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} U'(R) \rho^{(2)}(\mathbf{r} + \gamma\mathbf{R}, \mathbf{r} + \gamma\mathbf{R} - \mathbf{R}) d\gamma \right\} d\mathbf{R} \quad (2.50)$$

Changer  $\gamma$  en  $\alpha$  et  $\mathbf{R}$  en  $-\mathbf{R}$ , laisse l'intégrale (2.49) inchangée. L'intégration en  $\mathbf{R}$  peut maintenant être effectuée sur l'espace tout entier et la relation précédente devient

$$\boldsymbol{\sigma}_U(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = \frac{d\mathbf{S}}{2} \cdot \int \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} U'(R) \int_0^1 [\rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha\mathbf{R} + \mathbf{R}) d\alpha] d\mathbf{R} \quad (2.51)$$

La relation (2.51) étant vraie quelle que soit la surface élémentaire  $d\mathbf{S}$ , le tenseur intermoléculaire des contraintes  $\boldsymbol{\sigma}_U$  est défini par

$$\boldsymbol{\sigma}_U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} U'(R) \int_0^1 [\rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha\mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha\mathbf{R} + \mathbf{R}) d\alpha] d\mathbf{R} \quad (2.52)$$

avec  $R = |\mathbf{R}|$ ,  $0 \leq \alpha \leq 1$  où dans l'équation (2.52) l'intégration en  $\mathbf{R}$  est effectuée sur l'espace tout entier.

Le résultat obtenu dans l'équation (2.52) est appelé le tenseur intermoléculaire des contraintes de Irving-Kirkwood décrivant l'interaction entre des molécules dans la solution d'électrolyte. Ce résultat va servir plus loin à résoudre le problème d'équilibre mécanique dans le fluide.

## Chapitre 3

# Modèle non local à deux échelles pour un milieu poreux gonflant incorporant les effets de corrélation entre les ions

### 3.1 Introduction

DANS ce chapitre, un modèle à deux échelles (nano et microéchelle) est proposé pour l'étude d'un milieu poreux gonflant saturé par une solution d'électrolyte en équilibre avec une solution externe ou *bulk*. À la nanoéchelle, ce modèle fondé sur une approche de mécanique statistique, plus sophistiqué que le modèle de Poisson-Boltzmann, utilise la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT pour "Density Functional Theory") afin de prendre en compte les effets de corrélation liés à la taille finie des ions et à leur interaction de nature électrostatique. Une approche continue (par opposition par exemple à une approche de type dynamique moléculaire) en termes de fonctions de corrélation est privilégiée ici afin de pouvoir au final homogénéiser les processus. À l'échelle nanoscopique, ce problème va s'écrire sous la forme d'équations intégrales pour la distribution des ions couplées avec la résolution d'un problème de Poisson pour le potentiel électrostatique.

L'analyse de l'équilibre mécanique dans ce type de situation nécessite une approche rigoureuse. En empruntant la démarche proposée par Irving-Kirkwood [22], un bilan détaillé des différentes contraintes en présence dans le cas de deux plaques parallèles infinies en regard est fourni. Il permet de faire un test de la qualité du modèle développé à la nanoéchelle en vérifiant pour chaque plan entre les plaques la constance des efforts appliqués.

Ensuite, une procédure d'homogénéisation pour un milieu spatialement périodique fondée sur une expansion asymptotique est réalisée pour passer de l'échelle nanoscopique des pores à la microéchelle. Ce modèle à deux échelles permet de passer de la pression de disjonction définie à la nanoéchelle à la loi constitutive de la pression de gonflement définie à la microéchelle.

Les résultats numériques obtenus pour un arrangement stratifié montrent que les effets de corrélation ion-ion peuvent conduire à des effets anormaux d'attraction pour la pression de disjonction entre les particules dans le cas d'un ion divalent (montmorillonite calcique) ou multivalent.

## 3.2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour un électrolyte inhomogène

L'objectif de cette partie est d'établir un modèle à l'échelle du pore pour une solution ionique dans une argile de type montmorillonite gonflante. Les bases théoriques de ce modèle relèvent de la mécanique statistique [38]. Elle sera utilisée pour décrire le comportement d'un électrolyte inhomogène (les concentrations varient avec la position relativement à la paroi) dans un nanopore avec des surfaces solides. Les ions sont traités dans le cadre du modèle RPM (*Restrictive Primitive Model*) comme des sphères dures toutes de même diamètre avec leur charge concentrée en leur centre. Le milieu fluide est en équilibre avec une solution externe appelée *bulk*. Nous utiliserons une approche en terme de fonctions de corrélation. Le potentiel électrochimique à l'équilibre thermodynamique est uniforme et égal à sa valeur dans le bulk extérieur. L'approche thermodynamique utilisée relève de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et exprime l'énergie libre de Helmholtz comme une fonctionnelle de la distribution des ions (voir [16]). Il va en résulter une équation intégrale pour le calcul de la distribution locale des ions couplée à une équation de Poisson pour le calcul du potentiel électrique dans la solution à l'échelle du nanopore.

### 3.2.1 Mean spherical approximation (MSA)

L'évaluation de la fonction de corrélation directe n'est pas une tâche facile et différentes approximations sont proposées pour calculer  $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  [38, 16, 19]. La fermeture appelée *Mean Spherical Approximation* (MSA) a l'avantage d'être analytique.  $c$  isotrope dépend uniquement de la distance  $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Si  $u(r) := U_{ij}(r)$  désigne le potentiel intermoléculaire entre les ions "i" et "j", la fermeture MSA est donnée par

$$\begin{cases} g = 0 & \text{pour } r < d \\ c = -\beta u(r) & \text{pour } r > d. \end{cases} \quad (3.1)$$

La première relation est exacte. La seconde n'est valide qu'asymptotiquement aux grandes valeurs de  $r$ . L'approximation du modèle MSA consiste donc à supposer que cette relation asymptotique est valide dès que  $r > d$ .

Dans le cas de sphères dures avec une interaction coulombienne, l'intérêt majeur du modèle MSA est de posséder une solution analytique exacte [57, 58]. La fonction de corrélation directe  $c_{ij}^{\text{MSA}}(r)$  entre les ions de type "i" et "j" dans l'approximation MSA est décomposée en la somme d'un terme à courte portée  $\tilde{c}_{ij}$  ( $= 0$  pour  $r > d$ )

et d'un terme coulombien à longue portée (avec une décroissance lente en  $1/r$ ) :

$$\begin{aligned} c_{ij}^{\text{MSA}}(r) &= \tilde{c}_{ij}(r) - \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r} \quad \text{pour } r < d \\ &= -\frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r} \quad \text{pour } r > d \end{aligned} \quad (3.2)$$

où  $z_i$  est la valence,  $e$  est la charge élémentaire du proton,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  désignent la permittivité du vide et la permittivité relative diélectrique du solvant. Le terme à courte portée  $\tilde{c}_{ij}(r)$  est la somme d'une contribution classique de sphères dures  $c_{hs}(r)$  [53, 59] et d'un terme électrostatique correctif (relativement au terme de Coulomb) donné par [57, 58].

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{ij}(r) &= c_{hs}(r) + \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 d} c_d^{sr}(r) \quad \text{pour } r < d \\ &= 0 \quad \text{pour } r > d. \end{aligned} \quad (3.3)$$

La fonction de corrélation directe pour des sphères dures  $c_{hs}(r)$  est donnée par [53, 59] :

$$\begin{aligned} c_{hs}(r) &= -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 \frac{r}{d} - \frac{1}{2}\eta\lambda_1 \left(\frac{r}{d}\right)^3 \quad \text{pour } r/d < 1 \\ &= 0 \quad \text{pour } r/d > 1 \end{aligned} \quad (3.4)$$

où  $\eta = (\rho\pi d^3)/6$  est la fraction volumique occupée par les sphères dures.

$$\lambda_1 = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4, \quad \lambda_2 = -(2 + \eta)^2 / 4(1 - \eta)^4. \quad (3.5)$$

La fonction  $c_d^{sr}(r)$  du terme correctif à courte portée de la loi de Coulomb est donnée par [57, 58]

$$\begin{aligned} c_d^{sr}(r) &= \frac{d}{r} - 2B + B^2 \frac{r}{d} \quad \text{pour } r < d \\ &= 0 \quad \text{pour } r > d \end{aligned} \quad (3.6)$$

où  $B$  et (qui est l'inverse)  $\kappa$  de la longueur de Debye sont donnés par

$$B = \frac{x^2 + x - x\sqrt{1 + 2x}}{x^2}, \quad x = \kappa d, \quad \kappa^2 = \frac{\beta}{\epsilon} \epsilon_0 \sum_{i=1}^j \rho_i^b (z_i e)^2 \quad (3.7)$$

où  $\rho_i^b$  désigne la densité des ions du bulk. La décomposition ci-dessus attachée à l'approximation MSA introduit des effets électriques à courte distance qui tendent à réduire l'interaction répulsive coulombienne à cause du diamètre des sphères dures qui vont atténuer par conséquent le gonflement. On illustre plus précisément plus loin dans ce chapitre le phénomène anormal de pressions attractives des argiles.

### 3.2.2 Modèle DFT/MSA pour un électrolyte inhomogène

Notre première démarche pour l'obtention d'un modèle à deux échelles pour un milieu poreux expansif périodique est le calcul de la distribution des ions à la

nanoéchelle. On va utiliser la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) [14, 16]. Elle consiste à représenter l'énergie libre de Helmholtz (ou le grand potentiel) sous la forme d'une fonctionnelle dépendant du profil de la densité ionique  $F[\rho_i]$ . On la construit en considérant un liquide ionique à la nanoéchelle soumis à un potentiel extérieur  $V_i(\mathbf{r})$  dû aux interactions avec le solide chargé agissant sur les ions de type "i". De cette énergie libre de Helmholtz, par dérivation fonctionnelle, on déduira le potentiel électrochimique des ions. Comme à l'équilibre thermodynamique il est uniforme dans le système et égal à sa valeur dans le bulk, on en déduira les profils de concentration des ions dans les nanopores.

L'énergie libre intrinsèque du système  $\mathcal{F}[\rho_i]$  est définie comme l'énergie libre du système  $F[\rho_i]$  qui n'est pas due au potentiel extérieur  $V_i(\mathbf{r})$  :

$$\mathcal{F}[\rho_i] = F[\rho_i] - \sum_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) V_i(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

Elle est donnée par la somme de la partie idéale  $\mathcal{F}^{id}[\rho_i]$  et d'une partie d'excès  $\mathcal{F}^{ex}[\rho_i]$

$$\mathcal{F}[\rho_i] = \mathcal{F}^{id}[\rho_i] + \mathcal{F}^{ex}[\rho_i] = k_B T \sum_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) [\ln(\Lambda_i^3 \rho_i(\mathbf{r})) - 1] + \mathcal{F}^{ex}[\rho_i] \quad (3.9)$$

où  $\Lambda_i$  désigne la longueur d'onde thermique de de Broglie de l'ion "i" [16, 51]. La partie idéale, qui apparaît dans la thermodynamique classique des gaz parfaits, provient des collisions aléatoires entre des particules non corrélées. En revanche, la partie d'excès est donnée directement par les fonctions de corrélation directe  $c_{ij}$  entre les ions ( $c_{ij} = 0$  pour le gaz idéal).

Nous allons donc développer la fonctionnelle  $\mathcal{F}^{ex}$  pour un fluide chargé inhomogène en fonction des distributions ioniques  $\rho_i(\mathbf{r})$ . On rappelle d'abord le résultat classique donnant une définition thermodynamique précise de la hiérarchie des fonctions de corrélation directe  $c^{(n)}(\mathbf{r}^n)$  à partir de l'énergie libre d'excès [16]

$$c_i^{(1)}(\mathbf{r}) = -\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}[\rho_i]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \quad (3.10)$$

$$c_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta c_i^{(1)}(\mathbf{r})}{\delta \rho_j(\mathbf{r}')} = -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}^{ex}[\rho_i]}{\delta \rho_i(\mathbf{r}) \delta \rho_j(\mathbf{r}')} \quad (3.11)$$

où  $\delta$  désigne la dérivée fonctionnelle.

Le potentiel (électro)chimique est la dérivée de l'énergie libre (à température et volume constant) par rapport à la concentration des ions. Le potentiel chimique d'excès est donc aisément déduit de la relation précédente

$$\mu_i^{ex}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{F}^{ex}}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = -k_B T c_i^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

Plutôt que de calculer l'énergie libre intrinsèque d'excès  $\mathcal{F}^{ex}$ , nous allons calculer sa variation par rapport à sa valeur dans le bulk ( $\mathcal{F}^b$ )<sup>ex</sup>. Les valeurs dans le bulk sont caractérisées par un indice supérieur "b". La densité ionique de l'ion "i" dans le bulk est donc  $\rho_i^b$  et la fonction de corrélation directe est donnée par  $c_{ij}^{(1)|^b}$ . Désignons par

$\Delta\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) - \rho_i^b$  la variation de la concentration de l'ion "i" à la position  $\mathbf{r}$  dans le nanopore et sa valeur dans le bulk. Introduisons alors le paramètre d'intégration de Onsager  $\xi$  ( $0 \leq \xi \leq 1$ ) pour définir le chemin linéaire d'intégration (le résultat est indépendant du chemin d'intégration)

$$\rho_i(r; \xi) = \rho_i^b + \xi \Delta\rho_i(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

permettant de passer de la valeur de la concentration dans le bulk  $\rho_i^b$  à sa distribution  $\rho_i(\mathbf{r})$  dans les nanopores. À partir de (3.10) et (3.13), il vient

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho_i] &= (\mathcal{F}^b)^{\text{ex}} - k_B T \int_0^1 d\xi \sum_i \int \frac{\partial \rho_i(\mathbf{r}; \xi)}{\partial \xi} c_i^{(1)}(\mathbf{r}; \xi) d\mathbf{r} \\ &= (\mathcal{F}^b)^{\text{ex}} - k_B T \int_0^1 d\xi \sum_i \int \Delta\rho_i(\mathbf{r}) c_i^{(1)}(\mathbf{r}; \xi) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.14)$$

De la même manière, l'intégration de (3.11) à partir de l'état de référence du bulk donne

$$c_i^{(1)}(\mathbf{r}; \xi) = c_i^{(1)} \Big|_b(\mathbf{r}) + \sum_j \int_0^\xi d\xi' \int \Delta\rho_j(\mathbf{r}') c_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi') d\mathbf{r}' \quad (3.15)$$

En utilisant ce résultat dans (3.14) et comme la relation (3.12) appliquée dans le bulk donne que  $(\mu_i^{\text{ex}})^b = -k_B T c_i^{(1)} \Big|_b(\mathbf{r})$ , il vient

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho_i] &= (\mathcal{F}^b)^{\text{ex}} + \sum_i (\mu_i^b)^{\text{ex}} \int \Delta\rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - k_B T \int_0^1 d\xi \sum_{i,j} \int_0^\xi d\xi' \iint \Delta\rho_i(\mathbf{r}) \Delta\rho_j(\mathbf{r}') c_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.16)$$

où  $(\mu_i^b)^{\text{ex}} = \mu_i^b - k_B T \ln(\Lambda_i^3 \rho_i^b)$  est la partie d'excès non idéale du potentiel chimique dans le bulk introduite généralement sous la forme d'un coefficient d'activité.

En appliquant à (3.16), l'identité suivante pour une fonction quelconque  $y(\xi)$

$$\int_0^1 d\xi \int_0^\xi y(\xi') d\xi' = \int_0^1 (1 - \xi) y(\xi) d\xi \quad (3.17)$$

et en simplifiant la notation en supprimant l'indice supérieur pour la fonction de corrélation directe ( $c_{ij}^{(2)} \equiv c_{ij}$ ) puisqu'il n'y a plus de risque de confusion, la relation (3.16) est réécrite :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho_i] &= (\mathcal{F}^b)^{\text{ex}} + \sum_i (\mu_i^b)^{\text{ex}} \int \Delta\rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - k_B T \sum_{i,j} \int_0^1 d\xi (1 - \xi) \iint \Delta\rho_i(\mathbf{r}) \Delta\rho_j(\mathbf{r}') c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (3.18)$$

Le premier terme du membre de droite désigne l'énergie libre d'excès du système dans l'état de référence du bulk ; le deuxième correspond à l'énergie d'excès (dans

l'état de bulk) ajoutée du fait de la variation de la densité ionique  $\Delta\rho_i(\mathbf{r})$ . Le dernier terme est la contribution de l'énergie libre d'excès reliée strictement aux forces de corrélation ion-ion (avec comme référence l'état du bulk).

La complexité principale dans la relation (3.18) est la quantification de dépendance de la fonction de corrélation directe  $c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi)$  vis-à-vis du paramètre de Onsager  $\xi$ . Pour résoudre cette difficulté, la procédure proposée est de négliger cette dépendance et de supposer que la fonction de corrélation directe a toujours sa valeur équivalente dans le bulk ( $c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \xi) \approx c_{ij}^b(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ ) en utilisant la fermeture MSA. Selon cette supposition, en effectuant l'intégration en  $\xi$ , on obtient

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{ex}[\rho_i] &\approx (\mathcal{F}^b)^{ex} + \sum_i (\mu_i^b)^{ex} \int \Delta\rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad - \frac{1}{2} k_B T \sum_{i,j} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta\rho_i(\mathbf{r}) \Delta\rho_j(\mathbf{r}') c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.19)$$

À partir de l'expression de l'énergie libre intrinsèque d'excès, il est immédiat d'obtenir l'énergie libre totale en ajoutant simplement les parties idéale et extérieure

$$F^{id} = k_B T \sum_i \int \rho_i(\mathbf{r}) \{ \ln [\Lambda_i^3 \rho_i(\mathbf{r})] - 1 \} d\mathbf{r}, \quad F^{ext} = \sum_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) V_i(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

Comme le potentiel chimique d'excès du bulk vaut  $(\mu_i^b)^{ex} = \mu_i^b - k_B T \ln (\Lambda_i^3 \rho_i^b)$ , on obtient :

$$\begin{aligned} F[\rho_i] &\approx (\mathcal{F}^b)^{ex} + \sum_i \left\{ [\mu_i^b - k_B T \ln (\Lambda_i^3 \rho_i^b)] \int \Delta\rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right. \\ &\quad \left. + k_B T \int \rho_i(\mathbf{r}) \{ \ln [\Lambda_i^3 \rho_i(\mathbf{r})] - 1 \} d\mathbf{r} \right\} \\ &\quad + \sum_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) V_i(\mathbf{r}) - \frac{k_B T}{2} \sum_{i,j} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta\rho_i(\mathbf{r}) \Delta\rho_j(\mathbf{r}') c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.21)$$

À partir de  $V_i \equiv 0$  dans le bulk, en introduisant l'énergie libre totale du bulk  $F^b = (\mathcal{F}^b)^{ex} + k_B T \sum_i \int \rho_i^b [\ln (\Lambda_i^3 \rho_i^b) - 1] d\mathbf{r}$  et en décomposant  $\rho_i^b = \rho_i - \Delta\rho_i$ , on a

$$\begin{aligned} F[\rho_i] &\approx F^b + \sum_i \left\{ [\mu_i^b - k_B T] \int \Delta\rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + k_B T \int \rho_i(\mathbf{r}) \ln \left( \frac{\rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i^b} \right) d\mathbf{r} \right\} \\ &\quad + \sum_i \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) V_i(\mathbf{r}) - \frac{k_B T}{2} \sum_{i,j} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Delta\rho_i(\mathbf{r}) \Delta\rho_j(\mathbf{r}') c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.22)$$

Moyennant la définition thermodynamique classique du potentiel électrochimique total de l'ion "i",  $\tilde{\mu}_i = \mu_i + V_i$ , on obtient

$$\tilde{\mu}_i = \left. \frac{\delta F[\rho_i]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \right|_{T, \rho_{j \neq i}} = \mu_i^b + k_B T \ln \frac{\rho_i(\mathbf{r})}{\rho_i^b} + V_i(\mathbf{r}) - k_B T \sum_j \int d\mathbf{r}' \Delta\rho_j(\mathbf{r}') c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.23)$$

À l'équilibre thermodynamique entre la solution d'électrolyte dans les nanopores et le bulk extérieur, l'uniformité du potentiel électrochimique  $\tilde{\mu}_i = \mu_i^b$  donne la distribution ionique locale :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^b \exp \left[ -\frac{V_i(\mathbf{r})}{k_B T} + \sum_j \int d\mathbf{r}' \Delta\rho_j(\mathbf{r}') c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \quad (3.24)$$

Si  $\rho_i(\mathbf{r})$  est donné, on introduit les fonctions de corrélation ion-solide  $g_{\alpha i}(\mathbf{r}) := \rho_i(\mathbf{r})/\rho_i^b$  et  $h_{\alpha i}(\mathbf{r}) := g_{\alpha i}(\mathbf{r}) - 1$  où l'indice  $\alpha$  est associé à la phase solide. On a :

$$\Delta\rho_j(\mathbf{r}) = \rho_j - \rho_j^b = \rho_j^b [g_{\alpha j}(\mathbf{r}) - 1] = \rho_j^b h_{\alpha j}(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

La combinaison avec (3.24) donne la fonction de corrélation ion-solide :

$$g_{\alpha i}(\mathbf{r}) = \exp \left[ -\frac{V_i(\mathbf{r})}{k_B T} + \sum_j \rho_j^b \int d\mathbf{r}' h_{\alpha j}(\mathbf{r}') c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \quad (3.26)$$

La représentation complète de  $g_{\alpha i}$  demande la connaissance du potentiel externe ion-solide  $V_i$  qui est la somme d'une composante d'interaction ion-solide  $v_i^{hs}$  (souvent décrite par l'existence d'une zone d'exclusion au voisinage du solide d'épaisseur égale à  $d/2$ ) et d'une composante électrostatique coulombienne  $v_i^{el}$ . Si  $q_i = z_i e$  et  $\psi_s = v_i^{el}/q_i$  désignent la charge ionique et le potentiel électrique coulombien créé par les charges de la phase solide, on a la décomposition

$$V_i = v_i^{hs} + v_i^{el} = v_i^{hs} + q_i \psi_s \quad (3.27)$$

avec 
$$v_i^{hs}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \infty & \text{dans la zone d'exclusion} \\ 0 & \text{hors de la zone d'exclusion} \end{cases}$$

Si  $u^C(r) = 1/(4\pi\epsilon_0 r)$  désigne le potentiel de Coulomb pour une charge unitaire placée en  $r = 0$ , le potentiel électrostatique moyen dans la double couche électrique est obtenu en sommant les contributions des phases fluide et solide :

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_s(\mathbf{r}) + \sum_j \int q_j \rho_j(\mathbf{r}') u^C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (3.28)$$

En utilisant la relation précédente (3.28) et la décomposition du MSA (3.2) dans (3.26), on obtient finalement pour la fonction de distribution ion-solide :

$$g_{\alpha i}(\mathbf{r}) = \exp \left[ -\beta q_i \psi(\mathbf{r}) + \sum_j \rho_j^b \int d\mathbf{r}' h_{\alpha j}(\mathbf{r}') \tilde{c}_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] . \quad (3.29)$$

Le résultat final (3.29) généralise la distribution de Boltzmann en ajoutant au terme exponentiel classique dépendant du potentiel de double couche électrique  $\psi$  un terme décrivant les effets non-locaux associés aux corrélations à courte portée entre les ions  $\tilde{c}_{ij}(r)$ . Dans le cas où les ions sont assimilés à des points chargés, alors  $d = 0$  et  $\tilde{c}_{ij} = 0$  et l'on retrouve la distribution classique de Boltzmann. De plus, pour le cas de deux plans parallèles chargés très éloignés l'un de l'autre, la situation dans

la zone centrale entre les deux plans tend vers celle du bulk équivalent : le potentiel électrique tend vers 0 et la concentration des ions tend vers  $\rho_i^b$ ; alors  $g_{\alpha j} \rightarrow 1$  et  $h_{\alpha j} \rightarrow 0$ .

Le potentiel électrique  $\psi(\mathbf{r})$  donné par (3.28) vérifie l'équation de Gauss-Poisson :

$$\epsilon \epsilon_0 \nabla^2 \psi + \sum_i \rho_i^b q_i g_{\alpha i}(\mathbf{r}) = 0 . \quad (3.30)$$

### 3.3 Équilibre mécanique de la phase de fluide

L'objectif de cette partie est d'écrire la balance des forces pour la solution d'électrolyte contenue dans les nanopores et de construire une loi constitutive pour la pression de disjonction définie comme la composante (tensorielle) qu'il faut ajouter à la pression du bulk pour représenter le tenseur des contraintes du fluide dans les nanopores.

Considérons le potentiel électrique, les fonctions de distribution des ions et les fonctions de corrélation, soit  $\{\psi, g_{\alpha i}, \tilde{c}_{ij}\}$  donnés. Le potentiel électrique satisfait le problème de Gauss-Poisson (3.30). La fonction de distribution des ions est donnée par la distribution de Boltzmann généralisée (3.29). Les corrélations ion-ion vérifient la fermeture MSA (3.2). Si  $\sigma_f$  désigne le tenseur des contraintes totales dans la solution d'électrolyte, en l'absence d'effets inertiels et de forces de volume, la condition d'équilibre s'écrit naturellement :

$$\nabla \cdot \sigma_f = 0 . \quad (3.31)$$

En l'absence du champ extérieur  $V_i$  créé par le solide chargé, le tenseur des contraintes dans le fluide est donné par [6] :

$$\sigma_f = -p_w \mathbf{I} + \sigma_K + \sigma_U \quad (3.32)$$

où  $p_w$  désigne la pression d'équilibre de l'eau en absence des ions. Cette pression peut être calculée en soustrayant la pression osmotique du bulk  $\pi_b$  de la pression totale du bulk  $p_b$ . La pression osmotique du bulk  $\pi_b$  est aisément calculée dans le cas du MSA (voir par exemple [38], exercice 15-37 pages 355-356).

$\sigma_K$  est la composante de gaz idéal et  $\sigma_U$  est le tenseur intermoléculaire introduit par Irving-Kirwood [22] présenté dans §2.3 :

$$\sigma_K(\mathbf{r}) = -k_B T \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

$$\sigma_U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\mathbf{R} \mathbf{R}}{R} U'_{ij}(R) \left[ \int_0^1 \rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha \mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha \mathbf{R} + \mathbf{R}) d\alpha \right] d\mathbf{R} \quad (3.34)$$

avec  $R = |\mathbf{R}|$  et la densité volumique de paire est donnée par

$$\rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') g_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (3.35)$$

L'intégration en  $\mathbf{R}$  est effectuée sur tout l'espace. La divergence de ce tenseur peut être calculée (voir Annexe A.1) :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_U(\mathbf{r}) = - \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}' \rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.36)$$

Afin de développer les calculs ci-dessus pour les solutions d'électrolyte en présence d'un champ extérieur  $V_i$  créé par la présence de la phase solide électriquement chargée, il suffit d'ajouter une composante  $\boldsymbol{\sigma}_V$  [6]. Le tenseur des contraintes totales dans le fluide admet alors la décomposition plus générale

$$\boldsymbol{\sigma}_f = -p_w \mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_K + \boldsymbol{\sigma}_U + \boldsymbol{\sigma}_V \quad (3.37)$$

avec

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f = -\nabla p_w + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_U + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_V = 0 \quad (3.38)$$

où [6] :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K = -k_B T \sum_i \nabla \rho_i(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_U = - \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}' \rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.40)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_V = - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \nabla V_i(\mathbf{r}) \quad (3.41)$$

La composante cinétique de gaz idéal  $\boldsymbol{\sigma}_K$  et le tenseur extérieur  $\boldsymbol{\sigma}_V$  proviennent respectivement de la collision entre les ions et de l'interaction avec le solide chargé. D'autre part, la composante intermoléculaire  $\boldsymbol{\sigma}_U$  est donnée par le potentiel intermoléculaire  $U_{ij}$  entre les ions "i" et "j". On suppose ici que la permittivité du solvant est égale à celle du solide pour permettre de négliger les effets d'image.  $U_{ij}$  inclut une composante à longue portée coulombienne et une contribution à courte portée due aux sphères dures qui ne dépendent que de la distance entre les ions ( $U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = U_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = U_{ij}(r)$ ). De la même manière, le potentiel extérieur  $V_i(\mathbf{r})$  est décomposé en un terme à courte portée (sphères dures/plan dur) et à longue portée (coulombien). Il vient donc :

$$U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = u_{ij}^C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + u_{ij}^{hs}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = q_i q_j u^C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + u_{ij}^{hs}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.42)$$

$$V_i(\mathbf{r}) = q_i \psi_s(\mathbf{r}) + v_i^{hs}(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

où  $u^C = 1/(4\pi\epsilon\epsilon_0 r)$  et  $\psi_s$  sont respectivement les potentiels coulombiens à longue portée ion-ion et ion-solide et  $u_{ij}^{hs}$  et  $v_i^{hs}$  sont les potentiels de type sphères dures à courte portée avec  $v_i^{hs}$  donné par (3.27). Pour des ions de même diamètre  $d$ , le potentiel intermoléculaire de type sphères dures

$$u^{hs}(r) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r < d \\ 0 & \text{pour } r > d \end{cases} \quad (3.44)$$

avec  $u_{hs}' = -k_B T \delta(r - d^+)$  où  $\delta$  est la fonction de Dirac et  $d^+$  est la limite extérieure supérieure au voisinage de  $d$  [19]. En utilisant les résultats précédents dans (3.38) où  $\rho_{ij}^{(2)}$  est donné par (3.35), l'équilibre mécanique du fluide peut être écrit sous la forme

$$\begin{aligned} & -\nabla p_w - k_B T \sum_i \nabla \rho_i(\mathbf{r}) - \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}) g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_j(\mathbf{r}') q_i q_j \nabla u^C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (3.45) \\ & - \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}) g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_j(\mathbf{r}') \nabla u_{ij}^{hs}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) [q_i \nabla \psi_s(\mathbf{r}) + v_i^{hs}(\mathbf{r})] = 0 . \end{aligned}$$

En remplaçant  $h_{ij} = g_{ij} - 1$  et en introduisant le potentiel électrostatique moyen  $\psi(\mathbf{r})$  défini par (3.28), on a

$$\begin{aligned} & -\nabla p_w - k_B T \sum_i \nabla \rho_i(\mathbf{r}) - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i^{hs} - \sum_i q_i \rho_i(\mathbf{r}) \nabla \psi \\ & - \sum_{i,j} \rho_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') [g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla u_{ij}^{hs} + q_i q_j h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla u^C] = 0 . \quad (3.46) \end{aligned}$$

Avec  $\mathbf{E} = -\nabla \psi$  désignant le champ électrique, le dernier terme de la première ligne de l'équation (3.46) est simplement la force coulombienne à longue portée  $\sum_i q_i \rho_i \mathbf{E}$  qui peut être représentée la divergence du tenseur de Maxwell  $\boldsymbol{\tau}_M$  [32].

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\tau}_M & := \frac{\epsilon \epsilon_0}{2} (2 \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} - E^2 \mathbf{I}) \quad (3.47) \\ \text{avec } \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_M & = \sum_i q_i \rho_i E = - \sum_i q_i \rho_i \nabla \psi . \end{aligned}$$

En utilisant (3.42) et (3.43) et la définition du tenseur de Maxwell (3.47), l'équilibre mécanique (3.46) peut être réécrit sous la forme

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f = -\nabla p_w + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{el} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{core} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_M + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} = 0 \quad (3.48)$$

où les divergences du tenseur intermoléculaire électrostatique  $\boldsymbol{\sigma}_{el}$ , du tenseur d'interaction à courte portée  $\boldsymbol{\sigma}_{core}$  et de la composante sphères dures / plan dur  $\boldsymbol{\sigma}_V^{hs}$  sont données par

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{el}(\mathbf{r}) := - \sum_{i,j} \rho_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') q_i q_j \nabla u^C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (3.49)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{core}(\mathbf{r}) := - \sum_{i,j} \rho_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla u_{ij}^{hs}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (3.50)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_V^{hs}(\mathbf{r}) := - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i^{hs} \quad (3.51)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, les potentiels intermoléculaire et extérieur de type sphères dures et sphères dures / plan dur ( $u_{ij}^{hs}, v_i^{hs}$ ) sont discontinus aux points de contact et leurs gradients sont alors des distributions de Dirac.

Maintenant en utilisant la définition (3.34) avec la relation (3.35), les composantes à courte portée due aux sphères dures  $\boldsymbol{\sigma}_{core}$  et électrostatique  $\boldsymbol{\sigma}_{el}$  du tenseur intermoléculaire sont définies par :

$$\boldsymbol{\sigma}^{core} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} u_{ij}^{hs'}(R) \left[ \int_0^1 \rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2) g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\alpha \right] d\mathbf{R} \quad (3.52)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^{el} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} u_{ij}^C'(R) \left[ \int_0^1 \rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2) h_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\alpha \right] d\mathbf{R} \quad (3.53)$$

avec  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \alpha \mathbf{R}$  et  $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \alpha \mathbf{R} + \mathbf{R}$ .

L'objectif est de caractériser le comportement des différentes composantes du tenseur des contraintes au travers de l'interface  $\Gamma_{fs}^*$  entre le fluide et la zone d'exclusion au voisinage des surfaces solides. Si  $\Omega_f$  désigne le domaine occupé par la solution d'électrolyte, on distingue la zone occupée par les ions  $\Omega_f^*$  et la zone d'exclusion  $\Omega_f - \Omega_f^*$  d'épaisseur  $d/2$  au voisinage de la surface.  $\boldsymbol{\sigma}_{el}$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_{core}$ ,  $p_w$ ,  $\boldsymbol{\tau}_M$  sont continus au travers de l'interface  $\Gamma_{fs}^*$ . De plus, comme  $\rho_i = 0$  et que, par conséquence, la charge est nulle dans  $\Omega_f - \Omega_f^*$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_{el}$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_{core}$  sont nuls tandis que  $\boldsymbol{\tau}_M$  est à divergence nulle dans la zone d'exclusion. Enfin la composante cinétique  $\boldsymbol{\sigma}_K$  saute de la valeur  $k_B T \rho_i|_{\Gamma_{fs}^*}$  à la limite extérieure de la zone d'exclusion à la valeur 0 dans la zone d'exclusion. La composante extérieure  $\boldsymbol{\sigma}_V^{hs}$  disparaît en dehors de la zone d'exclusion. Donc pour satisfaire la condition d'équilibre à l'interface, on doit avoir  $\boldsymbol{\sigma}_V^{hs} \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_K \mathbf{n} = -k_B T \sum_i \rho_i|_{\Gamma_{fs}^*}$ . Le tenseur  $\boldsymbol{\sigma}_V^{hs}$  présente donc un saut opposé à la composante cinétique avec une loi constitutive donnée par

$$\boldsymbol{\sigma}_V^{hs} = \begin{cases} -k_B T \sum_i \rho_i|_{\Gamma_{fs}^*} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}, & \text{dans } \Omega_f - \Omega_f^* \\ 0 & \text{dans } \Omega_f^* \end{cases} \quad (3.54)$$

où  $\mathbf{n}$  est la normale extérieure à  $\Omega_f^*$ .

### Pression de disjonction

La pression de disjonction est définie comme la pression (tensorielle) qu'il faut ajouter à la pression du bulk pour obtenir le tenseur des contraintes du fluide  $\boldsymbol{\sigma}_f$

$$\boldsymbol{\sigma}_f = -p_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\Pi}_d \quad (3.55)$$

À partir de l'expression (3.48), la divergence de la pression de disjonction s'écrit

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \boldsymbol{\Pi}_d &= -\nabla(p_b - p_w) - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{el} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{core} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_M - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} \\ &= -\nabla \pi_b - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{el} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{core} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_M - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} \end{aligned} \quad (3.56)$$

où  $\pi_b = p_b - p_w$  désignent la pression osmotique du bulk.

La loi constitutive de la pression de disjonction est donnée finalement par

$$\boldsymbol{\Pi}_d = -\pi_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\sigma}_K - \boldsymbol{\sigma}_{el} - \boldsymbol{\sigma}_{core} - \boldsymbol{\tau}_M - \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} \quad (3.57)$$

Il faut enfin remarquer que la pression de disjonction  $\boldsymbol{\Pi}_d$  définie par (3.57) est continue au travers de l'interface fluide/zone d'exclusion  $\Gamma_{fs}^*$ . Cette propriété cruciale pour assurer l'équilibre est assurée par la contrainte extérieure  $\boldsymbol{\sigma}_V^{hs}$  dont le saut contre-balance exactement le saut de la composante cinétique  $\boldsymbol{\sigma}_K$ .

### 3.4 Modèle à l'échelle du pore

Dans cette partie, on construit un modèle à la nanoéchelle pour un milieu poreux gonflant périodique avec des nanopores remplis par une solution d'électrolyte inhomogène dont la variabilité spatiale est causée par la présence des macro-molécules chargées électriquement et impénétrables représentant la microstructure d'une argile de type montmorillonite. Notre portrait microscopique est composé de particules argileuses électriquement uniformément chargées à leur surface, d'un espace des pores saturé par une solution électrolytique aqueuse avec un solvant continu (eau) et des électrolytes forts entièrement dissociés en cations et anions traités comme des sphères dures de diamètre identique avec leur charge localisée ponctuellement au centre de chaque sphère [52].

$\Omega_s$  désigne le domaine microscopique occupé par le solide et  $\Gamma_{fs}$  l'interface fluide/solide. Nous présentons d'abord le problème électrochimique complet à la fois pour le potentiel électrique et la fonction de corrélation ion-solide puis le problème d'élasticité pour la déformation du solide.

#### 3.4.1 Électrochimie

La densité nette de charge dans le fluide est  $q := \sum_i \rho_i^b q_i g_{\alpha i}(\mathbf{r})$ . On rappelle que  $\epsilon_0$  et  $\epsilon$  désignent la permittivité du vide et la constante diélectrique du solvant. L'équation classique de Gauss-Poisson avec  $\{\psi, \mathbf{E}\}$  comme inconnues est donnée par :

$$\begin{cases} \epsilon \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = q \\ \mathbf{E} = -\nabla \psi \end{cases} \text{ dans } \Omega_f \quad (3.58)$$

où la fonction de corrélation ion-solide  $g_{\alpha i}(\mathbf{r})$  est donnée par les distributions Boltzmann généralisées.

$$g_{\alpha i}(\mathbf{r}) = \exp \left\{ -\beta q_i \psi(\mathbf{r}) + \sum_j \rho_j^b \int \tilde{c}_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h_{\alpha j}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} \quad (3.59)$$

avec  $h_{\alpha i}(\mathbf{r}) := g_{\alpha i}(\mathbf{r}) - 1$  et  $\tilde{c}_{ij}$  est donné par la fermeture MSA (3.2). En absence d'effets de taille finie des ions,  $\tilde{c}_{ij} = 0$ . Dans le cas des électrolytes symétriques (avec des valences opposées  $z_+ = -z_-$ ), l'électroneutralité du bulk  $\sum_i \rho_i^b z_i = 0$  entraîne que  $\rho_+^b = \rho_-^b = \rho^b$ . Le problème classique de Poisson-Boltzmann est alors retrouvé

$$\epsilon \epsilon_0 \Delta \psi = 2 \rho^b z_+ e \sinh \left( \frac{z_+ e \psi}{k_B T} \right) .$$

#### 3.4.2 Déformation du solide

Le déplacement microscopique et le tenseur des contraintes de la phase solide sont désignés respectivement par  $\{\mathbf{u}, \boldsymbol{\sigma}_s\}$ . Nous adoptons pour la phase solide un modèle d'élasticité linéaire isotrope. La déformation est gouvernée par le problème classique d'élasticité

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_s = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_s = \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) \end{cases} \text{ dans } \Omega_s \quad (3.60)$$

où  $\mathbf{c}_s$  est le tenseur d'élasticité du quatrième ordre donné par  $c_{ijkl} = \lambda_s \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu_s (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$ ,  $\lambda_s = E_s \nu / (1 + \nu) (1 - 2\nu)$  et  $\mu_s = E_s (1 + \nu) / 2$  sont les paramètres Lamé,  $E_s$  le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson.  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker.

### 3.4.3 Conditions limites

Sur la surface fluide/solide imperméable  $\Gamma_{fs}$ ,  $\sigma$  désigne la charge électrique par unité de surface de solide qui est supposée constante en absence d'effets de pH [13, 33]. Les conditions limites sur  $\Gamma_{fs}$  consistent à écrire la continuité de la composante normale du tenseur des contraintes et la relation entre le champ électrique et la densité surfacique de charge :

$$\boldsymbol{\sigma}_s \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_f \mathbf{n}; \quad \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} = -\sigma \quad \text{sur } \Gamma_{fs} \quad (3.61)$$

où  $\sigma$  et  $q$  sont reliés par la condition d'électroneutralité :

$$\int_{\Omega_f} q \, d\Omega_f = \epsilon \epsilon_0 \int_{\Omega_f} \nabla \cdot \mathbf{E} \, d\Omega_f = \epsilon \epsilon_0 \int_{\Gamma_{fs}} \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} \, d\Gamma = - \int_{\Gamma_{fs}} \sigma \, d\Gamma. \quad (3.62)$$

La loi constitutive (3.55) pour  $\boldsymbol{\sigma}_f$  avec la condition limite (3.61)(a) impose une traction causée par la pression de disjonction dans la zone d'exclusion.

### 3.4.4 Résumé du modèle nanoscopique

Le modèle nanoscopique quasi-statique peut maintenant être récapitulé. Étant donnés les constantes  $\{\epsilon_0, \epsilon, \beta, k_B, T, q_i, \mathbf{c}_s, \sigma\}$ , la pression et les concentrations des ions dans le bulk  $\{p_b, \rho_i^b\}$  satisfaisant la condition d'électroneutralité ( $\sum_i \rho_i^b q_i = 0$ ), un potentiel intermoléculaire composé de la somme d'un terme de sphères dures  $u_{ij}^{hs}$  ( $u_{ij}^{hs}(r) = -k_B T \delta(r - d^+)$  pour des ions de même diamètre  $d$ ) et d'un terme électrostatique  $u_{ij}^C$  donné par (3.42) et les fonctions de corrélation à courte portée ion-ion  $\tilde{c}_{ij}$  données par la fermeture MSA (3.3), les champs microscopiques  $\{g_{\alpha i}, \psi, \mathbf{p}, p_w, \boldsymbol{\pi}^*, \mathbf{E}, \boldsymbol{\sigma}_f, \boldsymbol{\sigma}_K, \boldsymbol{\sigma}_{core}, \boldsymbol{\sigma}_{el}, \boldsymbol{\tau}_M, \boldsymbol{\Pi}_d\}$  et  $\{\mathbf{u}, \boldsymbol{\sigma}_s\}$  satisfont dans  $\Omega_f^*$  hors de la

zone d'exclusion le problème suivant.

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon\epsilon_0 \nabla^2 \psi = - \sum_i \rho_i^b q_i g_{\alpha i} \\ g_{\alpha i}(\mathbf{r}) = h_{\alpha i}(\mathbf{r}) + 1 = \exp \left\{ -\beta q_i \psi(\mathbf{r}) + \sum_j \rho_j^b \int \tilde{c}_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h_{\alpha j}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_f = -p_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\Pi}_d \\ \boldsymbol{\Pi}_d = -\pi_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\sigma}_K - \boldsymbol{\sigma}_{el} - \boldsymbol{\sigma}_{core} - \boldsymbol{\tau}_M - \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} \\ p_b = p_w + \pi_b \\ \boldsymbol{\sigma}_K = -k_B T \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad \text{avec } \rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^b g_{\alpha i}(\mathbf{r}) \\ \boldsymbol{\sigma}_{core} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} u^{hs'}(R) \left[ \int_0^1 \rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2) g_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\alpha \right] d\mathbf{R} \\ \boldsymbol{\sigma}_{el} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} u_{ij}^C(R) \left[ \int_0^1 \rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2) h_{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\alpha \right] d\mathbf{R} \\ \boldsymbol{\tau}_M = \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} (2 \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} - E^2 \mathbf{I}) \\ \mathbf{E} = -\nabla \psi \end{array} \right. \quad (3.63)$$

Dans le domaine de la zone d'exclusion  $\Omega_f - \Omega_f^*$ , on a

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon\epsilon_0 \nabla^2 \psi = 0 \\ g_{\alpha i} = 0 \quad \text{et} \quad \rho_i = 0 \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_f = -p_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\Pi}_d \\ \boldsymbol{\Pi}_d = -\pi_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}_M - \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} \\ p_b = p_w + \pi_b \\ \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} = -k_B T \sum_i \rho_i|_{\Gamma_{fs}^*} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \\ \boldsymbol{\sigma}_K = \boldsymbol{\sigma}_{core} = \boldsymbol{\sigma}_{el} = 0 \\ \boldsymbol{\tau}_M = \frac{\epsilon\epsilon_0}{2} (2 \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} - E^2 \mathbf{I}) \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_M = 0 \\ \mathbf{E} = -\nabla \psi \end{array} \right. \quad \text{dans } \Omega_f - \Omega_f^* \quad (3.64)$$

et dans la phase solide

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_s = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_s = \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) \end{array} \right. \quad \text{dans } \Omega_s \quad (3.65)$$

avec les conditions à l'interface

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \psi \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \quad \text{sur } \Gamma_{fs} \\ \boldsymbol{\sigma}_f \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_s \mathbf{n} \quad \text{sur } \Gamma_{fs} \\ \boldsymbol{\sigma}_K \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} \mathbf{n} \quad \text{sur } \Gamma_{fs}^* \end{array} \right. \quad (3.66)$$

Enfin, le calcul des tenseurs intermoléculaires  $\boldsymbol{\sigma}_{el}$  et  $\boldsymbol{\sigma}_{core}$  définis dans le système d'équations (3.63) nécessite la connaissance des fonctions de corrélation ion-ion  $g_{ij}$  (ou  $h_{ij}$ ). Ces fonctions de corrélation peuvent être calculées à partir de l'équation

de Ornstein-Zernike (2.12) qui s'écrit pour un milieu non homogène avec  $N$  types d'ion sous la forme

$$h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{l=1}^N \int \rho_l(\mathbf{r}'') c_{il}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') h_{lj}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \quad (3.67)$$

où les indices  $1 \leq i, j, l \leq N$  désignent les différents types d'ion.

Quand les distributions  $\rho_l(\mathbf{r})$  ( $1 \leq l \leq N$ ) sont connues et les fonctions de corrélation directe  $c_{ij}$  données pour le modèle DFT/MSA par leur valeur dans le bulk calculées au moyen de l'approximation MSA, les inconnues restant à déterminer sont les fonctions  $h_{ij}$  solutions du système (3.67). La méthode retenue qui est de résoudre le système (3.67) après transformation dans l'espace de Fourier sera exposée en détail au chapitre 4.

### 3.5 Homogénéisation

Il s'agit maintenant de procéder au changement d'échelle en passant du modèle nanoscopique à la macroéchelle au moyen de la procédure d'homogénéisation périodique [49]. Dans ce contexte, l'argile gonflante est considérée comme une structure poreuse spatialement périodique. Deux échelles de longueur sont introduites : une échelle nanoscopique  $\ell$  de l'ordre de la taille des pores et une échelle macroscopique  $L$  caractéristique de la taille du milieu gonflant. Le rapport  $\varepsilon \equiv \ell/L$  est un petit paramètre. Le domaine  $\Omega^\varepsilon$  est composé d'unités répétées périodiquement dans l'espace de parallélépipèdes disjoints,  $Y^\varepsilon$ , reproduisant un parallélépipède de référence  $Y$  formé par les domaines  $Y_f$ ,  $Y_s$  et  $Y_f - Y_f^*$  occupés respectivement par le fluide, le solide et la zone d'exclusion. Les interfaces fluide/solide  $\Gamma_{fs}$  et fluide/zone d'exclusion  $\Gamma_{fs}^*$  sont donnés respectivement dans le parallélépipède de référence par  $\partial Y_{fs}$  et  $\partial Y_{fs}^*$ . Le problème fondamental est d'étudier la solution asymptotique du problème quand  $\varepsilon \rightarrow 0$  et d'obtenir ainsi la limite homogénéisée quand l'échelle de l'inhomogénéité tend vers zero.

On rappelle que dans le problème de Poisson, le laplacien du potentiel doit être multiplié par un facteur  $\varepsilon^2$  dans le but de préserver le comportement de la double couche électrique quand la longueur caractéristique des pores décroît pour  $\varepsilon \rightarrow 0$  [45]. Le problème électrochimique est réécrit avec un préfacteur  $\varepsilon^n$  pour indiquer l'ordre de grandeur de chaque terme.

- Électrochimie :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon^2 \varepsilon \varepsilon_0 \nabla^2 \psi^\varepsilon = - \sum_i \rho_i^b q_i g_{\alpha i}^\varepsilon \\ \mathbf{E}^\varepsilon = -\varepsilon \nabla \psi^\varepsilon \quad \text{dans } \Omega_f \\ g_{\alpha i}^\varepsilon(\mathbf{r}) = \exp \left[ -\beta q_i \psi^\varepsilon(\mathbf{r}) + \sum_j \rho_j^b \int \tilde{c}_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h_{\alpha j}^\varepsilon(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \end{array} \right. \quad (3.68)$$

- Condition limite

$$- \mathbf{E}^\varepsilon \cdot \mathbf{n} = \varepsilon \nabla \psi^\varepsilon \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad \text{sur } \Gamma_{fs} \quad (3.69)$$

### 3.5.1 Développements asymptotiques

Pour effectuer le changement d'échelle du modèle nanoscopique, on utilise la méthode des développements asymptotiques à deux échelles [49]. La procédure est de réaliser un développement pour les inconnues sous la forme

$$f^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k f^k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = f^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon f^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2 f^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (3.70)$$

où les coefficients  $f^k = f^k(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) sont  $Y$ -périodiques. La dérivation spatiale est effectuée classiquement selon

$$\nabla f^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \nabla_x f^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla_y f^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (3.71)$$

En insérant les développements (3.70) dans le système d'équations obtenu à l'échelle des nanopores et en collectant les puissances successives de  $\varepsilon$ , on obtient alors les équations aux différents ordres. Dans le fluide  $\Omega_f$ , il vient

$$\varepsilon \varepsilon_0 \nabla_{yy}^2 \psi^0 = - \sum_i \rho_i^b q_i g_{\alpha i}^0 \quad (3.72)$$

$$\nabla_y \sigma_f^0 = 0 \quad (3.73)$$

$$\nabla_x \cdot \sigma_f^0 + \nabla_y \cdot \sigma_f^1 = 0 \quad (3.74)$$

$$\sigma_f^0 = -p_b^0 \mathbf{I} - \Pi_d^0 \quad (3.75)$$

$$g_{\alpha i}^0 = \exp \left\{ -\beta q_i \psi^0 + \sum_j \rho_j^b \int \tilde{c}_{ij}(|\mathbf{y} - \mathbf{y}'|) h_{\alpha j}^0(\mathbf{y}') d\mathbf{y}' \right\} \quad (3.76)$$

Pour le solide dans  $\Omega_s$ , on obtient

$$\nabla_y \cdot [\mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^0)] = 0 \quad (3.77)$$

$$\nabla_y \cdot \sigma_s^0 = 0 \quad (3.78)$$

$$\nabla_x \cdot \sigma_s^0 + \nabla_y \cdot \sigma_s^1 = 0 \quad (3.79)$$

$$\sigma_s^0 = \mathbf{c}_s [\mathcal{E}_x(\mathbf{u}^0) + \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^1)] \quad (3.80)$$

tandis que les ordres successifs des conditions à l'interface sur  $\Gamma_{fs}$  sont donnés par

$$\nabla_y \psi^0 \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (3.81)$$

$$[\mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^0)] \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (3.82)$$

$$\sigma_s^0 \mathbf{n} = \sigma_f^0 \mathbf{n} \quad (3.83)$$

$$\sigma_s^1 \mathbf{n} = \sigma_f^1 \mathbf{n} \quad (3.84)$$

### 3.5.2 Déplacement non oscillant

L'équation (3.77) combinée avec la condition de Neumann homogène (3.82) montre que localement la phase solide a un mouvement de translation de corps rigide :  $\mathbf{u}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{u}^0(\mathbf{x})$ .

### 3.5.3 Électrochimie locale

Le problème local non linéaire pour le potentiel électrique de double couche est obtenu à l'ordre à  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  à partir des équations (3.72) et (3.76) ainsi que de la condition limite (3.81)

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon\epsilon_0 \nabla_{yy}^2 \psi^0 = - \sum_i \rho_i^b q_i g_{\alpha i}^0 \\ g_{\alpha i}^0 = \exp \left\{ -\beta q_i \psi^0 + \sum_j \rho_j^b \int \tilde{c}_{ij} (|\mathbf{y} - \mathbf{y}'|) h_{\alpha j}^0(\mathbf{y}') d\mathbf{y}' \right\} \\ \nabla_{\mathbf{y}} \psi^0 \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \end{array} \right. \quad (3.85)$$

avec la condition d'électroneutralité globale

$$\sum_i \rho_i^b q_i \int_{Y_f} g_{\alpha i}^0 dV = -\frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} \sigma dS \quad (3.86)$$

### 3.5.4 Fermeture

Pour obtenir le problème de fermeture pour la fluctuation du déplacement de la phase solide, on combine les équations (3.78) et (3.80) avec la condition limite (3.83). En utilisant la relation (3.75) et  $\mathbf{u}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{u}^0(\mathbf{x})$ , le problème local est obtenu sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [\mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\mathbf{u}^1)] = 0 & \text{dans } Y_s \\ \mathbf{c}_s [\mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{u}^0) + \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\mathbf{u}^1)] \mathbf{n} = -[p_b \mathbf{I} + \mathbf{\Pi}_d^0] \mathbf{n} & \text{sur } \partial Y_{fs} \end{array} \right. \quad (3.87)$$

La solution du problème précédent (3.87) peut être cherchée linéairement sous la forme :

$$\mathbf{u}^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \zeta(\mathbf{y}) p_b(\mathbf{x}) + \xi(\mathbf{y}) \mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{u}^0(\mathbf{x})) + \mathbf{u}_{\pi}^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) \quad (3.88)$$

Les inconnues  $\{\zeta, \xi\}$  doivent satisfaire les conditions suivantes (voir [41, 43])

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [\mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\zeta)] = 0 \\ \mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\zeta) \mathbf{n} = -\mathbf{I} \mathbf{n} \end{array} \right. \quad (3.89)$$

et

$$\left\{ \begin{array}{ll} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [\mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\xi)] = 0 & \text{dans } Y_s \\ \mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\xi) \mathbf{n} = -\mathbf{c}_s \mathbf{I} \mathbf{n} & \text{sur } \partial Y_{fs} \end{array} \right. \quad (3.90)$$

où  $\mathbf{II}$  désigne le tenseur unité de l'ordre 4. Le tenseur pression de disjonction  $\mathbf{\Pi}_d^0$  dans la condition limite de traction (3.87) entraîne une composante électrochimique pour le déplacement  $\mathbf{u}_\pi^1$  dans (3.88) qui doit satisfaire le problème local

$$\begin{cases} \nabla_y \cdot [\mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\mathbf{u}_\pi^1)] = 0 & \text{dans } Y_s \\ \mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\mathbf{u}_\pi^1) \mathbf{n} = -\mathbf{\Pi}_d^0 \mathbf{n} & \text{sur } \partial Y_{fs} . \end{cases} \quad (3.91)$$

La contrainte électrochimique  $\sigma_\pi := \mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\mathbf{u}_\pi^1)$  qui provient de la condition limite de traction provoquée par la pression de disjonction est un terme important qui incorpore le couplage mécano-chimique local provoqué par les changements de salinité de la solution du bulk.

### 3.5.5 Contrainte effective macroscopique

Les opérateurs moyenne et moyenne intrinsèque sont définis respectivement par

$$\langle \cdot \rangle := \frac{1}{|Y|} \int_{Y_i} (\cdot) dV \quad \text{et} \quad \langle \cdot \rangle^i := \frac{1}{|Y_i|} \int_{Y_i} (\cdot) dV, \quad i = \{f, s\} \quad (3.92)$$

En moyennant et en ajoutant les équations (3.74) et (3.79), puis en utilisant le théorème de divergence avec l'hypothèse de périodicité et la condition limite de traction (3.84), il vient ( $\mathbf{n}$  est la normale extérieure à  $Y_f$ )

$$\begin{aligned} \langle \nabla_x \cdot \sigma_f^0 + \nabla_x \cdot \sigma_s^0 \rangle &= -\langle \nabla_y \cdot \sigma_f^1 + \nabla_y \cdot \sigma_s^1 \rangle \\ &= -\frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} (\sigma_f^1 - \sigma_s^1) \mathbf{n} d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (3.93)$$

Le tenseur des contraintes totales du milieu fluide et solide  $\sigma_T^0$  est défini comme

$$\sigma_T^0 := \langle \sigma_f^0 \rangle + \langle \sigma_s^0 \rangle \quad (3.94)$$

L'équilibre total est donné par

$$\nabla_x \cdot \sigma_T^0 = 0 \quad (3.95)$$

En utilisant la fermeture (3.88) dans l'équation (3.80), on a

$$\sigma_s^0 = \mathbf{c}_s [\mathbf{II} + \mathcal{E}_y(\boldsymbol{\xi})] \mathcal{E}_x(\mathbf{u}^0) + \mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\boldsymbol{\zeta}) p_b + \mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\mathbf{u}_\pi^1) \quad (3.96)$$

En combinant les relations (3.75) et (3.94) et en en faisant la moyenne, le principe de la contrainte effective macroscopique s'écrit

$$\sigma_T^0 = -\boldsymbol{\alpha} p_b + \mathbf{C}_s \mathcal{E}_x(\mathbf{u}^0) - \mathbf{\Pi}^0 \quad (3.97)$$

où les coefficients macroscopiques  $\{\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{C}_s, \mathbf{\Pi}^0\}$  sont donnés par

$$\begin{cases} \boldsymbol{\alpha} &= \phi_f \mathbf{I} - \langle \mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\boldsymbol{\zeta}) \rangle \\ \mathbf{C}_s &= \langle \mathbf{c}_s (\mathbf{II} + \mathcal{E}_y(\boldsymbol{\xi})) \rangle \\ \mathbf{\Pi}^0 &= \langle \mathbf{\Pi}_d^0 \rangle + \phi_s \mathbf{\Pi}_S^0 \\ \mathbf{\Pi}_S^0 &= -\langle \sigma_\pi \rangle^s = -\langle \mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\mathbf{u}_\pi^1) \rangle^s \end{cases} \quad (3.98)$$

où  $\phi_i = |Y_i| / |Y|$  ( $i = f, s$ ) sont les fractions volumiques respectives des phases fluide et solide. La décomposition (3.97) a la forme d'un principe de Terzaghi modifié :  $\alpha$  est le coefficient Biot-Willis,  $\mathbf{C}_s$  est le module élastique macroscopique (tenseur de l'ordre 4) et  $\mathbf{\Pi}^0$  désigne le tenseur électrochimique macroscopique. En utilisant les analyses classiques présentées dans Auriault et Sanchez-Palencia [4], on peut montrer que  $\langle \mathbf{c}_s \mathcal{E}_y(\zeta) \rangle = \langle \nabla_y \cdot \boldsymbol{\xi}(\mathbf{y}) \rangle$ . Le tenseur macroscopique  $\mathbf{\Pi}_S^0$  donné par la moyenne intrinsèque de la contrainte électrochimique locale correspond à la composante de  $\mathbf{\Pi}^0$  directement responsable de l'expansion de la matrice solide et doit donc être désignée comme le tenseur des contraintes de gonflement [41, 42].

### 3.5.6 Résumé du modèle à deux échelles

On va récapituler la forme finale du principe de la contrainte effective pour le modèle à deux échelles. Soit  $\Omega_M$  le domaine macroscopique occupé par un matériau expansif saturé par une solution d'électrolyte aqueux. Supposons connues les constantes ou propriétés physiques  $\{\mathbf{c}_s, \epsilon_0, \epsilon, \beta, e, q_i, \sigma\}$ , les fonctions caractéristiques  $\{\zeta, \boldsymbol{\xi}\}$  solutions de (3.89) (3.90), la porosité  $\phi_f$  ainsi que les données dans le bulk  $\{\rho_i^b, p_b\}$  avec la fluctuation de la fonction de corrélation directe  $\tilde{c}_{ij}(r)$  donnée par (3.3), le problème de deux échelles consiste à chercher les inconnues macroscopiques  $\{\boldsymbol{\sigma}_T^0, \mathbf{u}^0\}$  satisfaisant à

$$\begin{cases} \nabla_x \cdot \boldsymbol{\sigma}_T^0 = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_T^0 = -\alpha p_b + \mathbf{C}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^0) - \mathbf{\Pi}^0 \end{cases} \quad \text{dans } \Omega_M \quad (3.99)$$

où les paramètres effectifs  $\{\alpha, \mathbf{C}_s, \mathbf{\Pi}^0\}$  sont donnés par

$$\begin{cases} \alpha = \phi_f \mathbf{I} - \langle \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\zeta) \rangle \\ \mathbf{C}_s = \langle \mathbf{c}_s [\mathbf{II} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi})] \rangle \end{cases} \quad (3.100)$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{\Pi}^0 = \langle \mathbf{\Pi}_d^0 \rangle + \phi_s \mathbf{\Pi}_S^0 \\ \mathbf{\Pi}_S^0 = -\langle \boldsymbol{\sigma}_\pi \rangle^s = -\langle \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_\pi^1) \rangle^s \\ \mathbf{\Pi}_d^0 = -\pi_b^0 \mathbf{I} - \boldsymbol{\sigma}_K^0 - \boldsymbol{\sigma}_{core}^0 - \boldsymbol{\sigma}_{el}^0 - \boldsymbol{\tau}_M^0 - \boldsymbol{\sigma}_V^{hs0} \\ p_b = p_w^0 + \pi_b^0 \\ \boldsymbol{\sigma}_K^0 = -k_B T \sum_i \rho_i^0(\mathbf{r}) \\ \boldsymbol{\sigma}_{core}^0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\mathbf{R} \mathbf{R}}{R} u^{hs'}(R) \left[ \int_0^1 \rho_i^0(\mathbf{r}_1) \rho_j^0(\mathbf{r}_2) g_{ij}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\alpha \right] d\mathbf{R} \\ \boldsymbol{\sigma}_{el}^0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\mathbf{R} \mathbf{R}}{R} u_{ij}^C(R) \left[ \int_0^1 \rho_i^0(\mathbf{r}_1) \rho_j^0(\mathbf{r}_2) h_{ij}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\alpha \right] d\mathbf{R} \\ \boldsymbol{\tau}_M^0 = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2} (2 \mathbf{E}^0 \otimes \mathbf{E}^0 - E^{02} \mathbf{I}) \end{array} \right. \quad (3.101)$$

avec le problème local dans le fluide pour la paire  $\{\psi^0, g_{\alpha i}^0\}$  donné par

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \epsilon_0 \nabla_{yy}^2 \psi^0 = - \sum_i \rho_i^b g_{\alpha i}^0 \\ g_{\alpha i}^0 = \exp \left\{ -\beta q_i \psi^0 + \sum_j \rho_j^b \int \tilde{c}_{ij} (|\mathbf{y} - \mathbf{y}'|) h_{\alpha j}^0(\mathbf{y}') d\mathbf{y}' \right\} \\ \rho_i^0 = \rho_i^b g_{\alpha i}^0 \end{array} \right. \quad \text{dans } Y_f \quad (3.102)$$

avec  $h_{\alpha i}^0 = g_{\alpha i}^0 - 1$  et dans la zone d'exclusion

$$\left\{ \begin{array}{l} \Pi_d^0 = -\pi_b^0 \mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}_M^0 - \boldsymbol{\sigma}_V^{hs0} \\ g_{\alpha i}^0 = 0 \quad \text{et} \quad \rho_i^0 = 0 \\ p_b = p_w^0 + \pi_b^0 \\ \boldsymbol{\sigma}_V^{hs0} = -k_B T \sum_i \rho_i^0 |_{\Gamma_{fs}^*} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \\ \boldsymbol{\sigma}_K^0 = \boldsymbol{\sigma}_{core}^0 = \boldsymbol{\sigma}_{el}^0 = 0 \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_M^0 = 0 \end{array} \right. \quad \text{dans } Y_f - Y_f^* \quad (3.103)$$

avec le problème local posé dans la phase solide

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_\pi = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_\pi = \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_\pi^1) \end{array} \right. \quad \text{dans } Y_s \quad (3.104)$$

et avec les conditions limites locales

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_y \psi^0 \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \\ \boldsymbol{\sigma}_K^0 \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_V^{hs0} \mathbf{n} \quad \text{sur } \partial Y_{fs}^* \\ \boldsymbol{\sigma}_\pi \mathbf{n} = -\Pi_d^0 \mathbf{n} \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \end{array} \right. \quad (3.105)$$

Le modèle à deux échelles développé ici est fondé sur un modèle non local à l'échelle de pore généralisant les résultats précédents obtenus dans [41, 42, 43] en incorporant l'effet de taille finie des ions. La propagation vers l'échelle macroscopique d'une telle dépendance au travers de la procédure d'homogénéisation fait apparaître une nouvelle loi constitutive pour le tenseur des contraintes de gonflement  $\Pi_S^0$ .

## 3.6 Microstructure stratifiée

On considère dans cette partie la forme particulière d'une microstructure composée des particules parallèles superposées. La Fig. 3.1 montre un tel arrangement stratifié avec des particules solides d'épaisseur  $2H_s$  séparées par une distance  $2H$  et bordées d'une zone d'exclusion d'épaisseur  $d/2$ .

### 3.6.1 Distribution des ions

Dans le cas de la double couche, pour un fluide compris entre deux plaques planes solides parallèles, le modèle DFT-MSA est identique au modèle des *dumbbells* développé par Lozada-Cassou et al. [34, 35]. L'obtention de ce modèle est plus intuitive

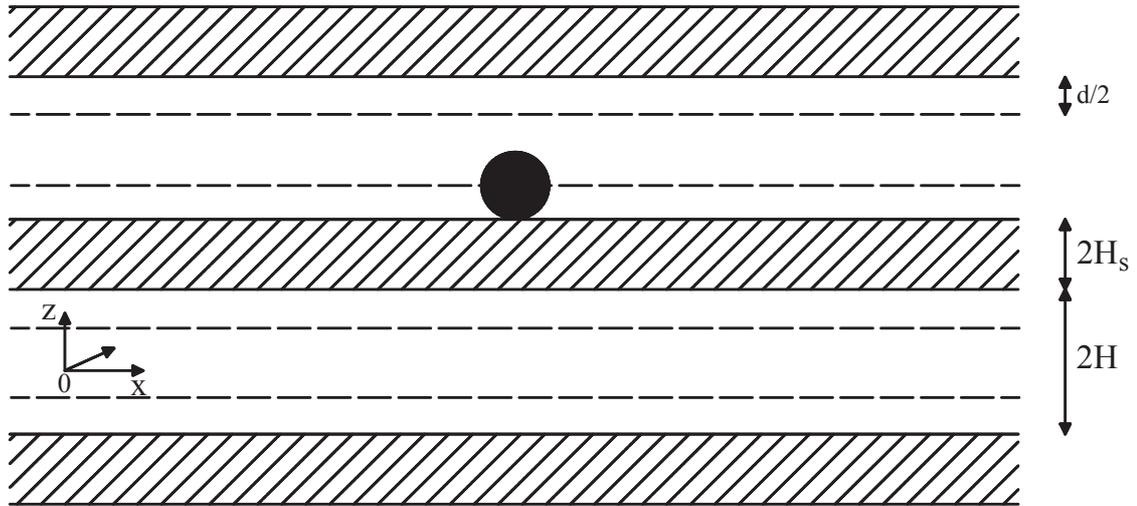


FIGURE 3.1 – Arrangement parallèle dans une argile compacte.

que le modèle DFT-MSA. Aux ions en solution, il ajoute une espèce supplémentaire appelée *dumbbells* (haltères) notée  $\alpha$  constituée de l'ensemble des deux plaques solides et dont la concentration volumique est supposée nulle (il n'y a pas d'interaction entre les *dumbbells*). L'interaction entre les ions et les *dumbbells* est décrite au moyen de la fermeture HyperNetted-Chain (HNC) qui sera présentée au chapitre 4, les fonctions de corrélation directes entre les ions étant données par le modèle MSA. Le résultat final obtenu pour  $g_{\alpha i}$  est identique à celui donné par la relation (3.102) appliquée au cas de deux plaques parallèles. L'avantage de l'approche DFT-MSA est de fournir un cadre théorique plus général permettant une généralisation du modèle des *dumbbells* à une géométrie quelconque.

Dans le cas monodimensionnel, la forme intégrale de la solution du problème de Poisson fournit une relation intégrale directe pour la distribution du potentiel électrique  $\psi^0 = \psi^0(z)$ . En utilisant l'électroneutralité du bulk, la version monodimensionnelle du système (3.102) est donnée par

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \epsilon_0 \frac{d^2 \psi^0}{dz^2} = - \sum_i \rho_i^b q_i g_{\alpha i}^0(z) = - \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z) \quad \text{pour } z \in (0, H) \\ g_{\alpha i}^0(z) = \exp \left[ -\beta q_i \psi^0(z) + \sum_j \rho_j^b \int \tilde{c}_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h_{\alpha j}^0(z') d\mathbf{r}' \right] \\ \frac{d\psi^0}{dz} = 0 \quad \text{en } z = 0 \\ \frac{d\psi^0}{dz} = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{en } z = H \end{array} \right. \quad (3.106)$$

On va choisir l'origine du repère au point  $\mathbf{r}$  de coordonnée  $z$  perpendiculairement aux plaques. Ce point  $\mathbf{r}$  est séparé par la distance  $s$  du point  $\mathbf{r}'$  à la position  $z'$ , les projections de  $\mathbf{r}$  et de  $\mathbf{r}'$  sur un plan parallèle aux plaques sont séparées par la distance  $\chi$  (Fig. 3.2). On a donc

$$s^2 = (z - z')^2 + \chi^2 . \quad (3.107)$$

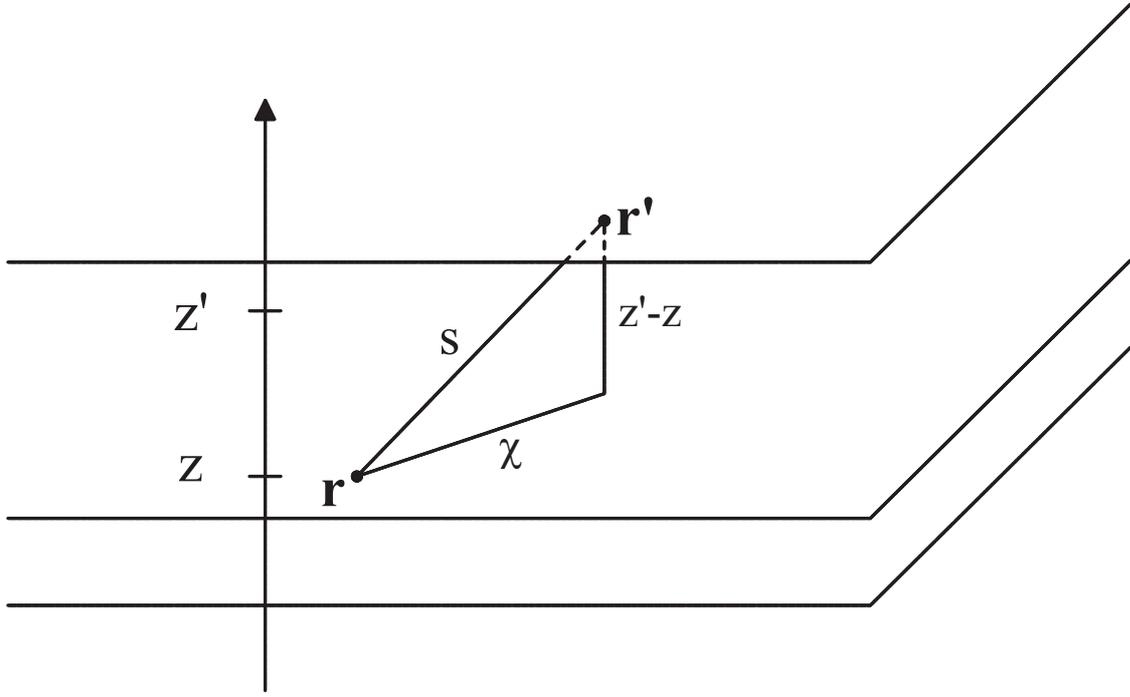


FIGURE 3.2 – Système de coordonnées locales pour une microstructure stratifiée.

Pour  $z$  et  $z'$  fixés, on a  $2 s ds = 2 \chi d\chi$  ce qui donne pour l'intégrale sur tout l'espace

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{r}' h_{\alpha j}^0(z') \tilde{c}_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) &= \int_{-H-d/2}^{H+d/2} dz' \int_0^\infty 2\pi \chi d\chi h_{\alpha j}^0(z') \tilde{c}_{ij}(s) \\
 &= \int_{-H-d/2}^{H+d/2} dz' h_{\alpha j}^0(z') 2\pi \int_{|z-z'|}^\infty s ds \tilde{c}_{ij}(s) \\
 &= \int_{-H-d/2}^{H+d/2} dz' h_{\alpha j}^0(z') \tilde{C}_{ij}(|z - z'|) \quad (3.108)
 \end{aligned}$$

avec

$$\tilde{C}_{ij}(s) := 2\pi \int_s^\infty s ds \tilde{c}_{ij}(s) . \quad (3.109)$$

En utilisant le résultat précédent dans (3.106), il vient

$$g_{\alpha i}^0(z) = \exp \left[ -\beta q_i \psi^0(z) + \sum_j \rho_j^b \int_{-H-d/2}^{H+d/2} h_{\alpha j}^0(z') \tilde{C}_{ij}(|z - z'|) dz' \right] \quad (3.110)$$

avec  $\{z, z'\} \in [-(H - d/2), H - d/2] \times [-(H + d/2), H + d/2]$  et  $\tilde{c}_{ij}(s) \equiv 0$  pour  $s > d$ .

Dans le but de calculer le potentiel électrique apparaissant dans l'équation (3.110), on utilise la forme intégrale du problème unidimensionnel de Poisson (3.106(a)) (le champ électrique est nul en  $z = 0$ )

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{d\psi^0}{dz} = - \sum_i \int_0^z \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z') dz' . \quad (3.111)$$

En introduisant le potentiel  $\zeta$  comme la valeur de  $\psi^0$  en  $z = H$ , on obtient

$$\begin{aligned} \psi^0(z) &= \zeta + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_z^H dz' \int_0^{z'} \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z'') dz'' \\ &= \zeta + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ \left[ \int_0^{z'} \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z'') dz'' \right]_z^H - \int_z^H z' \sum_i \rho_i^b(z') q_i h_{\alpha i}^0(z') dz' \right\} \\ &= \zeta + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ H \int_0^H \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z') dz' - z \int_0^z \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z') dz' \right. \\ &\quad \left. - \int_z^H z' \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z') dz' \right\} \\ &= \zeta + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \left\{ (H - z) \int_0^z \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z') dz' + \int_z^H (H - z') \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z') dz' \right\} \\ &= \zeta - \frac{1}{2 \epsilon \epsilon_0} \int_0^H (z + z' - 2H + |z - z'|) \sum_i \rho_i^b q_i h_{\alpha i}^0(z') dz' \quad (3.112) \end{aligned}$$

$g_{\alpha i}$  est finalement donné par

$$\begin{aligned} g_{\alpha i}^0(z) &= \exp \left[ -\beta q_i \zeta + \frac{\beta q_i}{2 \epsilon \epsilon_0} \int_0^H (z + z' - 2H + |z - z'|) \sum_j \rho_j^b q_j h_{\alpha j}^0(z') dz' \right. \\ &\quad \left. + \sum_j \rho_j^b \int_{-H-d/2}^{H+d/2} h_{\alpha j}^0(z') \tilde{C}_{ij}(|z - z'|) dz' \right] \quad (3.113) \end{aligned}$$

### 3.6.2 Équilibre

L'équilibre mécanique (3.31-3.55) montre que dans une géométrie unidimensionnelle, la pression de disjonction est constante entre les particules solides. La composante normale des grandeurs tensorielles est désignée par l'indice "zz". À partir de la relation (3.57), on a

$$\begin{aligned} (\Pi_d)_{zz}(z) &= -\pi_b - (\sigma_K)_{zz}(z) - (\sigma_{el})_{zz}(z) - (\sigma_{core})_{zz}(z) \\ &\quad - (\tau_M)_{zz}(z) - (\sigma_V^{hs})_{zz}(z) \\ &= \text{constante} \end{aligned}$$

$$\text{avec } (\tau_M)_{zz}(z) = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2} E_z^2 . \quad (3.114)$$

Le résultat (3.114) peut être examiné comme un test de la précision des distributions des ions calculées entre les deux parois. Si les approximations conduisant au calcul des fonctions de distribution (MSA notamment) sont précises,  $(\Pi_d)_{zz}(z)$  doit être constant pour vérifier l'équilibre mécanique.

Les composantes cinétique et intermoléculaire du tenseur des contraintes sont données par (voir Annexe A.2)

$$(\sigma_K)_{zz}(z) = -k_B T \sum_i \rho_i^b g_{\alpha i}(z) \quad (3.115)$$

$$\begin{aligned} (\sigma_{el})_{zz}(z) &= \sum_{i,j} \int_z^\delta dz' \rho_i(z') \int_{-\delta}^z dz'' \rho_j(z'') \\ &\times \int_0^{+\infty} 2\pi \chi d\chi q_i q_j h_{ij}(z', z'', \chi) \frac{\partial u^C(z', z'', \chi)}{\partial z'} \end{aligned} \quad (3.116)$$

$$\begin{aligned} (\sigma_{core})_{zz}(z) &= -2\pi k_B T \sum_{i,j} \int_z^\delta dz' \rho_i(z') \\ &\times \int_{-\delta}^z dz'' \rho_j(z'')(z' - z'') g_{ij}(z', z'', \sqrt{d^2 - (z' - z'')^2}) \end{aligned} \quad (3.117)$$

où  $-\delta \leq z \leq \delta$ ,  $\delta = H - d/2$

À l'interface entre le fluide et la zone d'exclusion, les expressions précédentes vérifient le théorème du contact [6, 16, 18]. Ce résultat affirme que la pression au contact entre un plan dur et un fluide de sphères dures est simplement donnée par la loi des gaz parfaits. Plus précisément,  $(\sigma_{el})_{zz}(\pm\delta) = (\sigma_{core})_{zz}(\pm\delta) = 0$  avec  $z = \pm\delta$  dans le résultat précédent, ce qui implique l'absence d'effets intermoléculaires dans la pression de disjonction  $(\Pi_d)_{zz}(\pm\delta) = -\pi_b - (\sigma_K)_{zz}(\pm\delta) - (\tau_M)_{zz}(\pm\delta)$ . La force au contact est donc seulement imposée par la balance entre la composante cinétique répulsive et celle attractive de Maxwell.

En évaluant (3.114) à  $z = \pm\delta$  et en utilisant la forme 1D des conditions limites (3.105(c)), on obtient la pression de disjonction transmise par la contribution extérieure  $(\sigma_V^{hs})_{zz}$  dans la zone d'exclusion jusqu'à la paroi. On a

$$(\Pi_d)_{zz}(H) = -\pi_b + k_B T \sum_i \rho_i g_{\alpha i}(H - d/2)|_H - \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (3.118)$$

Si deux parois sont très éloignées ( $H \rightarrow +\infty$ ), la pression de disjonction disparaît et on a alors

$$0 = (\Pi_d)_{zz}(H \rightarrow +\infty) = -\pi_b + k_B T \sum_i \rho_i g_{\alpha i}(H - d/2)|_{H \rightarrow +\infty} - \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (3.119)$$

À partir de (3.118) et du résultat précédent, on obtient

$$(\Pi_d)_{zz} = k_B T \left[ \sum_i \rho_i g_{\alpha i}(H - d/2)|_H - \sum_i \rho_i g_{\alpha i}(H - d/2)|_{H \rightarrow +\infty} \right] \quad (3.120)$$

Dans le cas monodimensionnel, le problème d'élasticité avec la phase solide soumise à la condition limite de traction imposée par la pression de disjonction (3.105(c))

donne  $(\sigma_\pi)_{zz} = -(\Pi_d)_{zz}$ . Le tenseur des contraintes de gonflement se réduit donc à une pression de gonflement donnée par (en se souvenant que  $(\Pi_d)_{zz}$  est constant)

$$(\Pi_S)_{zz} = -\langle(\sigma_\pi)_{zz}\rangle^s = \langle(\Pi_d)_{zz}\rangle = (\Pi_d)_{zz} \quad (3.121)$$

qui reproduit le résultat que dans le cas d'un arrangement stratifié, la pression de gonflement est simplement la moyenne de la pression de disjonction. De plus, dans ce cas, nous avons aussi pour la pression électrochimique (3.98(c))

$$(\Pi)_{zz} = \langle(\Pi_d)_{zz}\rangle + \phi_s (\Pi_S)_{zz} = \phi_f (\Pi_d)_{zz} + \phi_s (\Pi_d)_{zz} = (\Pi_d)_{zz} . \quad (3.122)$$

## 3.7 Résultats numériques

Pour résoudre le problème intégral (3.113), on adopte une méthode de collocation avec une approximation linéaire des fonction de distribution  $g_{\alpha i}$  et une procédure itérative de Newton pour déterminer la solution avec un potentiel de surface donné  $\zeta$  (voir Annexe A.3). Les valeurs initiales utilisées sont données par la solution numérique du problème de Poisson-Boltzmann [44]. Après chaque itération pour un potentiel de surface  $\zeta$  donné, on compare les valeurs de la charge de surface  $\sigma$  jusqu'à convergence.

L'ensemble des simulations numériques est présenté ci-dessous pour des microstructures stratifiées saturées par des électrolytes symétriques 1:1 et 2:2. On présente d'abord les distributions locales des ions ainsi que les profils des différentes composantes du tenseur des contraintes du fluide. On construit finalement numériquement la loi constitutive de la pression de disjonction en fonction de l'espacement entre les deux surfaces solides  $2H$  et la concentration totale dans le bulk  $c_b = (\rho_b^+ + \rho_b^-)/\mathcal{A}$  où  $\mathcal{A}$  désigne le nombre d'Avogadro.

### 3.7.1 Distribution des ions

Les Fig. 3.3 et 3.4 montrent les distributions ioniques des cations et des anions et les comparent avec la solution de Poisson-Boltzmann (PB) pour un électrolyte 1:1 et 2:2 pour des petite et grande distances de séparation. Le modèle de PB suppose les ions ponctuels. La comparaison n'est donc pas présentée dans la zone d'exclusion et les profils sont tracés pour une distance réduite  $H - d/2$ . À cause du mécanisme d'exclusion des anions, la concentration des cations est beaucoup plus grande que celle des anions. Pour une petite distance de séparation ( $H = 0.8d$ ), la distribution des cations entre deux plaques est presque uniforme et différente du profil de Poisson-Boltzmann qui montre une forte concentration des cations au voisinage des plaques. Si  $g_{\alpha+} \gg g_{\alpha-}$  et que  $g_{\alpha+}$  est sensiblement uniforme, sa valeur est réglée par la condition d'électroneutralité :

$$g_{\alpha+} \rho_+^b z_+ e \left( H - \frac{d}{2} \right) = |\sigma| . \quad (3.123)$$

Pour de petites distances de séparation, on peut utiliser le résultat précédent dans (3.120) pour obtenir

$$\Pi_d \simeq \frac{k_B T |\sigma|}{z_+ e (H - d/2)} - \frac{\sigma^2}{2 \epsilon \epsilon_0} . \quad (3.124)$$

On note que dans ce cas, la pression de disjonction est totalement définie par la valeur de la charge de surface et n'est pas affectée par la concentration des ions dans le bulk.

Au contraire, pour une grande distance de séparation  $H/d = 5$ , on peut observer à partir des Fig. 3.3(c) ou 3.4(c), que les distributions des cations sont très proches des profils fournis par le modèle de Poisson-Boltzmann.

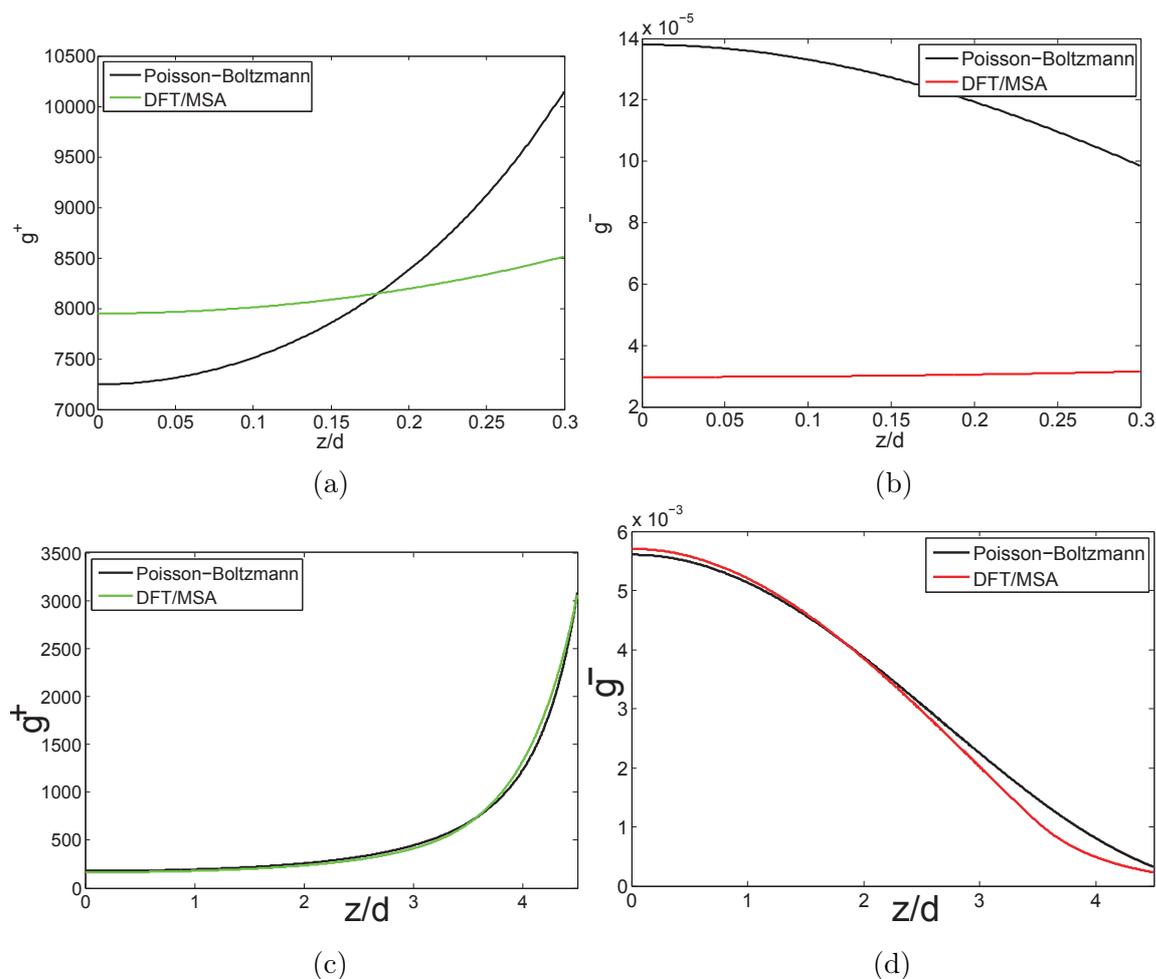


FIGURE 3.3 – Ions 1:1 ;  $c_b = 0.001 \text{ M}$  ;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$  ; (a) et (b) : cations et anions avec  $2H/d = 1.6$  ; (c) et (d) : cations et anions avec  $2H/d = 10$ .

### 3.7.2 Composantes du tenseur des contraintes du fluide

Les simulations présentées dans ce paragraphe testent la condition d'équilibre mécanique dans la solution d'électrolyte. On trace les profils de chaque composante du tenseur des contraintes du fluide dont la somme (pression de disjonction) en utilisant (3.114) devrait être constante pour valider numériquement l'équilibre mécanique.

La Fig. 3.5 illustre le comportement local typique de chaque composante du tenseur des contraintes du fluide  $(\sigma_f)_{zz}$ . Comme la contribution cinétique dépend

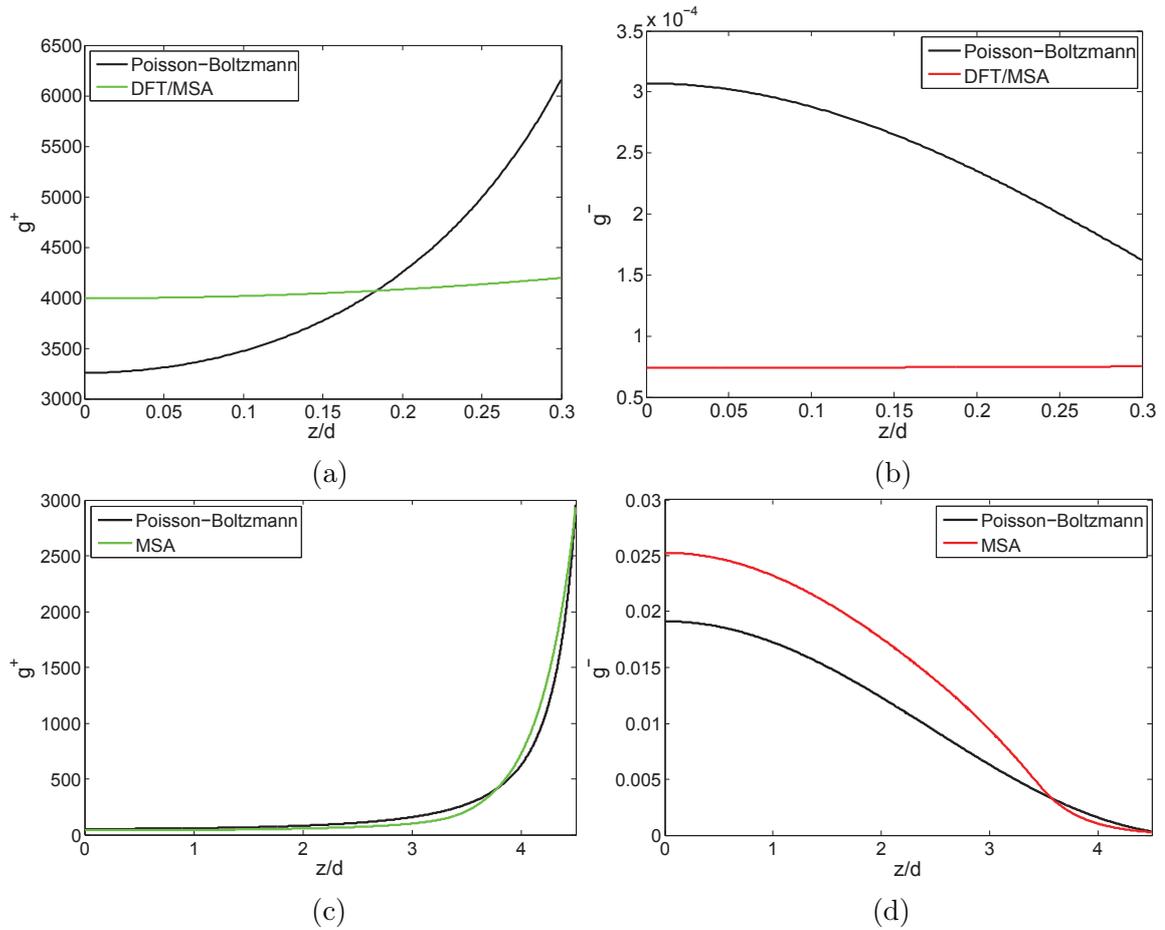


FIGURE 3.4 – Ions 2:2;  $c_b = 0.001 \text{ M}$ ;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ ; (a) et (b) : cations et anions avec  $2H/d = 1.6$ ; (c) et (d) : cations et anions avec  $2H/d = 10$ .

linéairement de la concentration ionique, la composante cinétique  $(\sigma_K)_{zz} < 0$  augmente en valeur absolue à proximité des plaques. Au contraire, les composantes intermoléculaires  $(\sigma_{core})_{zz}$  et  $(\sigma_{el})_{zz}$  sont nulles à l'interface avec la zone d'exclusion comme déjà signalé dans notre discussion du théorème du contact. On note que ces deux composantes ont des signes opposés, la composante de sphères dures  $(\sigma_{core})_{zz}$  étant négative (la pression d'un ensemble de sphères dures étant supérieure à celle d'un gaz idéal). Au milieu des plaques ( $z = 0$ ), le tenseur de Maxwell  $(\tau_M)_{zz} \geq 0$  donné par la relation (3.114) est nul, puis il augmente en allant vers les parois. À l'interface avec la zone d'exclusion, la dérivée de  $(\tau_M)_{zz}$  est nulle entraînant un profil constant dans la zone d'exclusion.

La Fig. 3.6 représente les valeurs numériques des différentes composantes de la pression de disjonction. Un comportement quasi-constant de  $(\Pi_d)_{zz}$  est vérifié numériquement. La Fig. 3.7 montre les mêmes résultats pour un électrolyte 2:2. Du fait de la concentration plus faible des cations au voisinage des plaques que dans le cas 1:1, la composante cinétique a une valeur absolue plus petite provoquant un comportement quasi-uniforme de  $(\Pi_d)_{zz}$  qui est plus faible à cause de la corrélation directe à courte portée qui devient plus importante. Pour  $H = d$ , le terme de Maxwell domine la composante cinétique à la paroi provoquant une pression de gonflement

négative. Cette compétition est montrée plus précisément dans la Fig. 3.8 où, pour une distance de séparation  $H/d = 1$ , le tenseur de Maxwell domine la pression et le contraire est observé pour une valeur plus petite ( $H/d = 0.8$ ).

On remarque que la théorie à deux échelles présentée fondée sur la fermeture DFT/MSA fournit une approximation de la distribution locale des ions qui conduit à une forme discrète de la condition d'équilibre mécanique avec une petite variation dans le profil de la pression de disjonction.

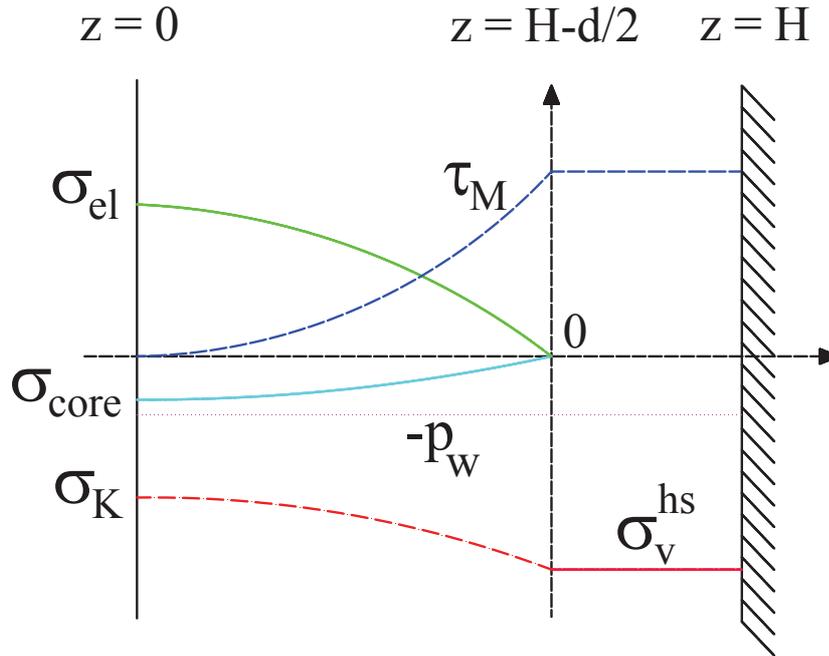


FIGURE 3.5 – Composantes du tenseur des contraintes du fluide dans la double couche.

Les dernières simulations montrent les variations de la pression de gonflement en fonction de  $\{H, \rho_i^b, \sigma\}$ . Pour élucider les limitations de la théorie classique de la double couche, les résultats numériques sont comparés avec ceux obtenus par la théorie de Poisson-Boltzmann ainsi que ceux fournis par la condition d'électroneutralité en supposant un profil uniforme des cations (équation (3.124)).

Pour un électrolyte 1:1, les résultats sont en accord satisfaisant avec la solution de Poisson-Boltzmann (Fig. 3.9) et la distribution uniforme dominée par l'électroneutralité n'est vérifiée que pour les petites distances de séparation. Pour un électrolyte 2:2, différents régimes doivent être distingués sur la Fig. 3.10. Pour les petites distances de séparation, la pression de disjonction est répulsive et les résultats sont en accord avec le modèle simplifié de profil uniforme (3.124). Quand la distance augmente, apparaît une zone instable de séparation  $H$  où  $d(\Pi_S)_{zz}/dH > 0$  provoquant une situation thermodynamiquement inacceptable pour des couples de variables  $(H, \rho_b)$ . Quand  $H$  augmente, la pression de disjonction diminue avec des valeurs numériques proches de celles fournies par la théorie de Poisson-Boltzmann. Dans tous les cas, le rôle des co-ions est négligeable sauf aux grandes distances de séparation.

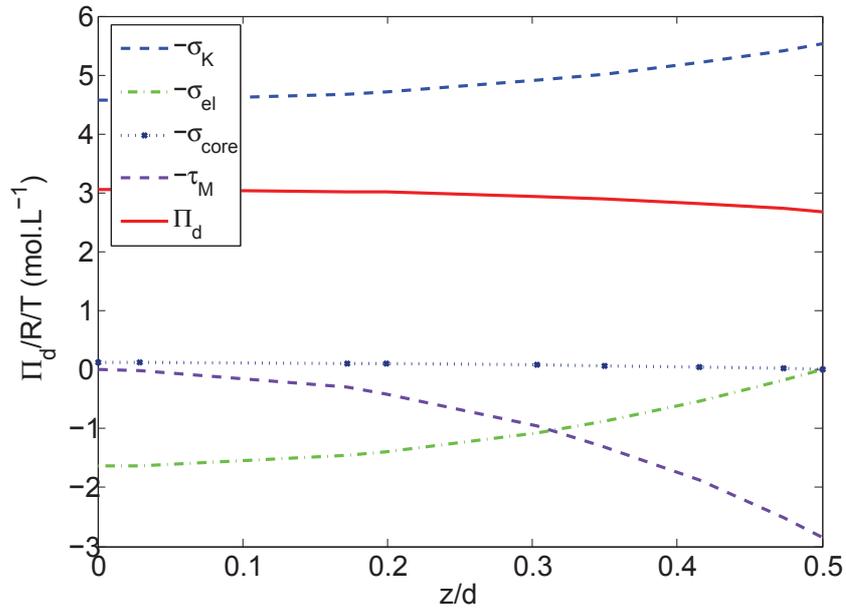


FIGURE 3.6 – Pression de disjunction pour un électrolyte 1:1;  $c_b = 0.001$  M;  $\sigma = -0.1$  C.m $^{-2}$ ;  $2H/d = 2$ .

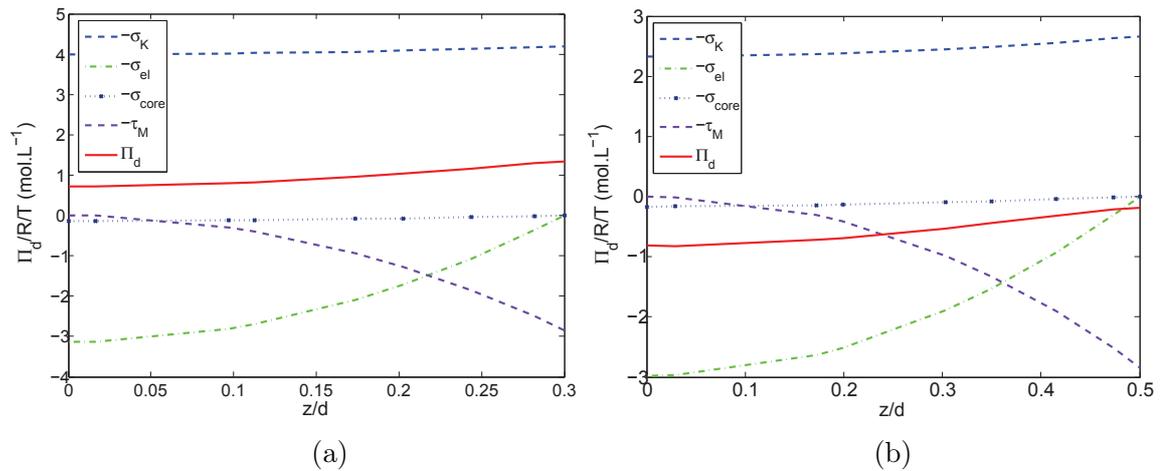


FIGURE 3.7 – Pression de disjunction pour un électrolyte 2:2;  $c_b = 0.001$ ;  $\sigma = -0.1$  C.m $^{-2}$ ; (a) et (b) :  $2H/d = 1.6$  et  $2H/d = 2$ .

### 3.8 Conclusion et critique du modèle

Dans ce chapitre, une nouvelle forme du principe de Terzaghi pour la contrainte effective a été construite pour un milieu poreux expansif électriquement chargé fondé sur l'homogénéisation d'une microstructure périodique saturée par une solution d'électrolyte constituée d'ions de taille finie occupant les nanopores. La nouveauté dans notre modèle à deux échelles est l'apparition d'un tenseur des contraintes de gonflement dont la loi constitutive est rigoureusement fournie à partir de la résolution d'un problème de cellule non local résultant d'une description relevant de la mécanique statistique complétée par une fermeture DFT/MSA. En plus des aspects non locaux gouvernant les équations à l'échelle des nanopores, la mécanique

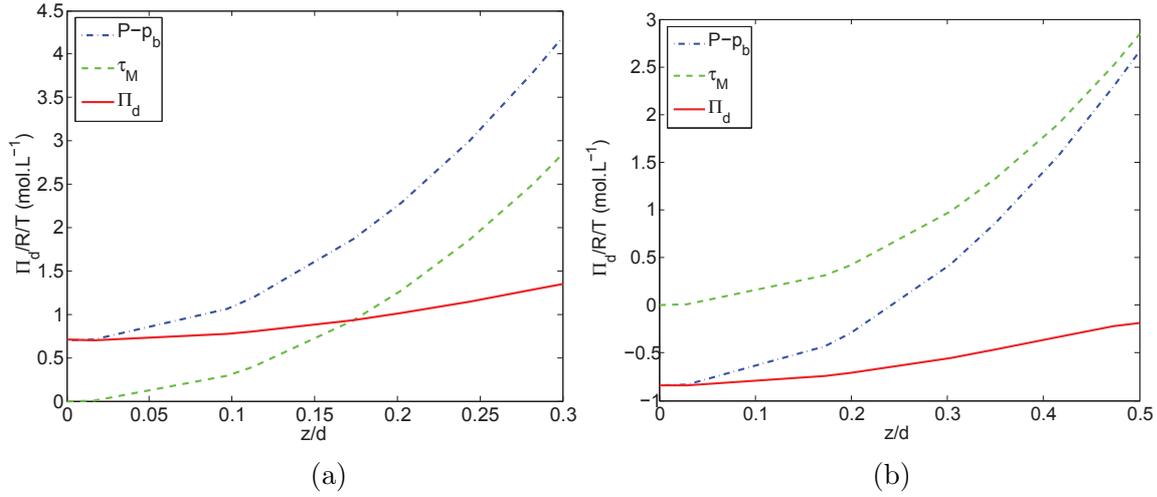


FIGURE 3.8 – Ions 2:2;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ ; (a) et (b) :  $2H/d = 1.6$  et  $2H/d = 2$ .

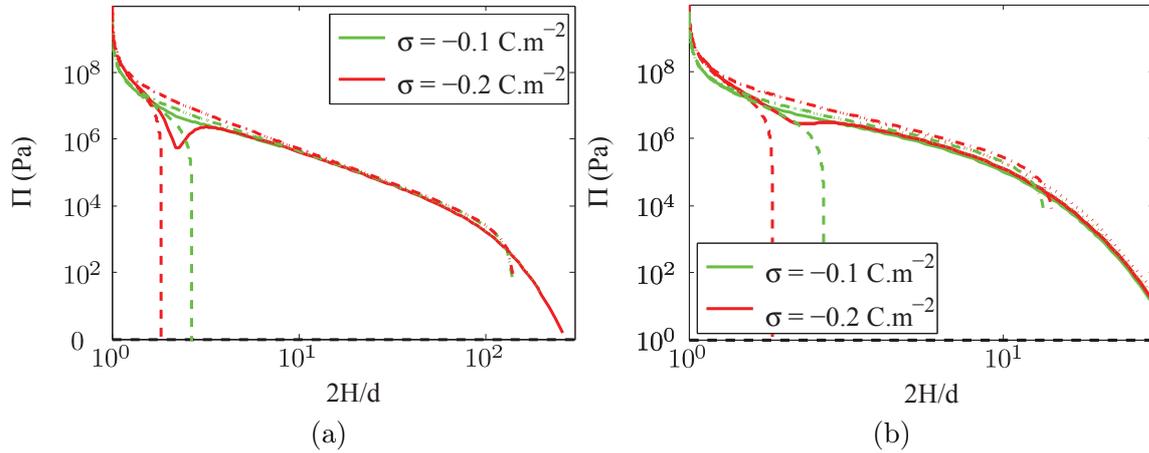


FIGURE 3.9 – Ions 1:1;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ ; (a) :  $c_b = 0.001 \text{ M}$ ; (b) :  $c_b = 0.1 \text{ M}$  (— : DFT/MSA; -- : distribution uniforme; - · - : Poisson-Boltzmann avec que contre-ions; · · · : Poisson-Boltzmann).

à l'échelle des pores a été détaillée en distinguant les domaines occupés par le solide, le fluide et la zone d'exclusion des ions. Le terme de pression de gonflement à l'échelle macroscopique dépend directement des corrélations ion/ion et ion/parois ainsi que du potentiel électrique. En contraste avec la théorie classique de la double couche électrique fondée sur le modèle de Poisson-Boltzmann (qui suppose des ions ponctuels), le rôle des effets de corrélation ion-ion à courte portée entraîne une atténuation de la pression de disjonction qui peut devenir attractive pour des ions divalents aux faibles distances de séparation.

En appliquant la théorie précédente à une microstructure stratifiée composée de plaques parallèles, les profils locaux de distribution des ions et des différentes composantes du tenseur des contraintes du fluide ont été calculés. Pour les petites distances de séparation, les profils de distribution des ions sont quasi uniformes dominés par la condition d'électronéutralité. Les profils des différentes composantes du tenseur des contraintes illustrent le théorème du contact où, à la frontière de

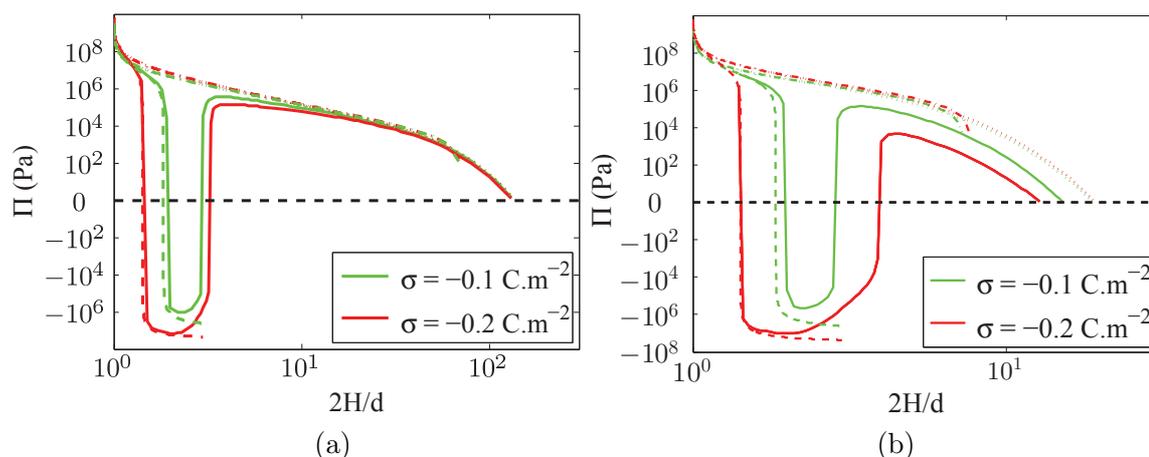


FIGURE 3.10 – Ions 2:2;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ ; (a) :  $c_b = 0.001 \text{ M}$ ; (b) :  $c_b = 0.1 \text{ M}$  (— : DFT/MSA; -- : distribution uniforme; - · - : Poisson-Boltzmann avec que contre-ions; ··· : Poisson-Boltzmann).

la zone d'exclusion, la pression du fluide est seulement donnée par la compétition entre la composante cinétique de gaz idéal et le tenseur de Maxwell en l'absence des contributions intermoléculaires de type Irving-Kirkwood sphères dures/plan dur et électrique.

Le travail ultérieur sera de développer un modèle à trois échelles en considérant un milieu à double porosité avec des nanopores et des micropores assurant un transport des ions du bulk dans l'esprit de la démarche entreprise par Murad et Moyne [46].

### Critique du modèle

Le modèle DFT-MSA présente des insuffisances dans la description de la double couche. Le fait de négliger l'influence du paramètre de corrélation de Onsager  $\xi$  dans la fonction de corrélation directe  $c_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \xi) \simeq c_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  et d'utiliser son expression dans le bulk est une hypothèse forte qui conduit nécessairement à des imprécisions quant au calcul des distributions des ions dans l'espace interfoliaire. Ce défaut peut devenir très important dans le cas des petites distances de séparation entre les interfaces fluide-solide lorsque la distribution des ions, presque exclusivement limités aux contre-ions, ne dépend plus du bulk. Le test fourni par la précision avec laquelle l'équilibre mécanique en est la preuve.

Pour vérifier la qualité de l'approximation DFT-MSA, une autre méthode réputée bien adaptée au traitement des potentiels à longue portée comme le potentiel coulombique, la méthode HyperNetted Chain (HNC) va être développée au chapitre suivant.



## Chapitre 4

# Autre fermeture à la nanoéchelle : fermeture HNC

LES effets de corrélation ion-ion ont été décrits par les fonctions de corrélation de L<sub>paire</sub> dans les parties précédentes en introduisant l'équation de Ornstein-Zernike (2.12). En mécanique statistique, afin de calculer précisément la distribution des ions ou les quantités thermodynamiques comme le potentiel chimique, la pression, etc, il est très important de traiter correctement les corrélations ion-ion. La fermeture HyperNetted-Chain (HNC) utilisée dans ce chapitre lie la fonction de corrélation directe et la fonction de corrélation totale afin de pouvoir résoudre l'équation de Ornstein-Zernike. C'est une approximation qui donne des résultats précis pour un système avec de longues interactions ioniques.

Dans une première partie, l'approximation HNC sera introduite (§4.1). Puis de manière à déterminer le coefficient osmotique et le coefficient d'activité d'une solution ionique pour un milieu homogène ou *bulk*, le problème HNC sera résolu pour une solution composée d'un solvant continu (eau) et de diverses espèces ioniques dont les concentrations satisfont localement à une condition d'électroneutralité (§4.2). Puis, le cas inhomogène, celui de la double couche avec une phase fluide comprise entre deux plaques parallèles chargées négativement, sera abordé (§4.3). L'application de la méthode HNC, plus complexe que dans le cas homogène du *bulk*, utilisera la méthode développée par R. Kjellander et S. Marčelja appelée HNC anisotrope (HNCA) [26, 29, 28]. Il s'agit d'obtenir une solution numérique pour un fluide tridimensionnel constitué d'un solvant continu (eau) et de diverses espèces ioniques obéissant à l'approximation HNC entre deux plaques uniformément chargées. L'inhomogénéité du problème vient de la variation des concentrations dans la direction perpendiculaire aux plaques. Enfin, le rôle d'une différence de permittivité diélectrique entre la phase solide et la phase liquide (effet d'images) sera étudié en prenant en compte les interactions entre les ions et leurs images au travers des surfaces (§4.4).

### 4.1 Approximation Hypernetted-Chain (HNC)

L'approximation HNC est une fermeture utilisée pour résoudre l'équation de Ornstein-Zernike liant la fonction de corrélation directe avec la fonction de corré-

lation totale. La méthode va être introduite de manière heuristique en suivant la présentation adoptée par McQuarrie [38].

Prenons dans le cas d'un seul type d'ion. Il est raisonnable d'exprimer la fonction de corrélation directe entre deux ions  $c(r)$  en retirant de la fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation totale  $g(r) \equiv g_{total}(r)$  la partie indirecte, c'est-à-dire la partie qui est due à l'influence des autres ions :

$$c(r) = g_{total}(r) - g_{indirect}(r) \quad (4.1)$$

Si l'on introduit classiquement le potentiel de force moyenne  $w(r)$  défini par :

$$g_{total}(r) = g(r) = e^{-\beta w(r)} \quad (4.2)$$

où  $w(r)$  est le potentiel d'interaction entre deux molécules séparées de  $r$  quand les  $N - 2$  autres molécules sont moyennées canoniquement que l'ensemble des configurations.

La partie indirecte de la fonction de distribution peut être considérée comme représentative d'un potentiel de force moyenne calculé sans inclure l'interaction directe  $u(r)$  où  $u(r)$  est le potentiel intermoléculaire entre les deux ions.

D'où :

$$g_{indirect}(r) = e^{-\beta[w(r)-u(r)]} \quad (4.3)$$

$c(r)$  est donc approché par la relation :

$$c(r) = e^{-\beta w(r)} - e^{-\beta[w(r)-u(r)]} \quad (4.4)$$

L'approximation dite *HyperNetted Chain* (HNC) est alors obtenue en linéarisant  $g_{indirect}$  :

$$\begin{aligned} c(r) &= g(r) - 1 + \beta[w(r) - u(r)] \\ &= h(r) - \ln g(r) - \beta u(r) \end{aligned} \quad (4.5)$$

en rappelant que  $h(r) = g(r) - 1$ . À partir de l'équation (4.5(b)), on obtient immédiatement l'approximation HNC :

$$g(r) = \exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r)] \quad (4.6)$$

Une démonstration plus rigoureuse peut être obtenue en utilisant un résultat exact de la mécanique statistique ([16], page 100, équation 4.6.13) à partir de l'expansion du diagramme des fonctions de corrélation de paire :

$$\ln(1 + h) = -\beta u + b + h - c \quad (4.7)$$

où  $b$  est la fonction *bridge*.

L'équation (4.6) de fermeture de l'Hypernetted Chain (HNC) est obtenue en posant  $b = 0$ . D'où :

$$g = \exp(-\beta u + h - c) \quad (4.8)$$

Cette approximation donne une bonne description des corrélations ioniques pour de faibles concentrations lorsque la fonction *bridge* peut être négligée.

## 4.2 HNC dans le *bulk*

Dans cette section, le modèle HNC sera utilisé afin de déterminer les fonctions de corrélation dans un milieu homogène comme le *bulk* en utilisant l'équation de Ornstein-Zernike. Le but est de calculer le coefficient osmotique (§4.2.2) et le coefficient d'activité (§4.2.3) pour le cas non idéal d'un fluide homogène composé d'un solvant continu et de diverses espèces ioniques. Les effets de tailles finies des ions et les interactions intermoléculaires de nature électrostatique entraînent un comportement non idéal de la solution d'autant plus marqué que les concentrations sont élevées. Il est donc important de calculer ces coefficients dans le *bulk*.

### 4.2.1 Les fonctions de corrélation

Le *bulk* est composé d'un solvant continu (eau) qui n'intervient que par sa permittivité relative  $\epsilon$  et de  $n$  types d'ions  $i = 1, \dots, n$  de concentrations volumiques  $\rho_i$ . Les ions sont traités dans l'approximation du modèle primitif restreint ou RPM (*Restrictive Primitive Model*) comme des sphères dures de même diamètre  $d$  avec leur charge concentrée au centre de la sphère. Comme le *bulk* est homogène, les fonctions de corrélation et les propriétés thermodynamiques sont indépendantes de la position. De plus, l'électroneutralité y est vérifiée localement en tout point

$$\sum_i^n \rho_i q_i = 0 \quad (4.9)$$

où  $q_i$  est la charge de l'ion  $i$ . Selon l'approximation HNC, les fonctions de distribution radiales  $g_{ij}(r)$  entre deux ions  $i$  et  $j$  séparés par la distance  $r$  s'écrivent :

$$g_{ij}(r) = h_{ij}(r) + 1 = e^{-\beta u_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)} \quad (4.10)$$

où l'interaction intermoléculaire  $u_{ij}(r)$  est la somme du potentiel de Coulomb  $u_{ij}^C$  et du potentiel de sphères dures  $u_{ij}^{\text{HS}}$  (voir le chapitre 3 sur le tenseur de Irving-Kirwood) :

$$\begin{aligned} u_{ij}(r) &= u_{ij}^C + u_{ij}^{\text{HS}} \\ \text{avec} \quad u_{ij}^C &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \\ u_{ij}^{\text{HS}} &= \begin{cases} +\infty & \text{pour } r < d \\ 0 & \text{pour } r > d \end{cases} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Introduisons les fonctions  $y_{ij}(r) = h_{ij}(r) - c_{ij}(r)$ . L'équation de Ornstein-Zernike (3.67) s'écrit alors :

$$y_{ij}(r) = \sum_l \rho_l \int c_{il}(r_{13}) h_{lj}(r_{23}) d\mathbf{r}_3 \quad (4.12)$$

La fonction  $y_{ij}$  définie par la relation (4.12) est continue dans tout l'espace y compris à l'interface  $r = d$  ( $d$  est le diamètre d'un ion) (au contraire de  $c_{ij}$  ou  $h_{ij}$ ). Elle est donc bien adaptée pour une transformation numérique directe ou inverse

dans l'espace de Fourier. En désignant par  $\widehat{y}_{ij}(k)$  la transformée de Fourier tridimensionnel de  $y_{ij}$  pour une fonction ne dépendant que de  $r$  (voir Annexe C.2), dans l'espace de Fourier, les équations (4.12) forment un système linéaire en  $\widehat{y}_{ij}$  à résoudre pour chaque valeur de la variable de Fourier  $k$ . L'avantage de cette méthode est de transformer un système d'équations intégrales tridimensionnelles (4.12) en un système d'équations linéaires à résoudre (numériquement) dans l'espace de Fourier pour chaque valeur de la variable de Fourier  $k$  :

$$\widehat{y}_{ij}(k) = \sum_l \rho_l \widehat{c}_{il}(k) \widehat{h}_{lj}(k) = \sum_l \rho_l \widehat{c}_{il}(k) (\widehat{y}_{lj}(k) + \widehat{c}_{lj}(k)) \quad (4.13)$$

soit encore

$$\sum_l (\delta_{il} - \rho_l \widehat{c}_{il}(k)) \widehat{y}_{lj}(k) = \sum_l \rho_l \widehat{c}_{il}(k) \widehat{c}_{lj}(k) \quad (4.14)$$

où  $\delta_{ik}$  désigne le symbole de Kronecker. Grâce aux équations (4.10) et (4.14), une procédure itérative de convergence sur  $y_{ij}$  donne la solution numérique (voir plus loin le paragraphe *Algorithme de résolution*).

### Résolution numérique

À partir de l'équation de la relation HNC (4.5),  $c_{ij}(r) = h_{ij}(r) - \ln[1 + h_{ij}(r)] - \beta u_{ij}(r)$ , aux grandes valeurs de  $r$ ,  $h_{ij}(r) \rightarrow 0$  entraînant que  $c_{ij}(r)$  tend vers  $-\beta u_{ij}(r) + \mathcal{O}(h_{ij}^2)$ . La fonction  $c_{ij}(r)$  décroît donc très lentement, comme  $1/r$ , pour  $r \rightarrow +\infty$  : elle est à longue portée. De même, la fonction  $y_{ij}(r)$  tend vers  $\beta u_{ij}(r)$  pour  $r$  grand car  $h_{ij}(r) \rightarrow 0$  (en notant que  $h_{ij}(r)$  décroît plus vite que  $\beta u_{ij}(r)$  quand  $r \rightarrow +\infty$ ) : elle est aussi à longue portée. Le comportement en  $1/r$  de ces fonctions pour  $r$  grand rend très difficile voire impossible leur transformation (ou leur retour) dans (depuis) l'espace de Fourier par une procédure numérique. Pour éviter ce comportement asymptotique en  $1/r$  des fonctions  $c_{ij}$  et  $y_{ij}$ , on va corriger ces fonctions en introduisant le potentiel  $u_{ij}^*$

$$u_{ij}^*(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} (1 - e^{-\alpha r}) \quad (4.15)$$

analytique dans l'espace de Fourier qui tend vers le potentiel coulombien aux grandes valeurs de  $r$  ( $\alpha > 0$  est choisi pour que  $e^{-\alpha r} \ll 1$  aux grandes valeurs de  $r = r_{max}$ ) et qui est fini pour  $r = 0$  ( $(1 - e^{-\alpha r})/r \rightarrow \alpha$  pour  $r \rightarrow 0$ ).

On va maintenant travailler avec les fonctions  $c_{ij}^*$  et  $y_{ij}^*$  définies par :

$$c_{ij}^*(r) = c_{ij}(r) + \beta u_{ij}^*(r) \quad (4.16)$$

$$y_{ij}^*(r) = y_{ij}(r) - \beta u_{ij}^*(r) \quad (4.17)$$

Les deux fonctions  $c_{ij}^*$  et  $y_{ij}^*$  à plus courte portée possèdent un bon comportement numérique permettant le calcul de leur transformée de Fourier et son retour dans l'espace usuel. La correction  $\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ij}^*$  est analytique aussi bien dans l'espace usuel que dans l'espace de Fourier.

### Algorithme de résolution

L'algorithme de résolution est le suivant

1. Proposons  $y_{ij}^*(r) = \beta \Delta u_{ij}(r)$  pour démarrer les itérations.
2. Calculons  $c_{ij}^*(r)$  à partir de l'approximation HNC (4.10).
3. Effectuons la transformée de Fourier de  $c_{ij}^*(r)$ .
4. Résolvons le système linéaire (4.14) en  $\widehat{y}_{ij}(k)$  pour chaque valeur de  $k$  dans l'espace de Fourier pour obtenir les fonctions  $\widehat{y}_{ij}(k)$ .
5. Effectuons le retour de Fourier  $\widehat{y}_{ij}(k) \rightarrow y_{ij}^*(r)$ .
6. Le processus est itéré jusqu'à convergence pour  $y_{ij}^*(r)$ .

Le logiciel Matlab<sup>®</sup> a été utilisé pour la simulation. La transformée de Fourier en 3D est donnée par l'annexe C.2. Pour cette transformée, la valeur maximale de  $r$  ( $r_{max}$ ) a été choisie de telle manière que toutes les fonctions étant très petites en  $r = r_{max}$ , les résultats soient finalement insensibles au choix de  $r_{max}$ . Pour  $\alpha$ , de manière à assurer que  $e^{-\alpha r} \ll 1$  en  $r = r_{max}$ , on a choisi  $\alpha = 20/r_{max}$ . Pour la résolution du système linéaire, le processus est itéré jusqu'à ce que, entre deux itérations, la différence maximale sur les valeurs des fonctions  $y_{ij}^*(r)$  soit inférieure à une tolérance fixée à l'avance.

### Résultat sur les fonctions de corrélation

À titre d'illustration, quelques résultats concernant les fonctions de corrélation sont présentés dans cette partie. La Fig. 4.1 donne la fonction de corrélation directe  $c_{++}(r)$  et la fonction de corrélation directe corrigée  $c_{++}^*(r)$  pour des ions + dans le cas d'un électrolyte 1:1 avec une concentration du *bulk*  $c_b = 0.001$  M. Les ions ont tous le même diamètre  $d = 4.25$  Å. La fonction de corrélation  $c_{++}(r)$  (courbe bleue) tend beaucoup plus lentement vers 0 pour  $r$  grand que la fonction corrigée  $c_{++}^*(r)$  (courbe rouge).

La Fig. 4.2 présente une comparaison des fonctions de corrélation  $c_{++}(r)$  pour les deux modèles HNC et MSA. Pour un électrolyte 1:1 avec les concentrations du *bulk*  $c_b = 0.001$  M et  $c_b = 1$  M, les deux modèles donnent des résultats cohérents dans la zone d'exclusion. Pour  $r$  grand, les fonctions  $c(r)$  tendent asymptotiquement vers  $-\beta u(r)$ . De manière générale, l'accord entre les deux modèles est meilleur aux fortes concentrations ( $c_b = 1$  M) qu'aux faibles concentrations  $c_b = 0.001$  M.

La Fig. 4.3 montre la fonction de distribution radiale entre des ions de même signe pour le cas d'un électrolyte 1:1 (courbe bleue) et d'un électrolyte 2:2 (courbe rouge). Les fonctions  $g_{++}(r) = g_{--}(r)$  sont nulles dans la zone d'exclusion et tendent vers 1 pour  $r$  grand. Au voisinage d'un ion, la fonction  $g_{++}(r)$  dans le cas d'un électrolyte 2:2 est plus petite que celle dans le cas d'un électrolyte 1:1 du fait des effets d'interaction coulombienne : il est plus difficile de trouver un deuxième d'ion au voisinage d'un premier dans le cas d'un électrolyte 2:2 que dans le cas d'un électrolyte 1:1. Une perturbation est constatée dans le cas d'un électrolyte 2:2 au voisinage de la distance  $2d$ .

La Fig. 4.4 montre la fonction de distribution  $g_{++}$  pour différentes valeurs de la concentration du *bulk*  $c_b$  dans le cas d'un électrolyte 2:2. Plus la concentration du *bulk* est élevée, plus la fonction de distribution est grande.

Pour le cas d'un électrolyte 1:1 et une concentration  $c_b = 0.001$  M, La Fig. 4.5 compare les fonctions  $g_{++}$  et  $g_{+-} = g_{-+}$ . Elle permet de constater l'interaction répulsive visible sur  $g_{++}$  pour deux ions de même signe et, au contraire, l'interaction attractive visible sur  $g_{+-}$  pour des ions de signes opposés.

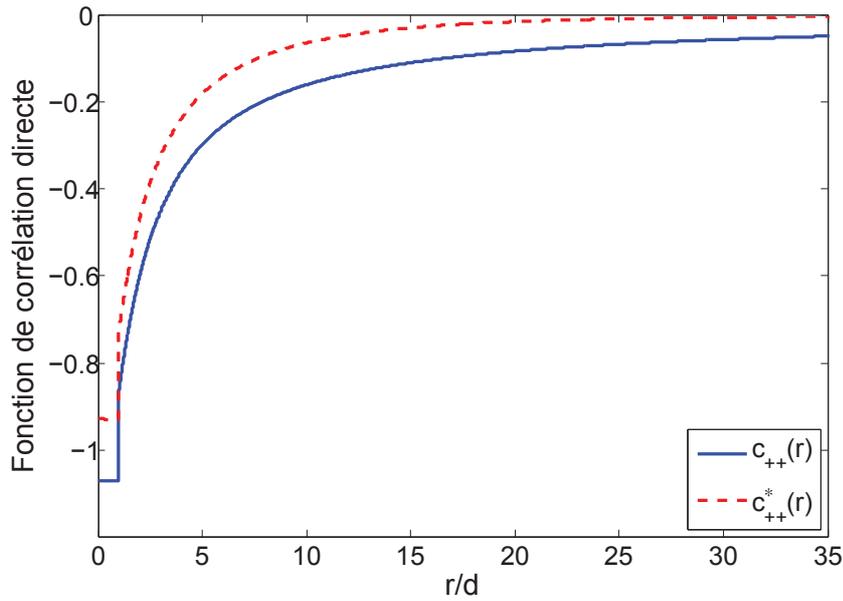


FIGURE 4.1 – Fonction de corrélation directe  $c_{++}$  et corrigée  $c_{++}^*$  pour un électrolyte 1:1,  $c_b = 0.001$  M.

## 4.2.2 Coefficient osmotique

Dans le cas du modèle de Poisson-Boltzmann, l'interaction intermoléculaire et la taille des ions sont négligées, aussi le coefficient osmotique est égal à 1. Si ces effets sont pris en compte dans les modèles plus avancés, l'interaction coulombienne entraîne une diminution du coefficient osmotique tandis que les effets de sphères dures entraînent une augmentation de ce coefficient.

Le coefficient osmotique devient important pour une grande densité d'ions. Les méthodes MSA ([38], exercice 15-37 page 356) ou HNC déterminent le coefficient osmotique en prenant en compte l'effet de volume exclu dû aux sphères dures et les attractions/répulsions dues aux forces de Coulomb.

On part du calcul de la pression osmotique donnée par ([38], page 262, équation 13-23) qui s'écrit dans le cas de plusieurs composants  $i = 1, \dots, n$  :

$$\frac{P_{osm}}{k_B T} = \sum_i \rho_i - \frac{1}{6k_B T} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty r u'_{ij}(r) g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.18)$$

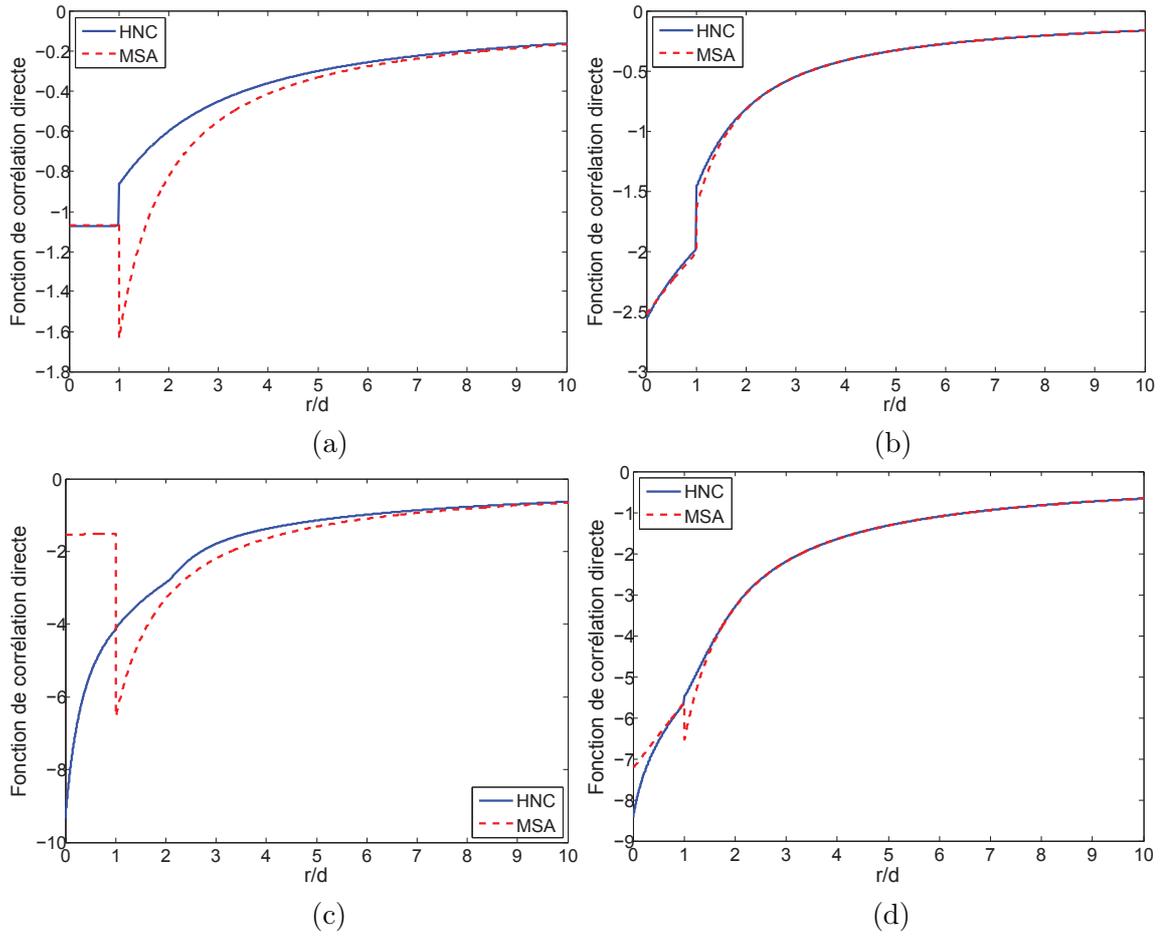


FIGURE 4.2 – Fonction de corrélation directe  $c_{++}(r)$  pour HNC et MSA ; (a) et (b) : électrolyte 1:1,  $c_b = 0.001$  M et  $c_b = 1$  M ; (c) et (d) : électrolyte 2:2,  $c_b = 0.001$  M et 1 M.

En décomposant  $u_{ij}$  en la somme du potentiel de Coulomb  $u_{ij}^C$  et du potentiel de sphères dures  $u_{ij}^{HS}$  (4.11) :

$$u_{ij}^C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (4.19)$$

$$u_{ij}^{HS'} = -k_B T \delta(r - d^+) \quad (4.20)$$

la pression osmotique s'écrit, en remplaçant  $g_{ij}$  par  $1 + h_{ij}$  pour la partie coulombienne  $u_{ij}^C$  :

$$\frac{P_{osm}}{k_B T} = \sum_i \rho_i - \frac{1}{6k_B T} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty r \left\{ u_{ij}^{HS'}(r) g_{ij}(r) + u_{ij}^C(r) [1 + h_{ij}(r)] \right\} 4\pi r^2 dr \quad (4.21)$$

L'électroneutralité du *bulk* ( $\sum_i q_i \rho_i = 0$ ) entraîne que  $\sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty r u_{ij}^C 4\pi r^2 dr = 0$

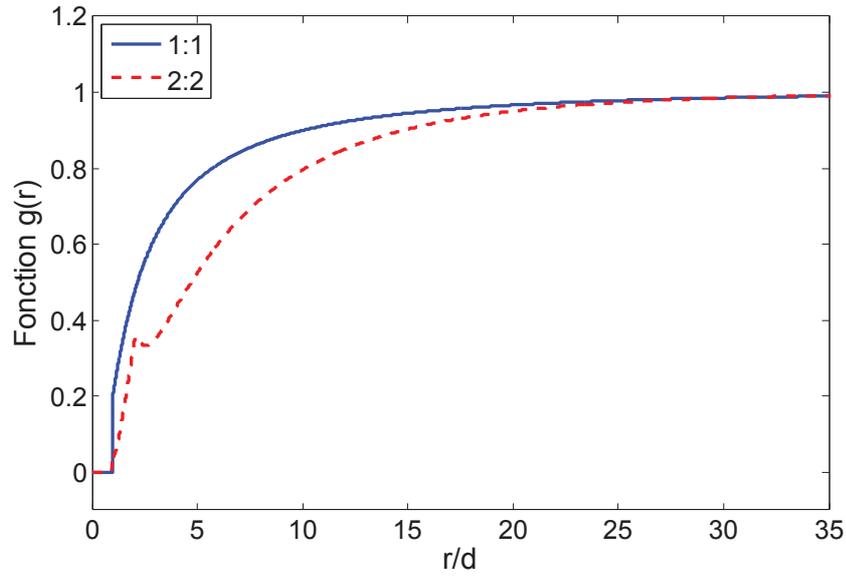


FIGURE 4.3 – Fonction de distribution radiale  $g_{++}$  pour des électrolytes 1:1 et 2:2,  $c_b = 0.001$  M.

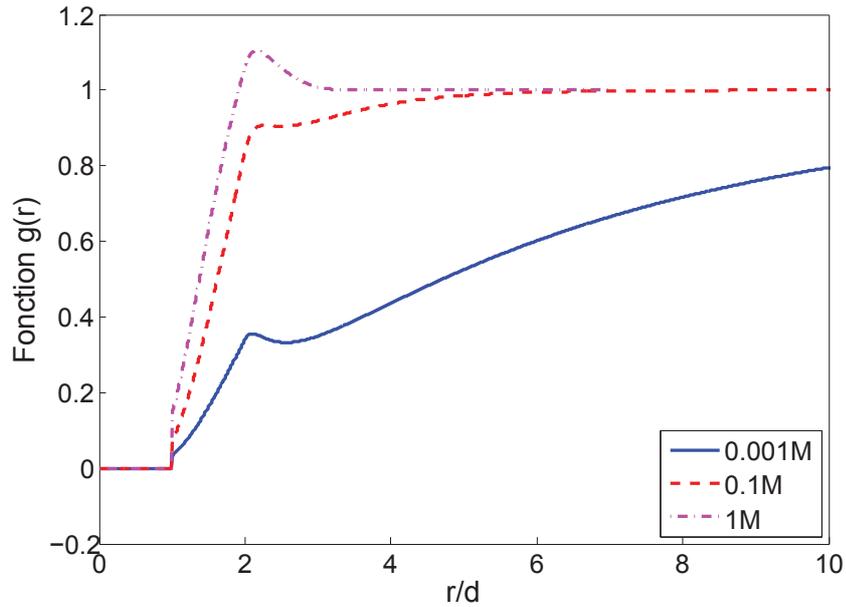


FIGURE 4.4 – Fonction de distribution radiale  $g_{++}$  pour un électrolyte 2:2,  $c_b = 0.001$  M; 0.1 M; 1 M.

et l'équation (4.21) devient :

$$\frac{P_{osm}}{k_B T} = \sum_i \rho_i - \frac{1}{6k_B T} \sum_{ij} \rho_i \rho_j \int_0^\infty r [u_{ij}^{HS'} g_{ij}(r) + u_{ij}^C h_{ij}(r)] 4\pi r^2 dr \quad (4.22)$$

soit encore en utilisant les relations (4.19) et (4.20)

$$\frac{P_{osm}}{k_B T} = \sum_i \rho_i + \frac{2\pi d^3}{3} \sum_{ij} \rho_i \rho_j g_{ij}(d^+) + \frac{1}{6k_B T \epsilon \epsilon_0} \sum_{ij} \rho_i \rho_j q_i q_j \int_0^\infty r h_{ij}(r) dr \quad (4.23)$$

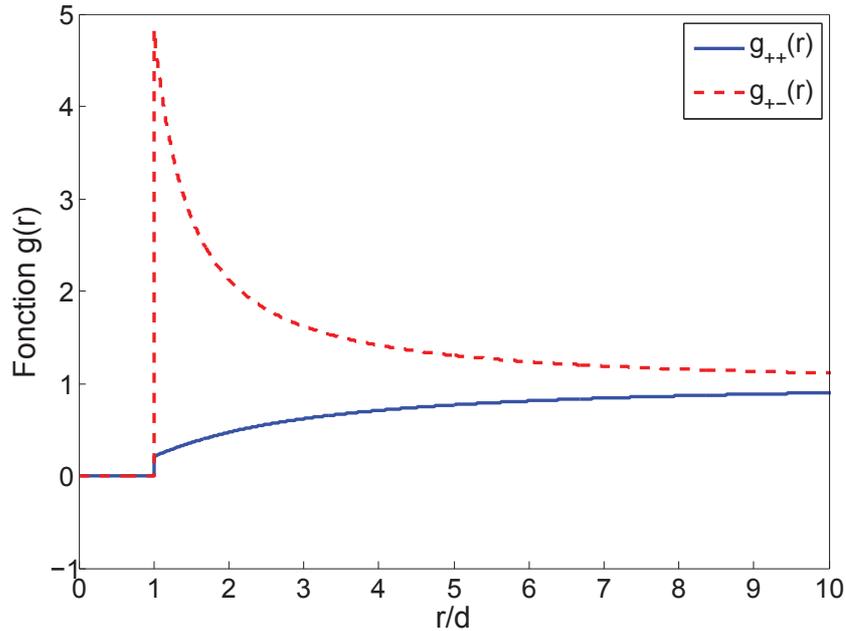


FIGURE 4.5 – Fonction de distribution radiale  $g_{++}$  et  $g_{+-}$  pour un électrolyte 1:1,  $c_b = 0.001$  M.

Le coefficient osmotique défini par  $\phi = P_{osm} / [k_B T (\sum_i \rho_i)]$  s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \phi = 1 &+ \frac{2\pi d^3}{3 \sum_i \rho_i} \sum_{ij} \rho_i \rho_j g_{ij}(d^+) \\ &+ \frac{1}{6k_B T \epsilon \epsilon_0 \sum_i \rho_i} \sum_{ij} \rho_i \rho_j q_i q_j \int_0^\infty r h_{ij}(r) dr \end{aligned} \quad (4.24)$$

La Fig. 4.6 compare les coefficients osmotiques obtenus par les méthodes HNC et MSA dans le cas d'un électrolyte 1:1 ou 2:2 pour des ions de même diamètre  $d = 4.25$  Å. Les deux modèles donnent sensiblement le même résultat. Le coefficient osmotique vaut 1 dans le cas idéal (aux petites concentrations des ions) et diminue quand la concentration ionique augmente. Il augmente pour des valeurs assez grandes de la concentration à cause de l'effet des sphères dures.

### 4.2.3 Coefficient d'activité

Le coefficient d'activité de l'ion  $i$  dans le *bulk*  $\gamma_i^b$  est défini à partir du potentiel chimique d'excès du fait des interactions intermoléculaires. On part de l'expression du potentiel chimique d'excès (2.42) qui peut être généralisée aisément au cas de plusieurs types d'ions

$$-\beta \mu_i^{ex} = -\beta \sum_j \rho_j \int_V dr \int_0^1 d\xi g_{ij}(r; \xi) \frac{\partial u_{ij}(r; \xi)}{\partial \xi} \quad (4.25)$$

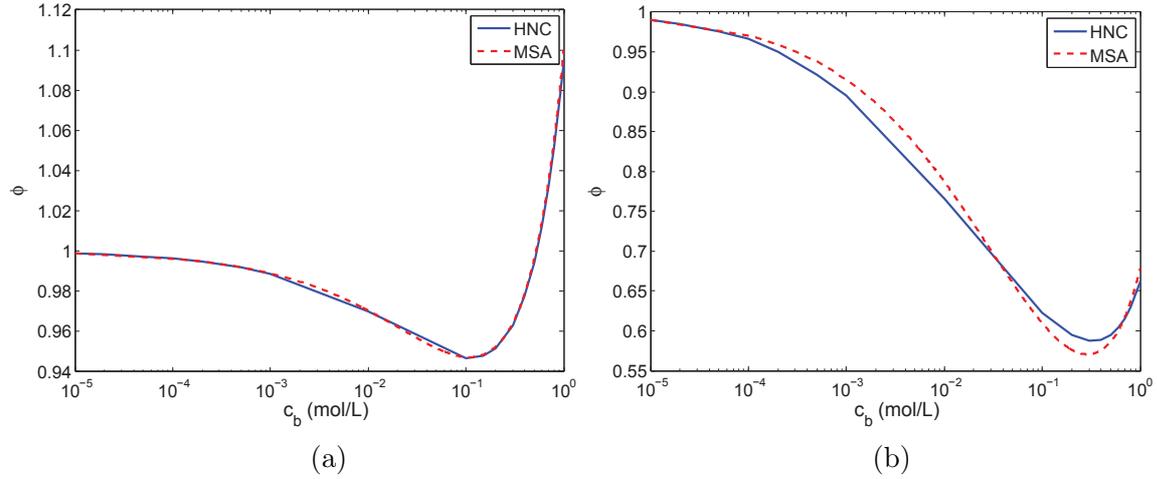


FIGURE 4.6 – Coefficient osmotique en fonction des concentrations ; (a) : électrolyte 1:1, (b) : électrolyte 2:2

Le paramètre de couplage de Onsager  $\xi$  ( $0 \leq \xi \leq 1$ ) représente pour un système de  $N$  particules l'interaction entre les  $N - 1$  particules avec la  $N^{\text{ème}}$  particule ajoutée. Le potentiel intermoléculaire  $u_{ij}(r; \xi)$  varie continûment en fonction de  $\xi$  entre  $u_{ij}(r; 0) = 0$  et  $u_{ij}(r; 1) = u_{ij}(r)$ .

L'approximation HNC s'écrit :

$$g_{ij}(r; \xi) = \exp [-\beta u_{ij}(r; \xi) + y_{ij}(r; \xi)] \quad (4.26)$$

avec  $y_{ij}(r; \xi) = h_{ij}(r; \xi) - c_{ij}(r; \xi)$ . Il vient donc :

$$\begin{aligned} -\beta \mu_i^{ex} &= -\beta \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r} \int_0^1 d\xi e^{-\beta u_{ij}(r; \xi) + y_{ij}(r; \xi)} \frac{\partial u_{ij}(r; \xi)}{\partial \xi} \\ &= \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r} \int_0^1 d\xi e^{y_{ij}(r; \xi)} \frac{\partial e^{-\beta u_{ij}(r; \xi)}}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (4.27)$$

En intégrant par parties, l'intégrale en  $\xi$  devient :

$$\int_0^1 d\xi e^{y_{ij}(r; \xi)} \frac{\partial e^{-\beta u_{ij}(r; \xi)}}{\partial \xi} = [g_{ij}(r; \xi)]_0^1 - \int_0^1 d\xi e^{-\beta u_{ij}(r; \xi) + y_{ij}(r; \xi)} \frac{\partial y_{ij}(r; \xi)}{\partial \xi} \quad (4.28)$$

En notant, d'une part, que  $g_{ij}(r; 1) = g_{ij}(r)$ ,  $c_{ij}(r; 1) = c_{ij}(r)$ ,  $g_{ij}(r; 0) = 1$ ,  $c_{ij}(r; 0) = 0$  et, d'autre part, que  $g_{ij}(r; \xi) = h_{ij}(r; \xi) + 1$ , il vient :

$$\begin{aligned} \int_0^1 d\xi e^{y_{ij}(r; \xi)} \frac{\partial e^{-\beta u_{ij}(r; \xi)}}{\partial \xi} &= h_{ij}(r) - \int_0^1 d\xi [h_{ij}(r; \xi) + 1] \frac{\partial y_{ij}(r; \xi)}{\partial \xi} \\ &= h_{ij}(r) - y_{ij}(r) - \int_0^1 d\xi h_{ij}(r; \xi) \frac{\partial y_{ij}(r; \xi)}{\partial \xi} \end{aligned} \quad (4.29)$$

comme  $\int_0^1 d\xi \frac{\partial y_{ij}(r_{12}; \xi)}{\partial \xi} = y_{ij}(r)$ .

Soit encore :

$$-\beta\mu_i^{ex} = \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r}_{12} \left\{ h_{ij}(r_{12}) - y_{ij}(r_{12}) - \int_0^1 d\xi h_{ij}(r_{12}; \xi) \frac{\partial y_{ij}(r_{12}; \xi)}{\partial \xi} \right\} \quad (4.30)$$

où  $h_{ij}(r_{12})$  désigne l'interaction entre l'ion 1 de type  $i$  avec l'ion 2 de type  $j$  à la distance  $r_{12}$ . L'équation de Ornstein-Zernike s'écrit :

$$y_{ij}(r_{12}; \xi) = \sum_l \rho_l \int_V d\mathbf{r}_3 c_{il}(r_{13}) h_{lj}(r_{23}; \xi) \quad (4.31)$$

Soit

$$\frac{\partial y_{ij}(r_{12}; \xi)}{\partial \xi} = \sum_l \rho_l \int_V d\mathbf{r}_3 c_{il}(r_{13}) \frac{\partial h_{lj}(r_{23}; \xi)}{\partial \xi} \quad (4.32)$$

On remarque qu'il n'y a pas de  $\xi$  dans  $c_{ij}(r)$  puisque la fonction de corrélation est utilisée seulement pour le système de  $N - 1$  particules qui est indépendant de  $\xi$ . En revanche, la fonction de corrélation totale  $g(r; \xi)$  connecte la  $N^{\text{ème}}$  particule aux  $N - 1$  autres particules. Le calcul du potentiel chimique d'excès est détaillé ci-dessous :

$$\begin{aligned} -\beta\mu_i^{ex} &= \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r}_{12} \left\{ h_{ij}(r_{12}) - y_{ij}(r_{12}) \right. \\ &\quad \left. - \sum_l \rho_l \int_0^1 d\xi \int_V d\mathbf{r}_3 c_{il}(r_{13}) h_{lj}(r_{23}; \xi) \frac{\partial h_{lj}(r_{23}; \xi)}{\partial \xi} \right\} \\ &= \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r}_{12} \left\{ h_{ij}(r_{12}) - y_{ij}(r_{12}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_l \rho_l \int_0^1 d\xi \int_V d\mathbf{r}_3 c_{il}(r_{13}) \frac{\partial}{\partial \xi} [h_{ij}(r_{12}; \xi) h_{lj}(r_{23}; \xi)] \right\} \quad (4.33) \end{aligned}$$

Dans le but de faire disparaître le paramètre de couplage  $\xi$ , on a

$$\int_0^1 d\xi \frac{\partial}{\partial \xi} [h_{ij}(r_{12}; \xi) h_{lj}(r_{23}; \xi)] = h_{ij}(r_{12}) h_{lj}(r_{23}) \quad (4.34)$$

Il vient donc

$$\begin{aligned} -\beta\mu_i^{ex} &= \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r}_{12} \left\{ h_{ij}(r_{12}) - y_{ij}(r_{12}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_l \rho_l \int_V d\mathbf{r}_3 c_{il}(r_{13}) h_{ij}(r_{12}) h_{lj}(r_{23}) \right\} \\ &= \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r}_{12} \left\{ h_{ij}(r_{12}) - y_{ij}(r_{12}) - \frac{1}{2} h_{ij}(r_{12}) y_{ij}(r_{12}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r} \{ 2h_{ij}(r) - 2y_{ij}(r) - h_{ij}(r) y_{ij}(r) \} \\ &= \frac{1}{2} \sum_j \rho_j \int_V d\mathbf{r} \{ 2c_{ij}(r) - h_{ij}(r) [h_{ij}(r) - c_{ij}(r)] \} \quad (4.35) \end{aligned}$$

Le coefficient d'activité  $\gamma_i^b$  est lié avec le potentiel chimique d'excès par :

$$-\ln\gamma_i^b = -\beta\mu_i^{ex} \quad (4.36)$$

Le coefficient d'activité dépend a priori de  $i$ . Dans le cas d'un électrolyte symétrique,  $\gamma_+^b = \gamma_-^b$ .

La Fig. 4.7 montre le coefficient d'activité en fonction de la concentration du *bulk* pour les cas d'un électrolyte 1:1 ou 2:2. Un bon accord est constaté entre les valeurs fournies par les deux méthodes MSA et HNC. Dans le cas des faibles concentrations, le coefficient d'activité tend vers 1 car il n'y a pas d'interaction entre les particules. L'effet de corrélation ionique devient important avec l'augmentation de la densité des ions, particulièrement dans le cas bivalent 2:2.

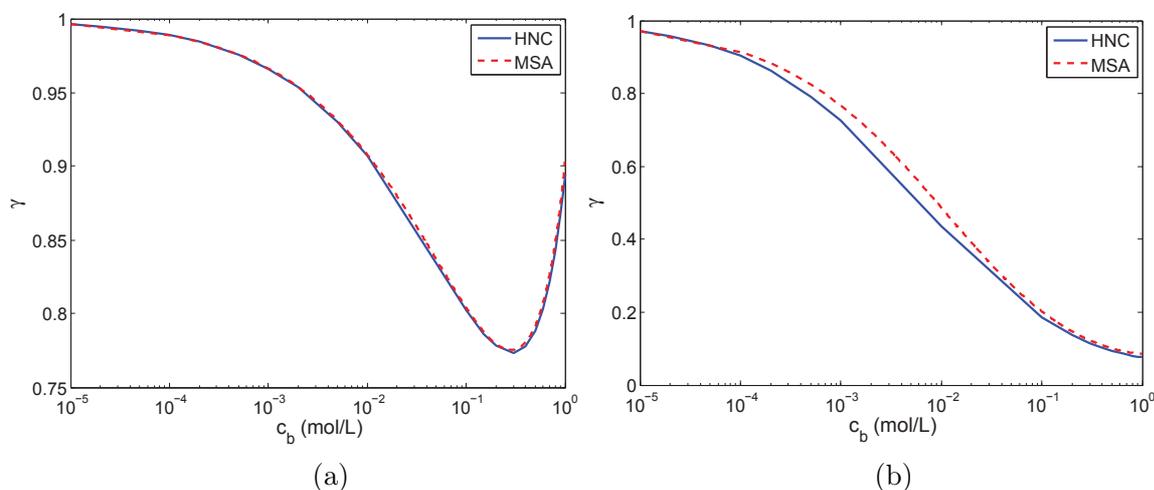


FIGURE 4.7 – Coefficient d'activité en fonction des concentrations ; (a) : électrolyte 1:1, (b) : électrolyte 2:2

### 4.3 HNC anisotrope pour la double couche

L'objectif de cette partie est d'appliquer le modèle HNC au cas de la double couche. La phase fluide composée d'un solvant continu (eau) de permittivité relative  $\epsilon$  et de  $n$  types d'ions ( $i = 1, \dots, n$ ) dans l'approximation du modèle primitif restreint (tous les ions sont supposés avoir le même diamètre  $d$  avec leur charge  $q_i$  concentrée en leur centre) est contenue entre deux surfaces planes situées à  $z = \pm H$  chargées avec une densité surfacique uniforme de charge  $\sigma$ . La double couche est un milieu inhomogène bidimensionnel, les propriétés des ions (densités ioniques et fonctions de corrélation) varient avec la position  $z$  dans la direction perpendiculaire aux deux surfaces chargées. L'application de la méthode HNC est donc beaucoup plus délicate que dans le *bulk*. Comme les propriétés dans le plan parallèle aux surfaces chargées et dans la direction perpendiculaire sont différentes, ce modèle développé par Kjellander ([29]) et Kjellander et Marčelja ([25], [26], [28]) a été dénommé HNC anisotrope.

Une première tâche, en supposant connues les densités ioniques (fonctions de  $z$ ), est de déterminer les fonctions de corrélation entre les différentes paires d'ions.

Une fois ces fonctions connues, l'uniformité du potentiel chimique du système (à l'équilibre thermodynamique) permettra de calculer les distributions des ions à l'aide de l'expression du potentiel chimique déterminé en utilisant la fermeture HNC. Dans cette partie, les effets d'images (quand la permittivité du solide n'est pas égale à celle du fluide) seront pris en compte.

### 4.3.1 Géométrie de la méthode

La géométrie bidimensionnelle du problème est représentée sur la Fig. 4.8. Nous choisissons un système de coordonnées cylindriques  $r$  dans le plan  $Oxy$  parallèle aux surfaces chargées et  $z$  dans la direction perpendiculaire aux surfaces ( $-H < z < H$ ). Le potentiel d'interaction  $u_{ij}(\chi_{12}, z, z')$  désigne l'interaction entre l'ion 1 de type  $i$  situé à la position  $z$  et l'ion 2 de type  $j$  situé à  $z'$ ,  $\chi_{12}$  désignant la distance entre les projections orthogonales des ions 1 et 2 dans le plan  $Oxy$  ( $\sqrt{\chi_{12}^2 + (z - z')^2}$  est la vraie distance entre les ions 1 et 2).

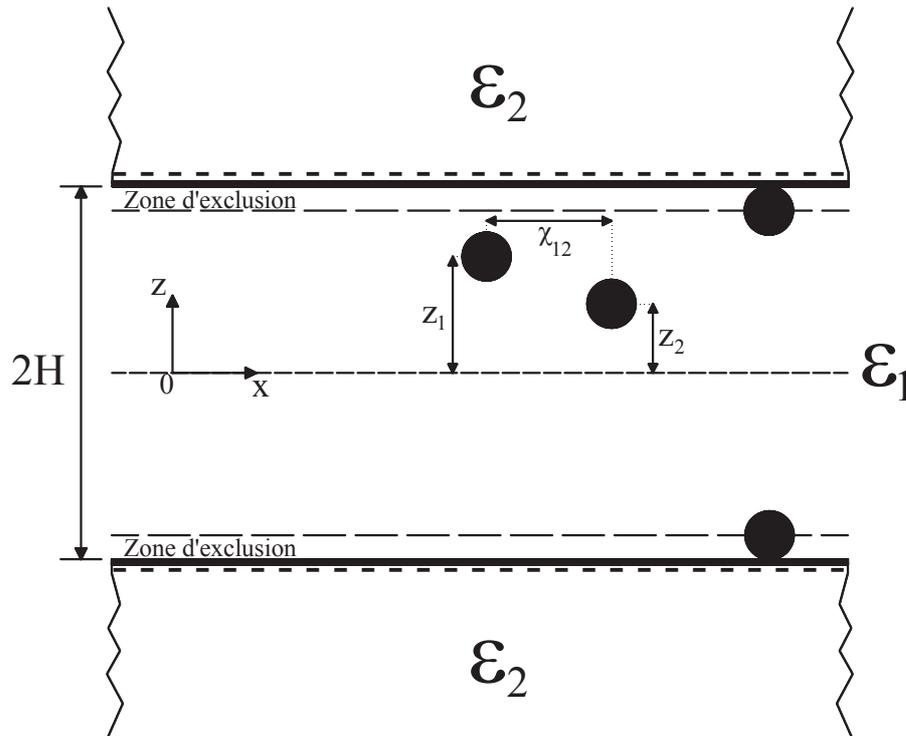


FIGURE 4.8 – Géométrie pour la résolution du modèle HNC

### 4.3.2 Equation de Ornstein-Zernike bidimensionnelle

Dans cette section, les densités volumiques  $\rho_i(z)$  des  $n$  types d'ions sont supposées connues. L'objectif est de déterminer les fonctions de corrélations entre les divers types d'ions en résolvant l'équation d'Ornstein-Zernike avec la fermeture HNC. La complexité vient de ce que, au contraire du cas du *bulk*, le fluide est inhomogène

et les densités varient avec la coordonnée  $z$ . La méthode de résolution consiste à récrire ce problème tridimensionnel inhomogène comme un problème bidimensionnel homogène dans le plan  $Oxy$  en considérant qu'après discrétisation, les différentes couches suivant  $z$  des  $n$  espèces ioniques constituent autant d'espèces différentes.

Le problème tridimensionnel d'Ornstein-Zernike s'écrit :

$$h_{ij}(\chi_{12}, z, z') = c_{ij}(\chi_{12}, z, z') + \sum_{l=1}^N \int \rho_l(z'') dz'' \int c_{il}(\chi_{13}, z, z'') h_{lj}(\chi_{32}, z', z'') 2\pi\chi_3 d\chi_3 \quad (4.37)$$

où  $\chi_{12}$  est la distance entre les projections orthogonales des ions 1 et 2 dans le plan  $Oxy$  parallèle aux plaques. Pour simplifier les équations, on pose  $\chi_{12} \equiv \chi$  en observant que le problème dans le plan  $Oxy$  dépend uniquement de la distance  $\chi$  entre les particules dans ce plan.

La formulation (4.37) consiste en une équation intégral-différentielle à deux inconnues  $h_{ij}(\chi, z, z')$  et  $c_{ij}(\chi, z, z')$ . Si la densité volumique  $\rho_i(z)$  des ions de type  $i$  est supposée pour l'instant connue, la fermeture HNC (4.10) permet d'écrire que

$$g_{ij}(\chi, z, z') = \exp[-\beta u_{ij}(\chi, z, z') + h_{ij}(\chi, z, z') - c_{ij}(\chi, z, z')] \quad (4.38)$$

en ayant introduit la fonction  $y_{ij}(\chi, z, z') = h_{ij}(\chi, z, z') - c_{ij}(\chi, z, z')$  continue en  $\sqrt{\chi_{12}^2 + (z - z')^2} = d$ , soit

$$h_{ij}(\chi, z, z') = \exp[-\beta u_{ij}(\chi, z, z') + y_{ij}(\chi, z, z')] - 1 \quad (4.39)$$

Afin de traiter l'équation d'Ornstein-Zernike (4.37) écrite pour un milieu bidimensionnel, on utilise la transformée de Hankel en  $\chi$  qui est la transformée de Fourier bidimensionnelle pour une fonction ne dépendant que du module  $\chi$  et qui est définie par (voir Annexe C.4) :

$$\tilde{f}(k) = \int f(\chi) J_0(k\chi) d\mathbf{r} \quad (4.40)$$

$$f(\chi) = \frac{1}{2\pi} \int \tilde{f}(k) J_0(k\chi) d\mathbf{k} \quad (4.41)$$

où  $k$  désigne la variable dans l'espace de Hankel,  $J_0$  la fonction de Bessel d'ordre 0,  $d\mathbf{r} = 2\pi\chi d\chi$  et  $d\mathbf{k} = 2\pi k dk$ .

L'avantage de cette transformation est d'obtenir, en utilisant l'équation d'Ornstein-Zernike combinée avec la fermeture HNC, un système linéaire en  $\tilde{y}_{ij}(k, z, z')$  où  $z$  et  $z'$  jouent le rôle de paramètres :

$$\tilde{y}_{ij}(k, z, z') = \sum_{l=1}^N \int \rho_l(z'') dz'' \tilde{c}_{il}(k, z, z'') [\tilde{y}_{lj}(k, z', z'') + \tilde{c}_{lj}(k, z', z'')] \quad (4.42)$$

Il reste maintenant à calculer la distribution des ions  $\rho_i(z)$  en imposant que le potentiel (électro-)chimique  $\mu_i(z)$  est indépendant de la position  $z$ .

### 4.3.3 Potentiel chimique et distribution des ions dans la double couche

Dans la double couche, les ions sont supposés en équilibre thermodynamique avec un grand réservoir (*bulk*). Les potentiels chimiques  $\mu_i$  des différents types d'ions sont donc uniformes.

Dans une première partie, une expression générale du potentiel chimique sera fournie puis appliquée au cas HNC. L'uniformité du potentiel chimique pour les différents types d'ions permettra alors de déterminer leur distribution dans la double couche.

#### Expression générale du potentiel chimique des ions

Le point de départ est l'expression du potentiel chimique donné par la relation (2.44) où

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln(\rho \Lambda^3) + \beta \rho \int_V d\mathbf{r} \int_0^1 d\xi u(r) g(r; \xi) \quad (4.43)$$

ce qui est la formule proposée par McQuarrie ([38], p. 264)

L'équation (4.43) peut être aisément généralisée au cas d'un système avec  $n$  types d'ions :

$$\mu_i = k_B T \ln(\rho_i \Lambda_i^3) + \sum_j^n \rho_j \int_V d\mathbf{r} \int_0^1 d\xi u_{ij}(r) g_{ij}(r; \xi) \quad (4.44)$$

Cette formule du potentiel chimique d'excès s'applique seulement au cas d'un milieu homogène comme un bulk où la concentration volumique des ions ( $\rho_i$  avec  $i = 1, \dots, n$ ) est uniforme. Il faut maintenant, pour pouvoir l'appliquer au cas de la double couche, la généraliser au cas d'un milieu non homogène. C'est l'objet de la partie suivante.

#### Cas d'une fermeture HNC

Le potentiel chimique est calculé ici en utilisant l'approximation HNC et en privilégiant une approche qui fait disparaître le paramètre de Onsager  $\xi$  (les fonctions  $g_{ij}(\chi, z, z'; \xi)$  sont a priori très difficiles à calculer). En partant de la relation (4.43) et en ajoutant l'influence de la partie solide (les surfaces chargées négativement), le potentiel chimique en fonction de la position  $z$  pour les ions de type  $i$  situés à la position  $z$  dans la direction perpendiculaire aux surfaces est donné par :

$$\begin{aligned} \mu_i(z) &= k_B T \ln [\rho_i(z) \Lambda_i^3] \\ &+ \sum_j \int 2\pi \chi d\chi dz' \int_0^1 d\xi \rho_j(z') u_{ij}(\chi, z, z') g_{ij}(\chi, z, z'; \xi) + V_i(z) \end{aligned} \quad (4.45)$$

Le premier terme est le terme idéal de gaz parfait : c'est le terme classique du potentiel chimique pour des particules sans interaction. Le deuxième terme est le

terme d'excès dû aux interactions intermoléculaires ioniques. Le dernier terme  $V_i(z)$  désigne le potentiel extérieur pour un ion de type  $i$  situé à la position  $z$ , c'est-à-dire l'interaction avec les surfaces chargées extérieures.  $g_{ij}(\chi, z, z'; \xi)$  est la fonction de corrélation de paire entre les ions de type  $i$  à la position  $z$  et les ions de type  $j$  à la position  $z'$  au travers du potentiel intermoléculaire  $u_{ij}(\chi, z, z'; \xi)$ .

Le potentiel d'interaction  $u_{ij}$  est la somme d'un terme électrostatique donné par le potentiel électrostatique  $u_{ij}^{\text{el}}$  et d'un terme de sphères dures  $u_{ij}^{\text{HS}}$  (qui vaut l'infini dans la sphère dure et 0 à l'extérieur) :

$$u_{ij} = u_{ij}^{\text{el}} + u_{ij}^{\text{HS}} \quad (4.46)$$

Discutons d'abord brièvement des effets d'images provoqués par la discontinuité (éventuelle) de permittivité électrique entre les phases fluide et solide. Ce problème sera analysé plus en détail à la fin de ce chapitre (§4.4).

Considérons un ion de type  $i$  localisé dans la phase fluide. Vu de l'intérieur de la double couche, la discontinuité de permittivité électrique revient à considérer un milieu infini de permittivité égale à celle de la phase fluide avec, à l'extérieur de la double couche, des charges images de l'ion  $i$  obtenues par réflexions multiples au travers des interfaces fluide/solide avec à chaque réflexion un coefficient d'atténuation  $\epsilon_D = (\epsilon_f - \epsilon_s) / (\epsilon_s + \epsilon_f)$  où  $\epsilon_f$  et  $\epsilon_s$  désignent respectivement les permittivités des phases fluide et solide (voir Annexe B). Les effets d'images vont donc créer des potentiels d'images extérieurs traduisant l'influence de cette discontinuité.

L'interaction électrostatique entre un ion de type  $i$  de charge  $q_i$  placé au point  $\mathbf{r}$  et un ion de type  $j$  de charge  $q_j$  placé au point  $\mathbf{r}'$  est représentée par le potentiel électrostatique  $u_{ij}^{\text{el}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Sans effet d'images, le potentiel se réduit à l'interaction directe coulombienne  $u_{ij}^{\text{C}} = q_i q_j / (4\pi\epsilon\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ . L'effet d'images crée un potentiel d'images  $u_{ij}^{\text{I}}$  entre les ions de types  $i$  et  $j$ . L'interaction n'est pas directe mais provient de l'effet sur l'ion de type  $i$  placé au point  $\mathbf{r}$  des images de l'ion de type  $j$  placé au point  $\mathbf{r}'$ . Le potentiel d'interaction moléculaire d'images se met sous la forme  $u_{ij}^{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = q_i q_j \Phi^{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  (voir §4.4) où  $\Phi^{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  est symétrique relativement à  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$  ( $\Phi^{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Phi^{\text{I}}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ ) ce qui est une conséquence de la relation de réciprocity de Green (voir Annexe B.4). On aura bien alors  $\Phi_{ij}^{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \Phi_{ji}^{\text{I}}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  mais au contraire de ce qui se passe pour le potentiel coulombien, en général  $\nabla_{\mathbf{r}} u_{ij}^{\text{I}} \neq -\nabla_{\mathbf{r}'} u_{ji}^{\text{I}}$ .

Remarquons enfin que du fait de la présence des images apparaissent des effets dits de self-images avec un potentiel  $v_i^{\text{I}}$  qui représente le potentiel d'interaction d'un ion de type  $i$  avec ses propres images. L'opposé du gradient de potentiel de self-image  $v_i^{\text{I}}(\mathbf{r})$  doit donner la force de self-images agissant sur l'ion de type  $i$ . Vu les propriétés du potentiel d'interaction d'images décrites ci-dessus, on a

$$v_i^{\text{I}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} u_{ii}^{\text{I}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \quad (4.47)$$

Nous suivons ici la démarche de Kjellander-Marčelja [26]. Le potentiel  $u_{ij}^{\text{I}}$  est introduit dans le potentiel électrostatique (qui représente de manière générale l'interaction directe entre deux ions). Il vient :

$$u_{ij}^{\text{el}} = u_{ij}^{\text{C}} + u_{ij}^{\text{I}} \quad (4.48)$$

Vu que l'interaction due aux images n'est pas directe entre les ions, il apparaît naturel pour le cas  $i = j$  correspondant au potentiel de self-image  $v_i^I$  de considérer ce potentiel supplémentaire comme un terme extérieur et de le regrouper avec le potentiel ion-plaque  $V_i(z)$  dans l'équation (4.45). On a

$$V_i = q_i \underbrace{\psi_s}_{\psi_s^C + \psi_s^I} + v_i^{hs} + \frac{1}{2} u_{ii}^I \quad (4.49)$$

Dans l'équation (4.45), le terme  $u_{ij}(\chi, z, z') g_{ij}(\chi, z, z'; \xi)$  peut être remplacé par  $u_{ij}^{el}(\chi, z, z') g_{ij}(\chi, z, z'; \xi)$  : en dehors de la zone d'exclusion  $u_{ij}^{HS} = 0$  et dans la zone d'exclusion, en utilisant la fermeture HNC,  $u_{ij}^{HS} g_{ij} = u_{ij}^{HS} \exp[-\beta(u_{ij}^{el} + u_{ij}^{HS}) + y_{ij}] \rightarrow 0$  comme  $u_{ij}^{HS} \rightarrow \infty$ .

En utilisant la relation  $g_{ij}(\chi, z, z'; \xi) = h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) + 1$  et en combinant le terme constant avec le potentiel dû aux interfaces dans  $V_i(z)$  de manière à introduire l'énergie potentielle électrostatique totale  $\phi_i(z)$ , l'équation (4.45) peut être réécrite :

$$\begin{aligned} \mu_i(z) &= k_B T \ln [\rho_i(z) \Lambda_i^3] + \phi_i(z) + \frac{1}{2} u_{ii}^I(0, z, z) \\ &+ \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \int_0^1 d\xi u_{ij}^{el}(\chi, z, z') h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) \end{aligned} \quad (4.50)$$

où l'énergie potentielle électrostatique totale  $\phi_i(z)$  est donnée par :

$$\phi_i(z) = q_i \psi(z) = q_i \psi_s(z) + \sum_j \int 2\pi \chi d\chi \int dz' \rho_j(z') u_{ij}^{el}(\chi, z, z') \quad (4.51)$$

où  $\psi(z)$  désigne le potentiel électrique.

On montrera plus au §4.4 que le potentiel électrique moyen  $\psi(z)$  peut être calculé simplement à l'aide du potentiel coulombien en ignorant les images.

Calculons le potentiel (électro-)chimique d'excès :

$$\beta \mu_i^{ex}(z) = \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \int_0^1 d\xi \beta u_{ij}^{el}(\chi, z, z') h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) \quad (4.52)$$

Dans la relation (4.52) comparée à la relation (4.45), le terme  $g_{ij}$  a été remplacé par  $h_{ij}$  de manière à introduire le potentiel électrique  $\psi(x)$  en mêlant des interactions internes au système (le potentiel d'interaction  $u_{ij}$ ) et des termes extérieurs (le potentiel d'interaction dû aux interfaces). La fermeture HNC s'écrit en utilisant (4.39) :

$$h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) = \exp[-\beta \xi u_{ij}(\chi, z, z') + y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)] - 1 \quad (4.53)$$

En dérivant l'équation précédente par rapport à  $\xi$ , il vient

$$\frac{\partial h_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} = [1 + h_{ij}(\chi, z, z'; \xi)] \left[ -\beta u_{ij}(\chi, z, z') + \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \right] \quad (4.54)$$

soit en réarrangeant les termes

$$\begin{aligned}
\beta u_{ij}(\chi, z, z') h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) = & - \frac{\partial h_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} + \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \\
& - \beta u_{ij}(\chi, z, z') \\
& + h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \quad (4.55)
\end{aligned}$$

Dans l'équation (4.55), on peut à nouveau remplacer  $u_{ij}$  par  $u_{ij}^{\text{el}}$ . En dehors de la zone de sphères dures,  $u_{ij}^{\text{HS}}$  est nul et dans cette zone, comme  $h_{ij} = -1$ , les deux membres de l'équation précédente sont égaux à  $-\infty$ . L'équation (4.55) devient donc :

$$\begin{aligned}
\beta u_{ij}^{\text{el}}(\chi, z, z') h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) = & - \frac{\partial h_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} + \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \\
& - \beta u_{ij}^{\text{el}}(\chi, z, z') \\
& + h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \quad (4.56)
\end{aligned}$$

D'où

$$\begin{aligned}
\beta \mu_i^{\text{ex}}(z) = & \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \int_0^1 d\xi \left[ -\frac{\partial h_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} + \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \right. \\
& \left. - \beta u_{ij}^{\text{el}}(\chi, z, z') + h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \right] \\
= & \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi [-h_{ij}(\chi, z, z') + y_{ij}(\chi, z, z') - \beta u_{ij}^{\text{el}}(\chi, z, z')] \\
& + \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \int_0^1 d\xi h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \quad (4.57)
\end{aligned}$$

avec  $h_{ij}(\chi, z, z') = h_{ij}(\chi, z, z'; \xi = 1)$  et  $y_{ij}(\chi, z, z') = y_{ij}(\chi, z, z'; \xi = 1)$ .

L'équation de Ornstein-Zernike (4.37) dans l'espace de Hankel s'écrit :

$$\begin{aligned}
\tilde{y}_{ij}(k, z, z'; \xi) = & \sum_{l=1} \int \rho_l(z'') dz'' \tilde{h}_{il}(k, z, z''; \xi) \tilde{c}_{lj}(k, z', z'') \\
= & \sum_{l=1} \int \rho_l(z'') dz'' \tilde{h}_{il}(k, z, z''; \xi) \\
& \times \left[ \tilde{h}_{lj}(k, z', z'') - \tilde{y}_{lj}(k, z', z'') \right] \quad (4.58)
\end{aligned}$$

On remarque que la fonction de corrélation directe  $c_{ij}$  ne dépend pas de  $\xi$  puisque cette fonction s'applique seulement au système de  $N - 1$  particules. Calculons le dernier terme de l'équation (4.57), successivement, en utilisant le théorème de Parseval (C.30), en introduisant la relation de Ornstein-Zernike, en remarquant que les indices  $j$  et  $l$  peuvent être échangés, en intégrant suivant  $\xi$ , en appliquant à nouveau

Parseval et enfin à nouveau Ornstein-Zernike.

$$\begin{aligned}
& \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \int_0^1 d\xi h_{ij}(\chi, z, z'; \xi) \frac{\partial y_{ij}(\chi, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \\
= & \frac{1}{4\pi^2} \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int_0^1 d\xi \int 2\pi k dk \tilde{h}_{ij}(k, z, z'; \xi) \frac{\partial \tilde{y}_{ij}(k, z, z'; \xi)}{\partial \xi} \\
= & \frac{1}{4\pi^2} \sum_j \sum_l \int \rho_j(z') \rho_l(z'') dz' dz'' \int_0^1 d\xi \int 2\pi k dk \tilde{h}_{ij}(k, z, z'; \xi) \\
& \frac{\partial \tilde{h}_{il}(k, z, z''; \xi)}{\partial \xi} \left[ \tilde{h}_{lj}(k, z', z'') - \tilde{y}_{lj}(k, z', z'') \right] \\
= & \frac{1}{8\pi^2} \sum_j \sum_l \int \rho_j(z') \rho_l(z'') dz' dz'' \int_0^1 d\xi \int 2\pi k dk \frac{\partial \left[ \tilde{h}_{ij}(k, z, z'; \xi) \tilde{h}_{il}(k, z, z''; \xi) \right]}{\partial \xi} \\
& \times \left[ \tilde{h}_{lj}(k, z', z'') - \tilde{y}_{lj}(k, z', z'') \right] \\
= & \frac{1}{8\pi^2} \sum_j \sum_l \int \rho_j(z') \rho_l(z'') dz' dz'' \int 2\pi k dk \tilde{h}_{ij}(k, z, z') \tilde{h}_{il}(k, z, z'') \\
& \times \left[ \tilde{h}_{lj}(k, z', z'') - \tilde{y}_{lj}(k, z', z'') \right] \\
= & \frac{1}{2} \sum_j \sum_l \int \rho_j(z') \rho_l(z'') dz' dz'' \int 2\pi \chi d\chi h_{il}(\chi, z, z'') h_{ij}(\chi, z, z') \\
& \times [h_{lj}(\chi, z', z'') - y_{lj}(\chi, z', z'')] \\
= & \frac{1}{2} \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi y_{ij}(\chi, z, z') h_{ij}(\chi, z, z') \tag{4.59}
\end{aligned}$$

Il vient donc

$$\begin{aligned}
\beta \mu_i^{ex}(z) &= \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \left[ -h_{ij}(\chi, z, z') + y_{ij}(\chi, z, z') - \beta u_{ij}^{el}(\chi, z, z') \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} y_{ij}(\chi, z, z') h_{ij}(\chi, z, z') \right] \\
&= \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \left[ \frac{1}{2} h_{ij}^2(\chi, z, z') - c_{ij}(\chi, z, z') - \beta u_{ij}^{el}(\chi, z, z') \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{2} c_{ij}(\chi, z, z') h_{ij}(\chi, z, z') \right] \tag{4.60}
\end{aligned}$$

L'équation d'Ornstein-Zernike (4.37) permet d'écrire que

$$y_{ii}(0, z, z) = \sum_l \int \rho_l(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi h_{il}(\chi, z, z') c_{il}(\chi, z, z') \tag{4.61}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \beta \mu_i^{ex}(z) &= \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \left[ \frac{1}{2} h_{ij}^2(\chi, z, z') - c_{ij}(\chi, z, z') - \beta u_{ij}^{el}(\chi, z, z') \right] \\ &- \frac{1}{2} y_{ii}(0, z, z) \end{aligned} \quad (4.62)$$

Le potentiel chimique s'écrit donc finalement :

$$\begin{aligned} \mu_i(z) &= k_B T \ln [\rho_i(z) \Lambda_i^3] \\ &+ k_B T \left\{ \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int 2\pi \chi d\chi \right. \\ &\quad \times \left[ \frac{1}{2} h_{ij}^2(\chi, z, z') - c_{ij}(\chi, z, z') - \beta u_{ij}^{el}(\chi, z, z') \right] \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} y_{ii}(0, z, z) \right\} + q_i \psi(z) \end{aligned} \quad (4.63)$$

### Énergie potentielle électrostatique totale

Le potentiel électrostatique moyen  $\psi$  peut être calculé par l'équation de Poisson, connaissant les profils de concentration. Dans la double couche, le problème monodimensionnel ne dépend que de la direction  $z$  perpendiculaire aux interfaces fluide/solide ( $-H < z < H$ ) :

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} + \sum_i q_i \rho_i(z) = 0 \quad (4.64)$$

avec comme condition limite en  $z = \pm H$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi(z)}{\partial z} &= \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} & \text{à } z = H \\ \frac{\partial \psi(z)}{\partial z} &= -\frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} & \text{à } z = -H \end{aligned} \quad (4.65)$$

où  $\sigma$  est la densité surfacique de charges

En intégrant l'équation (4.64) de  $-H$  à  $z$ , on obtient :

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \psi(z)}{\partial z} = - \sum_i \int_{-H}^z q_i \rho_i(z') dz' - \sigma \quad (4.66)$$

Intégrons l'équation de (4.66) de  $-H$  à  $z$  et effectuons une intégration par parties :

$$\begin{aligned}
\epsilon \epsilon_0 \psi(z) &= - \sum_i \int_{-H}^z \left[ \int_{-H}^{z'} q_i \rho_i(z'') dz'' \right] dz' - \sigma(z+H) + \epsilon \epsilon_0 \psi(-H) \\
&= - \sum_i \left\{ \left[ z' \int_{-H}^{z'} q_i \rho_i(z'') dz'' \right]_{-H}^z - \int_{-H}^z z' q_i \rho_i(z') dz' \right\} \\
&\quad - \sigma(z+H) + \epsilon \epsilon_0 \psi(-H) \\
&= - \sum_i \int_{-H}^z (z-z') q_i \rho_i(z') dz' - \sigma(z+H) + \epsilon \epsilon_0 \psi(-H) \\
&= - \sum_i \int_{-H}^z |z-z'| q_i \rho_i(z') dz' - \sigma(z+H) + \epsilon \epsilon_0 \psi(-H) \quad (4.67)
\end{aligned}$$

La même intégration mais maintenant de  $H$  à  $z$  conduit à :

$$\begin{aligned}
\epsilon \epsilon_0 \psi(z) &= - \sum_i \int_H^z (z-z') q_i \rho_i(z') dz' + \sigma(z-H) + \epsilon \epsilon_0 \psi(H) \\
&= - \sum_i \int_z^H |z-z'| q_i \rho_i(z') dz' + \sigma(z-H) + \epsilon \epsilon_0 \psi(H) \quad (4.68)
\end{aligned}$$

La somme des deux relations (4.67) et (4.68) fournit le résultat final :

$$\psi(z) = - \frac{1}{2 \epsilon \epsilon_0} \sum_i \int_{-H}^H |z-z'| q_i \rho_i(z') dz' - \frac{\sigma H}{\epsilon \epsilon_0} + \psi(H) \quad (4.69)$$

où  $\psi(H)$  est une constante qui correspond au potentiel  $\zeta$  de la paroi. Le potentiel électrostatique moyen  $\psi(z)$  (équation 4.51) est donné par :

$$\psi(z) = - \frac{1}{2 \epsilon \epsilon_0} \sum_j \int_{-H}^H |z-z'| q_j \rho_j(z') dz' + \psi_0 = \psi^{el}(z) + \psi_0 \quad (4.70)$$

où  $\psi_0 = \psi(H) - \sigma/(\epsilon \epsilon_0)$  est une constante à déterminer.

### Distribution des ions dans la double couche

Le potentiel chimique est uniforme dans la double couche et est égal à sa valeur d'équilibre dans le *bulk*. Le potentiel chimique de composant  $i$  du *bulk* s'écrit (le potentiel électrique du *bulk* est pris comme valeur de référence soit  $\psi_b = 0$ ) :

$$\mu_i^b = k_B T \ln(\gamma_i \rho_i^b \Lambda_i^3) \quad (4.71)$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité pour l'ion de type  $i$  dans le *bulk*.

En utilisant l'équation (4.63) et en écrivant l'équilibre du potentiel chimique avec le *bulk*,  $\mu_i = \mu_i^b$ , on obtient l'expression de la distribution en fonction de  $z$  :

$$\begin{aligned} \rho_i(z) = \gamma_i \rho_i^b \exp\{ & - \beta q_i \psi(z)(z) \\ & - \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int \left[ \frac{1}{2} h_{ij}^2(\chi, z, z') \right. \\ & \quad \left. - c_{ij}(\chi, z, z') - \beta u_{ij}^{el}(\chi, z, z') \right] 2\pi \chi d\chi \\ & \left. + \frac{1}{2} y_{ii}(0, z, z) \right\} \end{aligned} \quad (4.72)$$

Si l'on remplace  $\psi$  par la relation (4.70), il vient :

$$\begin{aligned} \rho_i(z) = \gamma_i \rho_i^b e^{-\beta q_i \psi_0} \exp\{ & - \beta q_i \psi^{el}(z) \\ & - \sum_j \int \rho_j(z') dz' \int \left[ \frac{1}{2} h_{ij}^2(\chi, z, z') \right. \\ & \quad \left. - c_{ij}(\chi, z, z') - \beta u_{ij}^{el}(\chi, z, z') \right] 2\pi \chi d\chi \\ & \left. + \frac{1}{2} y_{ii}(0, z, z) \right\} \end{aligned} \quad (4.73)$$

Il reste à déterminer la constante  $\psi_0$ , ce que l'on va faire à partir de l'électroneutralité globale de la double couche qui s'écrit :

$$\sum_i \int q_i \rho_i(z) dz + 2\sigma = 0 \quad (4.74)$$

### Cas où il n'y a que des contre-ions

Dans le cas où il n'y a que des contre-ions de charge  $q$ , le *bulk* n'existe plus. La distribution  $\rho(z)$  est déduite de l'équation pour le potentiel chimique (4.63) :

$$\begin{aligned} \rho(z) = \zeta \exp\{ & - \beta q \psi(z) \\ & - \int \rho(z') dz' \int \left[ \frac{1}{2} h^2(\chi, z, z') - c(\chi, z, z') - \beta u^{el}(\chi, z, z') \right] 2\pi \chi d\chi \\ & \left. + \frac{1}{2} y(0, z, z) \right\} \\ = \zeta \exp^+(z) \end{aligned} \quad (4.75)$$

où  $\zeta = \exp(\beta\mu)/\Lambda^3$  et  $\exp^+(z)$  désigne le terme exponentiel de la relation (4.75) qui dépend de la variable  $z$ .

L'électroneutralité globale du système donnée par (4.74) permet de déterminer  $\zeta$  solution de :

$$\int q \rho(z) dz + 2\sigma = q \zeta \int \exp^+(z) dz + 2\sigma = 0 \quad (4.76)$$

D'où :

$$\zeta = \frac{-2\sigma}{q \int \exp^+(z) dz} \quad (4.77)$$

La distribution  $\rho(z)$  est donnée finalement par :

$$\rho(z) = \frac{-2\sigma}{q} \frac{\exp^+(z)}{\int \exp^+(z) dz} \quad (4.78)$$

### Cas d'un système à trois composants

Prenons maintenant l'exemple d'un mélange de trois types d'ions : un contre-ion de valence +2, un contre-ion de valence +1 de charge  $q$  et un co-ion de valence -1 (par exemple  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ). Dans ce cas, on obtient un système de trois équations à partir de (4.73) :

$$\begin{cases} \rho_{2+}(z) = \gamma_{2+} \rho_{2+}^b e^{-2\beta q \psi_0} \exp^{2+}(z) \\ \rho_+(z) = \gamma_+ \rho_+^b e^{-\beta q \psi_0} \exp^+(z) \\ \rho_-(z) = \gamma_- \rho_-^b e^{+\beta q \psi_0} \exp^-(z) \end{cases} \quad (4.79)$$

où les termes  $\exp^{2+}$ ,  $\exp^+$ ,  $\exp^-$  sont les termes exponentiels de l'équation (4.73) qui dépendent de  $z$ . En introduisant la constante  $X = e^{-\beta q \psi_0}$  il vient :

$$\begin{cases} \rho_{2+}(z) = \gamma_{2+} \rho_{2+}^b \exp^{2+}(z) X^2 \\ \rho_+(z) = \gamma_+ \rho_+^b \exp^+(z) X \\ \rho_-(z) = \gamma_- \rho_-^b \exp^-(z) X^{-1} \end{cases} \quad (4.80)$$

L'électroneutralité globale du système donnée par l'équation (4.74) nous fournit l'équation à résoudre en  $X$  :

$$\begin{aligned} & \left( q_{2+} \gamma_{2+} \rho_{2+}^b \int \exp^{2+}(z) dz \right) X^2 + \left( q_+ \gamma_+ \rho_+^b \int \exp^+(z) dz \right) X \\ & + \left( q_- \gamma_- \rho_-^b \int \exp^-(z) dz \right) X^{-1} + 2\sigma = 0 \end{aligned} \quad (4.81)$$

On obtient finalement une équation du troisième degré en  $X$

$$\begin{aligned} X^3 + \frac{q_+ \gamma_+ \rho_+^b \int \exp^+(z) dz}{q_{2+} \gamma_{2+} \rho_{2+}^b \int \exp^{2+}(z) dz} X^2 & + \frac{2\sigma}{q_{2+} \gamma_{2+} \rho_{2+}^b \int \exp^{2+}(z) dz} X \\ & + \frac{q_- \gamma_- \rho_-^b \int \exp^-(z) dz}{q_{2+} \gamma_{2+} \rho_{2+}^b \int \exp^{2+}(z) dz} = 0 \end{aligned} \quad (4.82)$$

qui dispose de trois solutions dont on peut montrer facilement qu'une seule est réelle et positive. Après avoir déterminé la constante  $X$ , les distributions des ions sont calculées pour chaque position  $z$ .

#### 4.3.4 Résolution numérique du problème de Kjellander-Marčelja

Pour la résolution numérique de ce problème, Kjellander et Marčelja [25, 26] et Kjellander [29] ont proposé des méthodes numériques efficaces pour traiter les comportements à longue queue des fonctions de corrélation et la discontinuité des fonctions au contact des sphères dures.

L'espace entre les deux interfaces fluide/solide est discrétisé en  $M$  couches parallèles ( $m = 1, \dots, M$ ) d'épaisseur  $\Delta z_m$ . La concentration  $\rho_i(z_m)$  pour les ions de l'espèce  $i$  dans une couche  $m$  est uniforme, c'est-à-dire que les ions d'une même espèce dans une même couche possèdent un comportement identique. On a donc un système de  $M \times n$  espèces différentes d'un mélange fluide bidimensionnel correspondant aux  $M$  couches pour les  $n$  espèces d'ions différentes. Si le nombre de couches  $M$  tend vers l'infini, la résolution numérique tend vers la solution exacte du problème HNC.

### Résolution des équations intégrales

L'équation d'Ornstein-Zernike (4.42) écrite dans l'espace de Hankel conduit à :

$$\tilde{y}_{ij}(k, z, z') = \sum_{l=1}^n \int \rho_l(z'') dz'' \tilde{c}_{il}(k, z, z'') [\tilde{y}_{lj}(k, z', z'') + \tilde{c}_{lj}(k, z', z'')] \quad (4.83)$$

Si  $m, n, p$  sont des indices de couche ( $1 \leq m, n, p \leq M$ ), on peut réécrire cette équation :

$$\tilde{y}_{ij}(k, z_m, z_n) = \sum_{l=1}^n \sum_{p=1}^M \rho_l(z_p) \Delta z_p \tilde{c}_{il}(k, z_m, z_p) [\tilde{y}_{lj}(k, z_n, z_p) + \tilde{c}_{lj}(k, z_n, z_p)] \quad (4.84)$$

• **Cas d'un seul contre-ion** : on suppose qu'entre les deux interfaces il n'y a qu'un seul type de contre-ion ( $n = 1$ ), l'équation (4.84) devient

$$\tilde{y}(k, z_m, z_n) = \sum_{p=1}^M \rho(z_p) \Delta z_p \tilde{c}(k, z_m, z_p) [\tilde{y}(k, z_n, z_p) + \tilde{c}(k, z_n, z_p)] \quad (4.85)$$

équation que l'on peut réécrire en notation matricielle

$$\mathbf{Y} = \mathbf{YNC} + \mathbf{CNC} \quad (4.86)$$

où  $\mathbf{Y}(k) = \{\tilde{y}(k, z_m, z_n)\}$ ,  $\mathbf{N} = \{\rho(z_m) \Delta z_m \delta_{mn}\}$ ,  $\mathbf{C}(k) = \{\tilde{c}(k, z_m, z_n)\}$  (toutes ces matrices sont symétriques,  $\mathbf{N}$  est diagonale). Pour chaque valeur de la variable de Hankel  $k$ , on doit résoudre le système linéaire (4.86) dont la solution est immédiate :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{CNC}(\mathbf{I} - \mathbf{NC})^{-1} \quad (4.87)$$

où  $\mathbf{I} = \{\delta_{mn}\}$  désigne la matrice unité. ( $\delta_{mn} = 1$  si  $m = n$ ; 0 sinon).

• **Généralisation au cas de plusieurs types d'ions** : la généralisation au cas de plusieurs types d'ions est immédiate. Par exemple dans le cas  $n = 3$ , l'équation (4.87) s'écrit :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_{11} & \mathbf{Y}_{12} & \mathbf{Y}_{13} \\ \mathbf{Y}_{21} & \mathbf{Y}_{22} & \mathbf{Y}_{23} \\ \mathbf{Y}_{31} & \mathbf{Y}_{32} & \mathbf{Y}_{33} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{11} & \mathbf{C}_{12} & \mathbf{C}_{13} \\ \mathbf{C}_{21} & \mathbf{C}_{22} & \mathbf{C}_{23} \\ \mathbf{C}_{31} & \mathbf{C}_{32} & \mathbf{C}_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{N}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{N}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{N}_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{11} & \mathbf{C}_{12} & \mathbf{C}_{13} \\ \mathbf{C}_{21} & \mathbf{C}_{22} & \mathbf{C}_{23} \\ \mathbf{C}_{31} & \mathbf{C}_{32} & \mathbf{C}_{33} \end{bmatrix} \\ &\times \left\{ \mathbf{I} - \begin{bmatrix} \mathbf{N}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{N}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{N}_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{C}_{11} & \mathbf{C}_{12} & \mathbf{C}_{13} \\ \mathbf{C}_{21} & \mathbf{C}_{22} & \mathbf{C}_{23} \\ \mathbf{C}_{31} & \mathbf{C}_{32} & \mathbf{C}_{33} \end{bmatrix} \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (4.88)$$

où la matrice  $\mathbf{Y}_{ij}(k) = \{\tilde{y}_{ij}(k, z_m, z_n)\}$  n'est pas symétrique pour  $i \neq j$ . Les matrices  $\mathbf{C}_{ij}(k)$  ont le même comportement que  $\mathbf{Y}_{ij}(k)$ .  $\mathbf{N}_{ii} = \{\rho_i(z_m)\Delta z_m \delta_{mn}\}$  est une matrice diagonale.

### Comportement en $\chi = 0$ et pour $\chi \rightarrow +\infty$

La fonction de corrélation directe  $c_{ij}(\chi, z, z')$  présente une longue queue et l'on sait que  $c_{ij}$  tend vers  $-\beta u_{ij}$  pour  $\chi$  grand. Il vaut donc mieux travailler avec la fonction  $c_{ij}(\chi, z, z') + \beta u_{ij}^{el}(\chi, z, z')$  qui est *short ranged* mais qui peut être très grande en  $\chi = 0$

$$u_{ij}^{el}(\chi, z, z') = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon \epsilon_0 [\chi^2 + (z - z')^2]^{1/2}} + u_{ij}^I(\chi, z, z') \quad (4.89)$$

Pour éviter les problèmes liés aux grandes valeurs de  $c_{ij} + \beta u_{ij}^{el}$  aux petites valeurs de  $\chi$  (et la longue queue correspondant dans l'espace de Fourier), considérons la fonction

$$\begin{aligned} u_{ij}^{el*}(\chi, z, z') &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon \epsilon_0 [\chi^2 + (z - z')^2]^{1/2}} + u_{ij}^I(\chi, z, z') \\ &\quad \text{pour } |z - z'| > \alpha \\ &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon \epsilon_0 [\chi^2 + \alpha^2]^{1/2}} + u_{ij}^I(\chi, z, z') \\ &\quad \text{pour } |z - z'| < \alpha \end{aligned} \quad (4.90)$$

La différence  $\Delta u_{ij}^{el} = u_{ij}^{el} - u_{ij}^{el*}$  est analytique dans l'espace réel et également dans l'espace de Hankel. Donc l'idée ici est de travailler avec la fonction  $c + \beta u^{el*}$  et, à la fin, de faire la correction en ajoutant  $\Delta u_{ij}^{el}$

$$\begin{aligned} \Delta u_{ij}^{el}(\chi, z, z') &= \begin{matrix} 0 & \text{pour } |z - z'| > \alpha \end{matrix} \\ &= \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon \epsilon_0} \left\{ \frac{1}{[\chi^2 + (z - z')^2]^{1/2}} - \frac{1}{[\chi^2 + \alpha^2]^{1/2}} \right\} \text{ pour } |z - z'| < \alpha \end{aligned} \quad (4.91)$$

soit en utilisant les propriétés de la transformée de Hankel

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{u}_{ij}^{el} &= \begin{matrix} 0 & \text{pour } |z - z'| > \alpha \end{matrix} \\ &= \frac{q_i q_j}{2\epsilon \epsilon_0 k} \left[ e^{-|z - z'|k} - e^{-|\alpha|k} \right] \text{ pour } |z - z'| < \alpha \end{aligned} \quad (4.92)$$

On peut voir que la fonction  $c_{ij} + \beta u_{ij}^{el*}$  se comporte bien à la fois en  $\chi = 0$  et pour  $\chi \rightarrow +\infty$ .

### Sphères dures

Les fonctions  $h_{ij}(\chi, z, z')$  et  $c_{ij}(\chi, z, z')$  sont discontinues au contact des sphères dures au point de contact  $\chi = a$  défini pour  $z$  et  $z'$  fixés par  $\sqrt{a^2 + (z - z')^2} = d$  soit  $a = \sqrt{d^2 - (z - z')^2}$  (où  $d$  est diamètre des ions). Comme la fonction  $y_{ij} = h_{ij} - c_{ij}$  est continue, pour rendre les fonctions  $h_{ij}$  et  $c_{ij}$  (ainsi que leurs dérivées premières)

continues, une solution est de leur ajouter un polynôme du second degré  $Q$  dans la région du cœur dur permettant d'éviter à  $h_{ij}$  (et donc à  $c_{ij}$ ) d'avoir un saut  $\Delta h$  et à sa dérivée d'avoir un saut  $\Delta h'$  en posant.

$$Q_{ij}(\chi, z, z') = \Delta h_{ij} + \Delta h'_{ij} \frac{\chi^2 - a^2}{2a} \quad 0 < \chi < a \quad (4.93)$$

La transformée de Hankel de  $Q$  est donnée par<sup>1</sup> :

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{ij}(k, z, z') &= \Delta h_{ij} \int_0^a 2\pi \chi J_0(k\chi) d\chi + \Delta h'_{ij} \int_0^a 2\pi \frac{\chi^2 - a^2}{2a} \chi J_0(k\chi) d\chi \\ &= 2\pi a \left[ \Delta h_{ij} \frac{J_1(ka)}{k} - \Delta h'_{ij} \frac{J_2(ka)}{k^2} \right] \end{aligned} \quad (4.94)$$

### Écriture du problème avec des fonctions à bon comportement et *short-ranged*

On travaille donc finalement avec les fonctions à bon comportement et *short-ranged* (dans l'espace réel comme dans l'espace de Hankel) :

$$c_{ij}^*(\chi, z, z') = c_{ij}(\chi, z, z') + \beta u_{ij}^{el*}(\chi, z, z') + Q_{ij}(\chi, z, z') \quad (4.95)$$

$$h_{ij}^*(\chi, z, z') = h_{ij}(\chi, z, z') + Q_{ij}(\chi, z, z') \quad (4.96)$$

$$\begin{aligned} y_{ij}^*(\chi, z, z') &= h_{ij}^*(\chi, z, z') - c_{ij}^*(\chi, z, z') \\ &= y_{ij}(\chi, z, z') - \beta u_{ij}^{el*}(\chi, z, z') \end{aligned} \quad (4.97)$$

Pour la fonction  $h_{ij}^*(\chi, z, z')$ , on a

$$\begin{aligned} \text{À l'extérieur du cœur dur : } h_{ij}^*(\chi, z, z') &= h_{ij}(\chi, z, z') \\ &= \exp [y_{ij}^*(\chi, z, z') - \beta \Delta u_{ij}(\chi, z, z')] - 1 \\ \text{Dans le cœur dur : } h_{ij}^*(\chi, z, z') &= h_{ij}(\chi, z, z') + Q_{ij}(\chi, z, z') \\ &= Q_{ij}(\chi, z, z') - 1 \end{aligned}$$

On introduit alors les matrices dans l'espace de Hankel :

$$\mathbf{H}_{ij}^* = \{ \tilde{h}_{ij}^*(k, z, z') \} \quad (4.98)$$

$$\mathbf{C}_{ij}^* = \{ \tilde{c}_{ij}^*(k, z, z') \} \quad (4.99)$$

$$\mathbf{Y}_{ij}^* = \{ \tilde{y}_{ij}^*(k, z, z') \} \quad (4.100)$$

$$\mathbf{Q}_{ij}^* = \{ \tilde{Q}_{ij}(k, z, z') \} \quad (4.101)$$

$$\mathbf{U}_{ij}^* = \{ \beta \tilde{u}^{el*}(k, z, z') \} \quad (4.102)$$

$$\mathbf{N}_{ii} = \{ \rho_i(z_m) \Delta z_m \delta_{mn} \} \quad (4.103)$$

où  $\Delta z_m$  désigne l'épaisseur de la couche en  $z_m$ .

Pour la transformée de Hankel et le retour, on va utiliser les fonctions corrigées afin d'avoir un bon comportement.

---

1. Le calcul est élémentaire compte tenu de  $\frac{d}{dx}[x^n J_n(x)] = x^n J_{n-1}(x)$ .

### Algorithme de résolution

Nous décrivons dans cette partie l'algorithme de résolution pour obtenir les fonctions de corrélation pour une distribution des densités volumiques des ions ( $\rho_i(z)$ ,  $i = 1, \dots, n$ ) donnée. L'algorithme procède avec des itérations jusqu'à convergence sur la fonction  $y^*$  en travaillant alternativement dans l'espace réel et dans l'espace de Hankel. Pour la transformation (réciproque) de Hankel (voir Annexe C.3), on a utilisé ici la méthode proposée par Lado [31]. Le choix des valeurs maximales de  $r$  et du nombre de points dans l'espace réel ou de  $k$  dans l'espace de Hankel est effectué de manière à ce que, d'une part, les fonctions  $\chi c^*(\chi)$  et  $ky^*(k)$  tendent bien vers 0 et, d'autre part, que le résultat final soit suffisamment insensible à leurs variations.

Dans cette partie, on va écrire  $z_m$  et  $z_n$  plutôt que les indices des couches  $m$  et  $n$ . L'algorithme de résolution comporte huit points.

1. Pour commencer la boucle, on fixe une valeur initiale pour  $\{y_{ij}^*(\chi, z_m, z_n)\}$ . La valeur de démarrage choisie est  $\{y_{ij}^*(\chi, z_m, z_n)\} = \beta \Delta u_{ij}^{el}(\chi, z_m, z_n)$ .
2. Calculons ensuite la correction  $Q_{ij}(\chi, z_m, z_n)$  permettant de rendre continues les fonctions  $y_{ij}$  et  $c_{ij}$  à l'interface : définissons d'abord le diamètre de contact entre deux sphères de diamètre  $d$  dont le centre est sur les plans respectivement  $z_m$  et  $z_n$  par  $a_{ij}(z_m, z_n) = \sqrt{d^2 - (z_m - z_n)^2}$  s'il existe, 0 sinon. La fonction  $Q_{ij}$  est donnée par :

$$Q_{ij}(\chi, z_m, z_n) = \begin{cases} \Delta h_{ij}(\chi, z_m, z_n) + \Delta h'_{ij}(\chi, z_m, z_n) \frac{r^2 - a_{ij}^2(z_m, z_n)}{2 a_{ij}(z_m, z_n)} & \text{pour } \chi < a_{ij} \\ 0 & \text{pour } \chi > a_{ij} \end{cases} \quad (4.104)$$

$\Delta h_{ij}$  et  $\Delta h'_{ij}$  sont calculés afin que les fonctions  $h_{ij}^*$  et par conséquence  $c_{ij}^*$  et leurs dérivées soient continues en  $\chi = a_{ij}(z_m, z_n)$ . On calcule donc  $h_{ij}(\chi, z_m, z_n) = \exp [y_{ij}^*(\chi, z_m, z_n) - \beta \Delta u_{ij}^{el}(\chi, z_m, z_n)] - 1$  pour  $\chi > a_{ij}(z_m, z_n)$  où

$$\Delta u_{ij}^{el}(\chi, z_m, z_n) = \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0} \left\{ \frac{1}{[\chi^2 + (z_m - z_n)^2]^{1/2}} - \frac{1}{[\chi^2 + \alpha^2]^{1/2}} \right\} \quad (4.105)$$

Ensuite, à partir des deux premiers points  $\chi_1$  et  $\chi_2 > a_{ij}$ , on calcule  $h(a_{ij})$  et  $h'(a_{ij})$  par ( $a \equiv a_{ij}$ ) :

$$\begin{cases} h(\chi_1) &= h(a^+) + (\chi_1 - a)h'(a^+) \\ h(\chi_2) &= h(a^+) + (\chi_2 - a)h'(a^+) \end{cases} \quad (4.106)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} h'(a^+) &= [h(\chi_2) - h(\chi_1)] / (\chi_2 - \chi_1) \\ h(a^+) &= h(\chi_1) - (\chi_1 - a)h'(a^+) \end{cases} \quad (4.107)$$

Finalement il vient :

$$\Delta h = 1 + h(a^+) \quad \Delta h' = h'(a^+) \quad (4.108)$$

3. Calculons alors  $\{c_{ij}^*(\chi, z_m, z_n)\} = \{h_{ij}^*(\chi, z_m, z_n) - y_{ij}^*(\chi, z_m, z_n)\}$

$$\begin{cases} \chi < a_{ij} & c_{ij}^* = h_{ij}^* - y_{ij}^* = Q_{ij} - 1 - y_{ij}^* \\ \chi > a_{ij} & c_{ij}^* = \exp[y_{ij}^* - \beta \Delta u_{ij}^{el}] - 1 - y_{ij}^* \end{cases} \quad (4.109)$$

4. Effectuons la transformation de Hankel :  $c_{ij}^*(\chi, z_m, z_n) \longrightarrow \tilde{c}_{ij}^*(k, z_m, z_n) \longrightarrow \mathbf{C}_{ij}^*(k)$

5. Calculons les matrices :

$$\mathbf{N}_{ii} = \{\rho_i(z_m) \Delta z_m \delta_{mm}\} \quad (4.110)$$

$$\mathbf{Q}_{ij} = \left\{ 2\pi a_{ij} \left[ \Delta h_{ij} \frac{J_1(a_{ij} k)}{k} - \Delta h'_{ij} \frac{J_2(a_{ij} k)}{k^2} \right] \right\} \quad (4.111)$$

$$\mathbf{U}_{ij}^* = \{\beta \tilde{u}_{ij}^{el*}(k, z_m, z_n)\} \quad (4.112)$$

6. Résolvons pour chaque valeur de  $k$  le système linéaire :

$$\{\mathbf{Y}_{ij}\} = \{\mathbf{C}_{ij}\} \{\mathbf{N}_{ii}\} \{\mathbf{C}_{ij}\} [\{\mathbf{I}\} - \{\mathbf{N}_{ii}\} \{\mathbf{C}_{ij}\}]^{-1} \quad (4.113)$$

7. Effectuons le retour de Hankel :  $\mathbf{Y}_{ij}^*(k) \longrightarrow \{y_{ij}^*(\chi, z_m, z_n)\}$

8. Les itérations sont poursuivies à partir de l'item 1 jusqu'à convergence.

Après convergence, toutes les fonctions de corrélation  $g_{ij}(\chi, z_m, z_n)$  et  $c_{ij}(\chi, z_m, z_n)$  sont connues et sont utilisées pour évaluer le potentiel chimique.

Le choix du nombre de couches est aussi important. La solution sera d'autant plus proche de la solution exacte de l'équation d'Ornstein-Zernike pour une fermeture HNC que le nombre de couches sera très grand. Toutefois la solution du problème est délicate et une trop grande valeur du nombre de couches entraîne des difficultés pour la convergence. Enfin, la zone où les concentrations varient le plus est la zone proche des parois avec, en particulier, une grande densité des contre-ions. On a donc raffiné cette zone avec des couches très fines afin d'augmenter la précision dans la résolution du problème.

### 4.3.5 Profils de concentration en l'absence d'effets d'images

Dans cette partie les effets d'images ne sont pas pris en compte. La fonction de distribution radiale  $g_{++}(\chi, z, z')$  est représentée sur la Fig. 4.9 pour une solution ionique entre deux parois à une distance de séparation  $2H = 4d$  ( $d = 4.25 \text{ \AA}$  est le diamètre d'un ion) chargées uniformément  $\sigma = -0.2 \text{ C.m}^{-2}$ . Les parois sont placées en haut et en bas des figures avec la coordonnée  $z$  perpendiculaire aux parois. Les zones d'exclusion d'épaisseur  $d/2$  ont été enlevées. Pour un contre-ion placé au centre à la position  $z = 0$ , la fonction  $g_{++}(\chi, z, 0)$  décrit son influence sur la présence d'autres contre-ions dans son voisinage. La zone bleue de diamètre  $d$  est la zone d'exclusion au voisinage du contre-ion (il n'y a pas de deuxième ion à une distance  $d$  du premier). La fonction  $g_{++}$  tend vers 1 à grande distance du centre du premier ion (la zone rouge). En comparant les cas d'un électrolyte 1:1 et d'un électrolyte 2:2, on constate que la zone bleue d'exclusion dans le cas de 2:2 est plus grande que dans le cas 1:1. Cette plus forte répulsion électrostatique est due à la force de

Coulomb quatre fois plus grande entre deux ions de valence 2 qu’entre deux ions de valence 1. Les ions bivalents ont donc une plus forte tendance à s’éloigner les uns des autres. En conclusion, un contre-ion bivalent prend “plus de place” qu’un contre-ion monovalent. Cette idée va expliquer la présence connue d’une zone attractive (ou de pression négative) pour certaines distances de séparation.

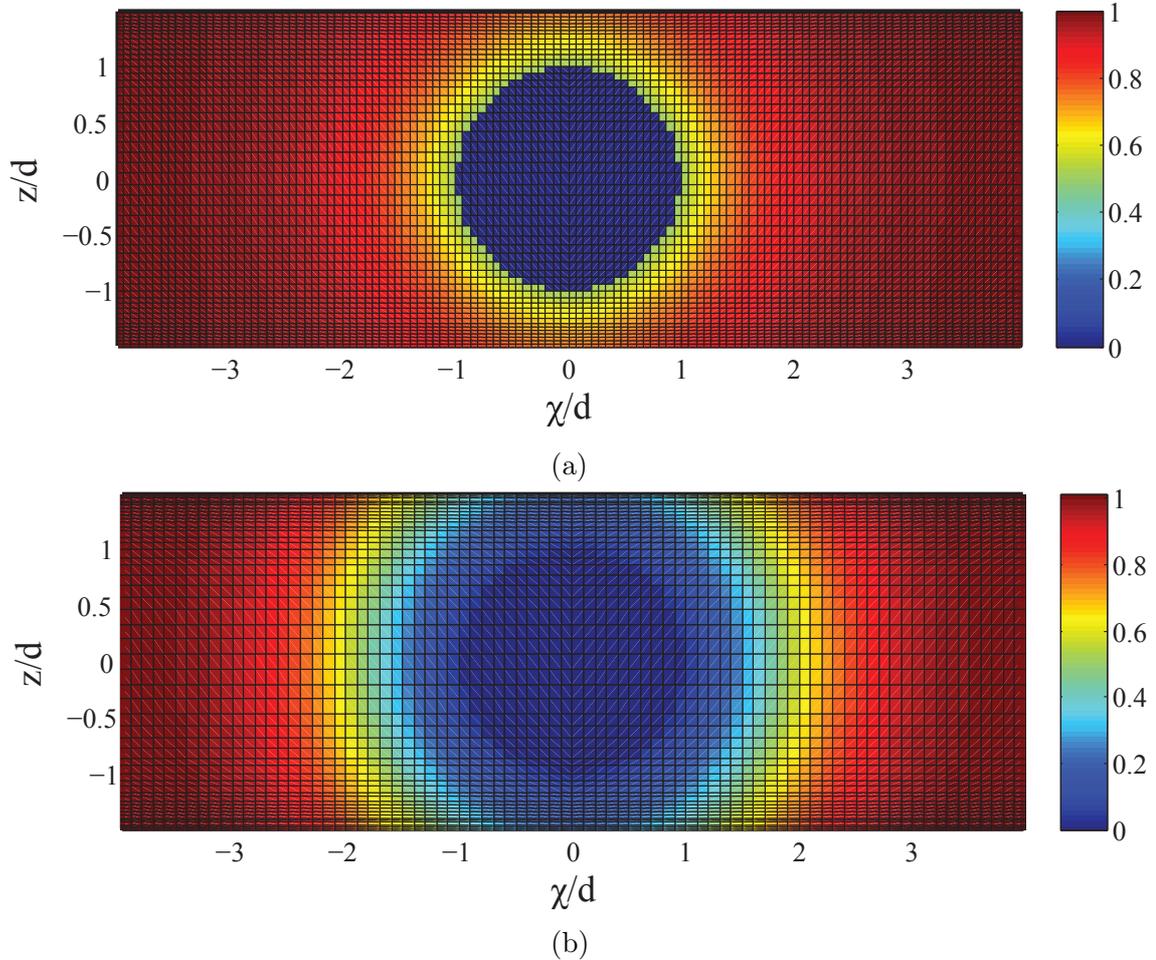


FIGURE 4.9 – Fonction  $g_{++}(\chi, z, z')$  (hors de la zone d’exclusion),  $z' = 0$ ,  $\sigma = -0.2 \text{ C.m}^{-2}$ ,  $2H/d = 4$ ; (a) : électrolyte 1:1 ; (b) : électrolyte 2:2

La Fig. 4.10 compare le modèle HNC anisotrope avec une solution obtenue par une méthode de Monte-Carlo [55] pour le cas d’un électrolyte 2:2 à solvant continu avec une charge de surface  $\sigma = -0.272 \text{ C.m}^{-2}$  et une concentration dans le *bulk*  $c_b = 0.971 \text{ M}$ . La méthode de Monte-Carlo permet par l’usage de techniques aléatoires d’obtenir une excellente approximation de la solution exacte du problème. Les deux modèles donnent les mêmes résultats pour les profils de densité des ions. La paroi est à droite et le centre à gauche de la figure. Trois distances de séparation différentes ( $2H = 1.7d$ ,  $2.5d$  et  $3d$ ) sont étudiées. Les courbes bleues représentent la distribution des contre-ions et les courbes rouges celle des co-ions pour le modèle HNC. On constate que les concentrations des contre-ions dominent celles des co-ions dans tous les cas et augmentent au voisinage des parois. Dans le cas de la plus grande distance de séparation ( $2H = 3d$ ), on notera que curieusement la concentration des

co-ions est plus grande que celle des contre-ions au centre de la double couche.

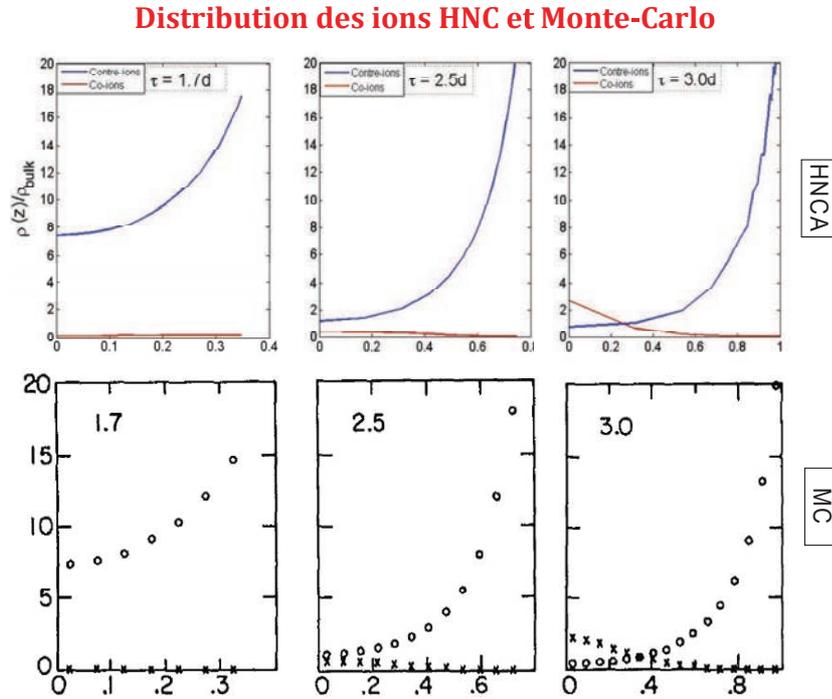


FIGURE 4.10 – Distribution des ions, électrolyte 2:2,  $\sigma = -0.272 \text{ C.m}^{-2}$ ,  $c_b = 0.971 \text{ M}$ , — : HNCA ;  $\circ \circ \circ$  : Monte-Carlo

Les profils ioniques fournis par le modèle HNC et par le modèle DFT/MSA présenté au chapitre 3 sont comparés sur Fig. 4.11 et 4.12 pour les électrolytes 1:1 et 2:2, avec une distance de séparation  $2H = 2d$  et une charge de surface  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ . Les deux modèles donnent des résultats cohérents, en montrant une plus grande concentration des cations que d'anions. Dans les deux cas pour les électrolytes 1:1 et 2:2, le profil de cation donné par le modèle DFT/MSA est plus homogène que celui donné par le modèle HNC anisotrope. Quel modèle est le meilleur ? Afin de tenter de répondre à cette question, nous proposons de tester dans le paragraphe suivant, à la manière dont nous l'avons déjà fait au chapitre 3 pour le modèle DFT/MSA, la précision avec laquelle le modèle HNC vérifie l'équilibre mécanique.

### 4.3.6 Test d'équilibre mécanique du modèle

La démarche du test de l'équilibre mécanique déjà utilisée au chapitre 3 est réutilisée ici pour tester la qualité du modèle HNC en vérifiant la constance de la pression de disjonction au sein de la double couche électrique. Pour un électrolyte 1:1, la pression de disjonction et sa décomposition suivant les différents termes (équation (3.57) du chapitre 3) sont représentées dans la Fig. 4.13a. La pression de disjonction  $\Pi_d$  est quasi constante dans la double couche. Dans le cas d'un électrolyte 2:2, le modèle HNC prouve sa qualité avec une pression de disjonction quasi uniforme dans la Fig. 4.13b, résultat qui peut être comparé avec la Fig. 3.7 du chapitre 3 pour le modèle DFT/MSA. Les résultats de la Fig. 4.13 avec la fermeture HNC satisfont de

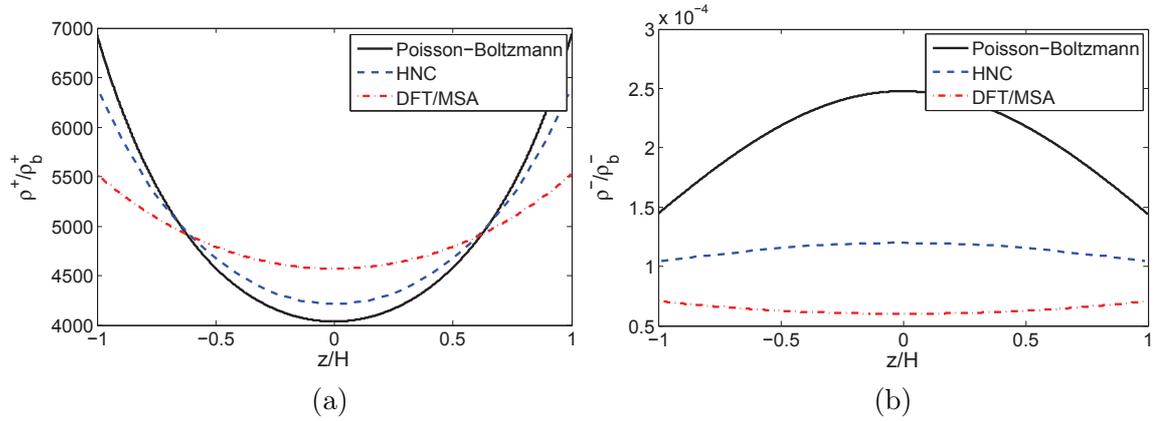


FIGURE 4.11 – Profils ioniques pour un électrolyte 1:1 ;  $c_b = 0.001$  ;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$  ;  $2H/d = 2$  ; (a) et (b) : cation et anion.

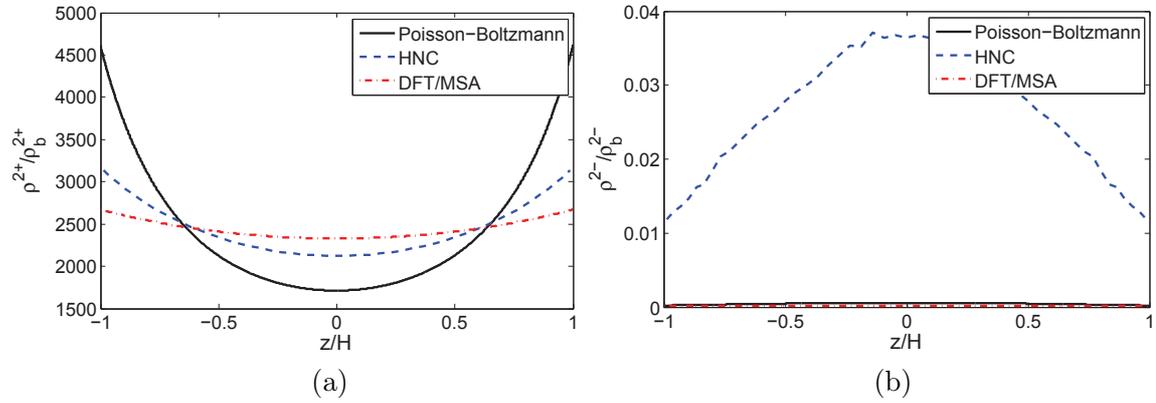


FIGURE 4.12 – Profils ioniques pour un électrolyte 2:2 ;  $c_b = 0.001M$  ;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$  ;  $2H/d = 2$  ; (a) et (b) : cation et anion.

manière beaucoup plus précise (surtout pour le cas d'un électrolyte 2:2) l'équilibre mécanique que la fermeture DFT/MSA (Fig. 3.7).

Dans la Fig. 4.14, la pression de disjonction est donnée en fonction de la distance de séparation pour un électrolyte 1:1. Les trois modèles Poisson-Boltzmann, DFT/MSA et HNC sont en assez bon accord montrant une diminution de la pression de disjonction avec la distance de séparation entre les interfaces fluide/solide. La Fig. 4.14b pour une densité surfacique de charge plus importante ( $\sigma = -0.2 \text{ C.m}^{-2}$ ) montre une petite zone anormale du modèle DFT/MSA au voisinage de  $2H = 2d$  peut-être due au défaut du modèle déjà discuté au chapitre 3.

Comme nous l'avons déjà discuté au chapitre 3, pour des cations de valence supérieure ou égale à 2, la pression de disjonction est négative sur un intervalle de distances de séparation entre les interfaces fluide/solide. Cet intervalle est une zone d'attraction entre les deux interfaces. Dans la Fig. 4.15, la pression de disjonction est tracée en fonction de la distance de séparation pour les trois modèles Poisson-Boltzmann, DFT/MSA et HNC dans le cas d'un électrolyte 2:2. Les deux modèles HNC et DFT/MSA montrent une zone (instable) où la pression de disjonction est négative. Si les valeurs des distances de séparation où la pression de disjonction est

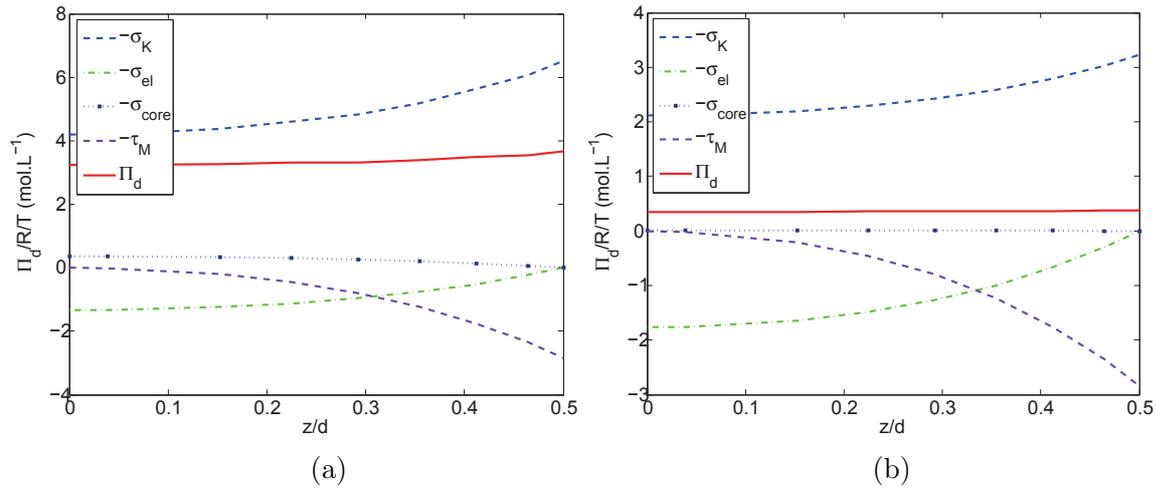


FIGURE 4.13 – Pression de disjonction ;  $c_b = 0.001M$  ;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$  ;  $2H/d = 2$  ; (a) et (b) : 1:1 et 2:2.

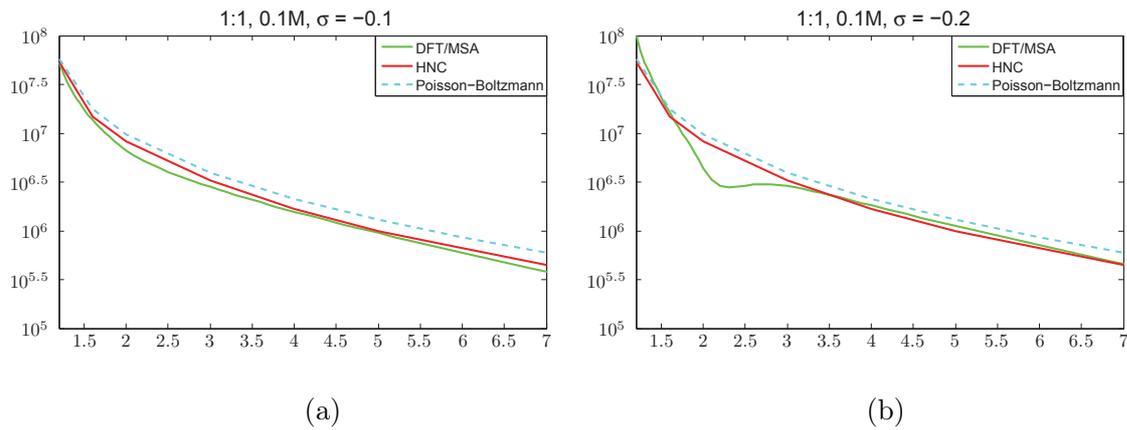


FIGURE 4.14 – Pression de disjonction en fonction de la distance de séparation pour un électrolyte 1:1 ;  $c_b = 0.1M$  ; (a) et (b) :  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$  et  $\sigma = -0.2 \text{ C.m}^{-2}$ .

négative et les forces entre les surfaces sont attractives ne concordent pas tout à fait, force est de constater que les deux modèles DFT/MSA et HNC décrivent assez précisément une même physique.

## 4.4 Prise en compte des effets d'images

L'effet d'images est créé par la discontinuité de permittivité électrique entre les phases fluide et solide. Dans l'électrolyte, la présence de charges images va modifier la distribution des ions et également la pression de la phase fluide sera affectée. Dans cette section, ce problème est étudié en évaluant son impact sur la double couche électrique.

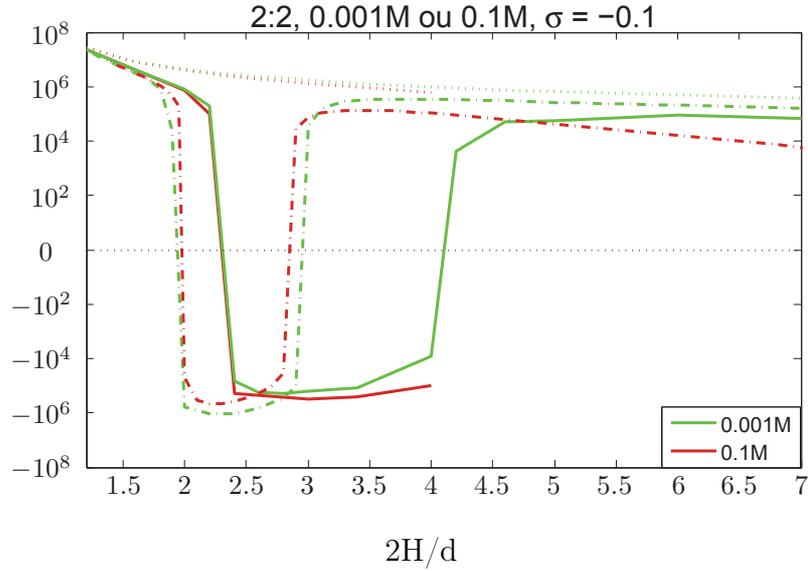


FIGURE 4.15 – Pression de disjonction en fonction de la distance de séparation pour un électrolyte 2:2 ;  $c_b = 0.001M$  et  $c_b = 0.1M$  ;  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$  ; DFT/MSA : -.- et HNC : —

#### 4.4.1 Notion d'image

Pour introduire la notion d'image, considérons, de part et d'autre du plan  $z = 0$ , deux diélectriques semi-infinis, de permittivités  $\epsilon_1$  ( $z > 0$ ) et  $\epsilon_2$  ( $z < 0$ ). Une charge ponctuelle  $q$  est placée au point  $A$  ( $\mathbf{r}_A = (0, 0, a)$  avec  $a > 0$ ) dans le diélectrique de permittivité  $\epsilon_1$ . Cherchons alors le potentiel électrique  $\Phi$  pris nul à l'infini induit par la charge  $A$ . Le problème à résoudre s'écrit

$$\begin{cases} z < 0 & \epsilon_2 \nabla^2 \Phi = 0 \\ z > 0 & \epsilon_1 \nabla^2 \Phi + q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) = 0 \\ z = 0 & \Phi(x, y, z = 0^-) = \Phi(x, y, z = 0^+) \\ \text{et} & -\epsilon_2 \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=0^-} = -\epsilon_1 \frac{\partial \Phi}{\partial z} \Big|_{z=0^+} \end{cases} \quad (4.114)$$

La méthode des images est utilisée pour résoudre le problème (4.114) [24]. Le potentiel dans le milieu 1 est cherché comme la somme du potentiel induit par la charge  $q$  placée au point  $A$  et d'une charge image  $q'$  au point  $A'$  symétrique du point  $A$  par rapport au plan  $z = 0$  dans un milieu infini de permittivité  $\epsilon_1$  (Fig. 4.16). Pour  $z > 0$ , le potentiel au point  $M$  placé au point  $\mathbf{r}$  à une distance  $z$  de l'interface est donné par

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_1} \left( \frac{q}{r_1} + \frac{q'}{r_2} \right) \quad z > 0 \quad (4.115)$$

où  $r_1 = \sqrt{\chi^2 + (a - z)^2}$  et  $r_2 = \sqrt{\chi^2 + (a + z)^2}$  sont respectivement les distances entre le point  $M$  les charges placées en  $A$  et  $A'$ ,  $\chi$  est la longueur de la projection du vecteur  $\mathbf{r}$  sur un plan horizontal ( $Ox, Oy$ ). Pour calculer le potentiel dans la région  $z < 0$  dans laquelle aucune charge n'est présente, on place dans un milieu infini de

permittivité  $\epsilon_2$  une charge  $q''$  au point  $A$ . Le potentiel induit par cette charge  $q''$  est donné par

$$\Phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_2} \frac{q''}{r_1} \quad z < 0 \quad (4.116)$$

Il ne reste plus qu'à montrer que les deux conditions de passage du problème (4.114) à l'interface  $z = 0$  sont bien vérifiées. Elles permettent de trouver le lien entre les charges images  $q'$  et  $q''$  et la charge originale  $q$ . Le calcul est immédiat et conduit à un système de deux équations linéaires en  $q'$  et  $q''$

$$\begin{cases} \frac{q + q'}{\epsilon_1} = \frac{q''}{\epsilon_2} \\ q - q' = q'' \end{cases} \quad (4.117)$$

La résolution du système (4.117) conduit à

$$\begin{aligned} q' &= \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} q = \epsilon_D q \\ q'' &= \frac{2\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} q \end{aligned} \quad (4.118)$$

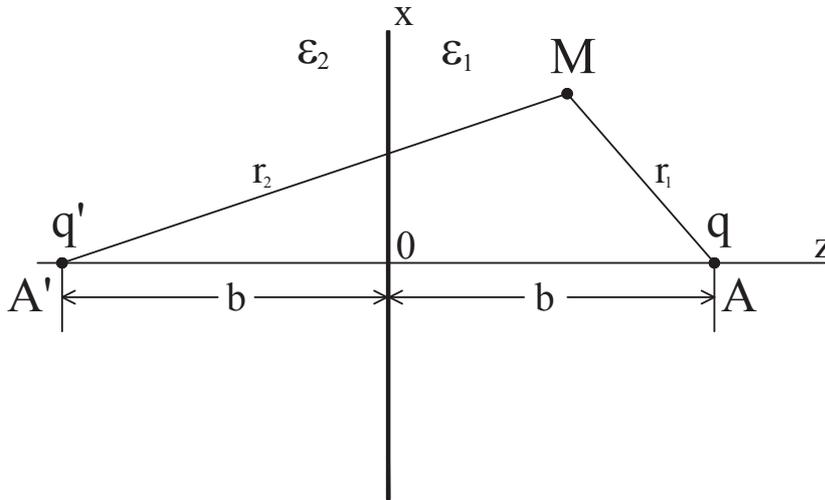


FIGURE 4.16 – Méthode des images.

En conclusion pour cet exemple simple avec une discontinuité de permittivité sur le plan  $z = 0$ , le potentiel électrique  $\Phi$  dans le milieu 1 créé par la charge  $q$  placée dans le milieu 1 au point  $A$  est la somme du potentiel coulombien induit par la charge  $q$  et d'un potentiel d'image qui est le potentiel coulombien induit par la charge image  $\epsilon_D q$  placée en  $A'$  point symétrique de  $A$  par rapport à l'interface  $z = 0$ .

#### 4.4.2 Cas de la double couche électrique

Étudions maintenant la double couche électrique où la permittivité de l'électrolyte liquide et du solide sont respectivement  $\epsilon_f$  et  $\epsilon_s$ . Quand  $\epsilon_f \neq \epsilon_s$ , les effets

d'images décrits ci-dessus apparaissent dans le système en changeant les distributions des ions.

Imaginons ce système diélectrique discontinu remplacé par un système avec la permittivité du fluide  $\epsilon_f$  occupant tout l'espace en localisant les charges images dans la partie occupée initialement par le solide. L'énergie d'interaction électrostatique entre un ion  $i$  de charge  $q_i$  et un ion  $j$  de charge  $q_j$  peut être décomposée en une interaction coulombienne entre les ions  $i$  et  $j$  plus un terme d'images :

$$u_{ij}^{el} = u_{ij}^C + u_{ij}^I \quad (4.119)$$

Le terme d'images  $u_{ij}^I$  représente l'interaction entre l'ion  $i$  et l'image ou les images successives de l'ion  $j$  au travers des interfaces. Il représente une action à au moins trois corps : l'ion  $i$ , l'ion  $j$  et l'image (ou les images) de  $j$ . Il est facile de montrer que  $u_{ij}^I = u_{ji}^I$  (voir Annexe B.4).

Dans le cas d'une seule interface ( $z = 0$ ), la forme analytique de  $u_{ij}^I$  est obtenue facilement (voir (§4.4.1))

$$u_{ij}^I(\chi, z, z') = \frac{\epsilon_D q_i q_j}{4\pi \epsilon_f \epsilon_0 \sqrt{\chi^2 + (z + z')^2}} \quad (4.120)$$

avec  $\epsilon_D = (\epsilon_f - \epsilon_s) / (\epsilon_f + \epsilon_s)$ .  $z$  et  $z'$  sont les distances des ions à l'interface. On remarquera qu'en général la permittivité diélectrique de la phase liquide (pour l'eau,  $\epsilon_f \simeq 80$ ) est beaucoup plus grande que la permittivité de la phase solide ( $\epsilon_s \simeq 5$ ) : le terme  $\epsilon_D$  est donc positif avec une valeur un peu inférieure à 1.

Le problème est plus complexe pour une double couche électrique avec deux interfaces fluide/solide parallèles séparées par une distance  $2H$  ( $z = \pm H$ ) puisque dans ce cas on a des séries d'images des images allant jusqu'à l'infini (les séries décroissant de moins en moins rapidement que  $\epsilon_D$  est proche de l'unité). L'énergie d'interaction électrostatique entre un ion  $i$  de charge  $q_i$  et un ion  $j$  de charge  $q_j$  peut toujours être décomposée en la somme d'une interaction coulombienne et d'un terme d'images  $u_{ij}^{el} = u_{ij}^C + u_{ij}^I$ . Le calcul peut être effectué soit analytiquement dans l'espace de Hankel soit sous forme d'une série correspondant aux images successives de la charge au travers des deux interfaces ( $z = \pm H$ ) dans l'espace réel. L'énergie potentielle d'interaction due aux images soit dans l'espace réel  $u_{ij}^I(\chi, z, z')$  soit dans l'espace de Hankel  $\tilde{u}_{ij}^I(k, z, z')$  sont calculés dans l'appendice B.1. Il vient :

$$u_{ij}^I(\chi, z, z') = \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_1 \epsilon_0} \sum_{n=1}^{n=+\infty} \left[ \frac{\epsilon_D^n}{\sqrt{\chi^2 + [z - (-1)^n z' - 2n H]^2}} + \frac{\epsilon_D^n}{\sqrt{\chi^2 + [z - (-1)^n z' + 2n H]^2}} \right] \quad (4.121)$$

et

$$\tilde{u}_{ij}^I(k, z, z') = \frac{q_i q_j}{k \epsilon_1 \epsilon_0} \left( \frac{\epsilon_D}{e^{kd} - \epsilon_D} \cosh kz \cosh kz' + \frac{\epsilon_D}{e^{kd} + \epsilon_D} \sinh kz \sinh kz' \right) \quad (4.122)$$

où  $z$  et  $z'$  désignent la position dans la direction perpendiculaire aux deux interfaces relativement au centre de la double couche.

En introduisant l'interaction de self-image (interaction entre un ion et ses propres images), l'énergie potentielle totale due aux images est décomposée en deux termes

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N u_{ij}^I(\chi, z, z') = \sum_{i>j=1}^N u_{ij}^I(\chi, z, z') + \frac{1}{2} \sum_{i=j=1}^N u_{ii}^I(0, z, z) \quad (4.123)$$

Le deuxième terme à droite de l'équation (4.123) représente l'énergie totale de self-image, le potentiel de self-image agissant sur l'ion  $i$  situé à  $z$  étant

$$v_i^I(z) = \frac{1}{2} u_{ii}^I(0, z, z) \quad (4.124)$$

Ces interactions supplémentaires vont changer la distribution des ions dans l'espace. Ce problème sera résolu avec la procédure présentée au §4.3.3 par la méthode HNC en incorporant au potentiel d'interaction le potentiel dû aux images.

Les résultats pour le profil des ions dans le cas où il n'y a que des contre-ions monovalents sont présentés dans la Fig. 4.17 avec ou sans effet d'images pour une charge surfacique très petite  $\sigma = -0.01 \text{ C.m}^{-2}$  en imposant les permittivités  $\epsilon_f = 80$  et  $\epsilon_s = 5$ . On voit une grande différence de profil entre les deux cas. Les effets d'images changent énormément le profil des cations qui s'inverse. Au voisinage des parois, les cations sont poussés vers le centre de la double couche par leurs images (de charge de même signe puisque  $\epsilon_D > 1$ ) localisées dans le solide. Ce phénomène a été aussi observé par Kjellander-Marčelja [25].

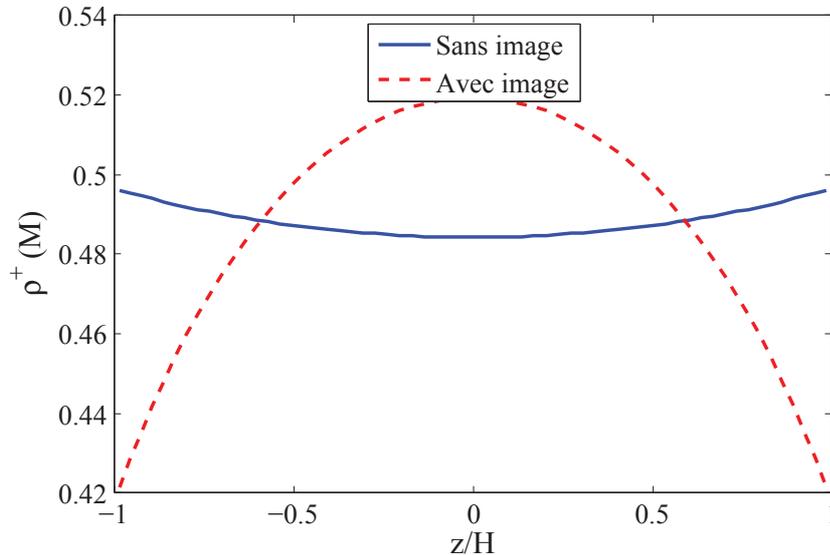


FIGURE 4.17 – Profil du cation dans le cas où il n'y a que des contre-ions,  $\sigma = -0.01 \text{ C.m}^{-2}$ .

Pour une charge surfacique plus élevée  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ , les effets d'image jouent un rôle moins important sur le profil des cations mais le phénomène, comme dans le cas précédent, est néanmoins observé sur la Fig. 4.18.

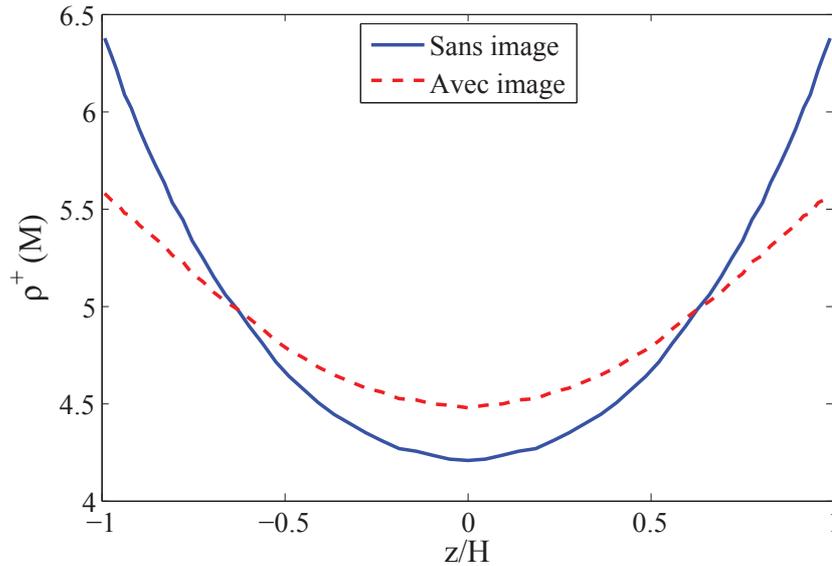


FIGURE 4.18 – Profil du cation dans le cas de contre-ion,  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ .

### Équilibre mécanique

On s'intéresse maintenant à la mécanique du problème et nous cherchons, une fois la distribution ionique connue, quel est l'impact des effets d'images sur la pression du fluide.

Nous reprenons alors les relations (3.42) pour le potentiel d'interaction  $U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  et (3.43) pour le potentiel extérieur  $V_i(\mathbf{r})$  développées pour le cas sans images qui maintenant s'écrivent

$$U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = u_{ij}^{hs}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + u_{ij}^C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + u_{ij}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.125)$$

$$V_i(\mathbf{r}) = v_i^{hs}(\mathbf{r}) + q_i \psi_s(\mathbf{r}) + v_i^I(\mathbf{r}) \quad (4.126)$$

Remarquons que le potentiel électrique  $\psi_s(\mathbf{r})$  induit par les charges surfaciques sur l'interface comprend également les charges images de l'interface. Enfin, le terme  $v_i^I(\mathbf{r})$  est le terme de self-image introduit par la relation (4.124).

Vu que le potentiel d'images  $u_{ij}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dépend non seulement de la distance  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  entre deux ions mais aussi des positions des ions relativement au solide,  $u_{ij}^I$  n'a pas le même comportement que le potentiel de Coulomb  $u_{ij}^C$ . En particulier, comme nous l'avons déjà mentionné, en général  $\nabla_{\mathbf{r}} u_{ij}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq -\nabla_{\mathbf{r}'} u_{ij}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Le principe de l'action-réaction ne s'applique donc pas au potentiel d'images  $u_{ij}^I$  : la force sur l'ion  $i$  due au potentiel d'images  $u_{ij}^I$  n'est pas l'opposée de celle appliquée sur l'ion  $j$  due au potentiel  $u_{ji}^I = u_{ij}^I$  au contraire de ce qui est le cas pour le potentiel de Coulomb  $u_{ij}^C$ . Par conséquent, ces interactions dues aux images ne peuvent pas être mises dans un tenseur des contraintes de Cauchy. Les forces causées par les images doivent donc, de notre point de vue, être considérées comme des forces extérieures. Cette manière de voir est confortée par le fait qu'elles sont dues aux charges images localisées à l'extérieur de la double couche et trouvent leur origine dans la valeur de la permittivité de la phase solide.

En suivant la démarche du chapitre 3, à partir de l'équation (3.38) avec le potentiel  $U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  donné maintenant par (4.125) et en ajoutant la force de self-images

à  $V_i(\mathbf{r})$ , l'équilibre mécanique est donné par

$$\begin{aligned} & - \nabla p_w + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_V \\ & - \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}' \rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla U_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i^I(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (4.127)$$

où  $U_{ij} = u_{ij}^{hs} + u_{ij}^C + u_{ij}^I$  et le terme  $-\sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i^I(\mathbf{r})$  représente la force due aux self-images.

De même qu'au chapitre 3, nous introduisons les tenseurs des contraintes de Cauchy  $\boldsymbol{\sigma}_{el}$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_{core}$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_V^{hs}$  et le tenseur de Maxwell  $\boldsymbol{\tau}_M$  :

$$\begin{aligned} & - \nabla p_w + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{el} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{core} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_M + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_V^{hs} \\ & - \sum_{i,j} \rho_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla u_{ij}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i^I(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (4.128)$$

Soit encore en faisant apparaître la pression de disjonction

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot (-p_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\Pi}_d) \\ & - \sum_{i,j} \rho_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho_j(\mathbf{r}') h_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla u_{ij}^I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \nabla v_i^I(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (4.129)$$

On peut montrer facilement que la contribution de  $u_{ij}^I$  ne joue aucun rôle dans le tenseur de Maxwell grâce à sa moyenne nulle entre deux parois. Les deux derniers termes dans l'équation précédente représentent les forces extérieures causées par les interactions ion-image et les self-images qui ne jouent aucun rôle dans la pression du fluide  $\boldsymbol{\sigma}_f$  (notre point de vue est différent de celui de Kjellander-Marčelja [25] et de Wernersson-Kjellander [60] qui incorporent les forces d'images dans la pression du fluide).

Appliquons l'analyse précédente au cas du milieu stratifié fait de la double couche ( $z = \pm H$ ) comprise entre deux milieux solides semi-infinis. L'intégration de la relation (4.129) (voir la justification des calculs dans l'appendice A.2), fait apparaître l'intégrale des deux termes de forces volumiques d'image

$$\begin{aligned} f_{el}^I(z) &= \sum_{i,j} \int_z^\delta dz' \rho_i(z') \int_{-\delta}^z dz'' \rho_j(z'') \\ &\quad \times \int_0^{+\infty} 2\pi \chi d\chi h_{ij}(z', z'', \chi) \frac{\partial u_{ij}^I(z', z'', \chi)}{\partial z'} \\ f_{self}^I(z) &= \sum_i \int_{-\delta}^z \rho_i(z') \frac{\partial v_i^I(z')}{\partial z'} dz' \end{aligned} \quad (4.130)$$

où  $-\delta \leq z \leq \delta$ ,  $\delta = H - d/2$ ,  $2H$  est la distance de séparation.

L'intégration de l'équation (4.129) appliquée à l'arrangement stratifié permet d'écrire l'équilibre mécanique sous la forme

$$-p_b n - (\boldsymbol{\Pi}_d)_{zz}(z) + f_{el}^I(z) + f_{self}^I(z) = \text{constante} \quad (4.131)$$

La vérification de l'équilibre mécanique (4.131) pour le cas d'une double couche comprise entre deux milieux solides semi-infinis fournit un test de la qualité du modèle HNC. Les Fig. 4.19 et 4.20 correspondent aux profils de concentration donnés sur les Fig. 4.17 et 4.18. Les différentes composantes de l'équation d'équilibre mécanique (4.131) sont représentées. La composante  $\sigma_{el}^I$  est quasi-nulle. En revanche, la compétition entre la pression de disjonction  $\Pi_d$  et la force de self-image  $f_{self}^I$  permet de vérifier de manière satisfaisante l'équilibre mécanique dans le cas d'un faible charge de surface (Fig. 4.19) : la courbe bleue représentative du membre de gauche de l'équation (4.131) est sensiblement uniforme entre les parois solides. Pour une charge du solide plus grande (Fig. 4.20), le résultat est moins probant. Dans ce cas, la concentration des contre-ions au voisinage des interfaces est élevée augmentant ainsi les effets de corrélations et les effets d'images. Le modèle HNC semble moins performant dans ce cas.

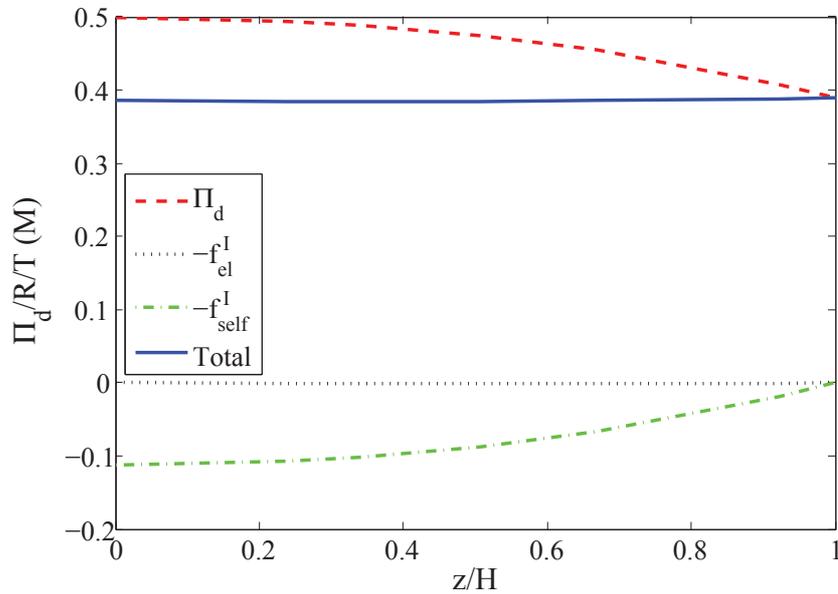


FIGURE 4.19 – Équilibre mécanique dans le cas de contre-ion monovalent,  $2H/d = 2$ ,  $\sigma = -0.01 \text{ C.m}^{-2}$ .

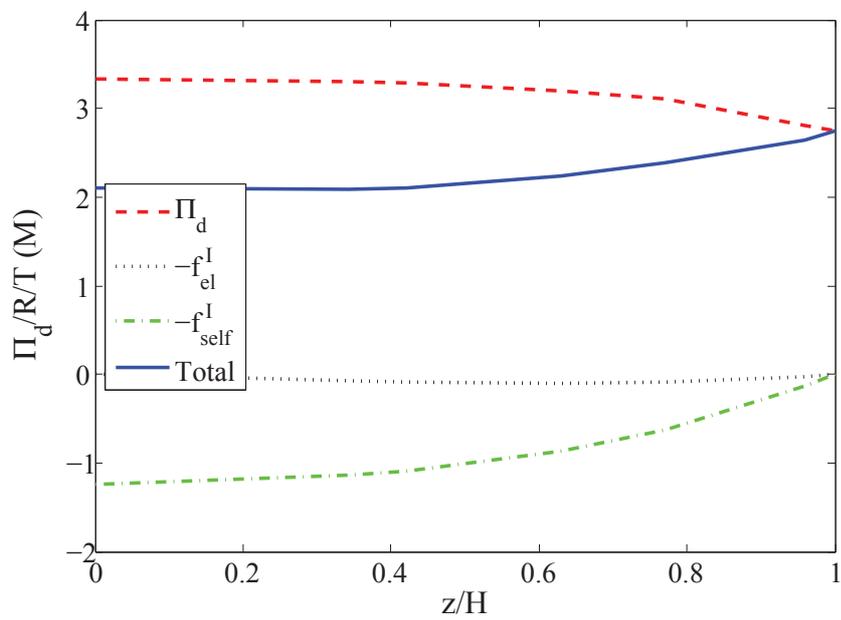


FIGURE 4.20 – Équilibre mécanique dans le cas de contre-ion monovalent,  $2H/d = 2$ ,  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ .

## Chapitre 5

# Modèle à trois échelles - Simulation d'une barrière

L'argile gonflante est vue comme un milieu à trois échelles séparées : nano (avec la coordonnée  $z$ ), micro (coordonnée  $y$ ) et macro-échelle (coordonnée  $x$ ) (figure 5.1). À l'échelle nanoscopique, le système est composé d'une phase solide et d'une phase fluide et leur comportement peut être obtenu précisément en utilisant les modèles à deux échelles (Chapitre 3). La méthode HNC présentée au chapitre 4 sera utilisée pour résoudre le problème à la nanoéchelle (dans le cas sans images). Du côté de la mécanique, comme dans le modèle à deux échelles du chapitre 3, la pression de disjonction est obtenue en utilisant la démarche proposée par Irving-Kirkwood [22]. À l'échelle microscopique, le milieu est constitué d'une phase "blocs" notée " $s$ " et d'une phase "fissures" notée " $f$ ". Dans les fissures, le fluide sera supposé en équilibre électrique local (l'électroneutralité est vérifiée localement) et les ions présents dans la phase fluide se déplacent par convection et diffusion. Le milieu sera supposé spatialement périodique à l'échelle microscopique et le problème sera résolu par homogénéisation périodique en utilisant une approche de type *double porosité*. Cette procédure nous permet d'obtenir les lois constitutives macroscopiques pour la pression de gonflement et le problème de transport à partir des propriétés microscopiques liées aux effets électro-chimio-mécaniques. Le retrait-gonflement des argiles sera expliqué clairement par le phénomène d'adsorption des ions par les agrégats argileux (blocs).

Du point de vue des applications, connaître le mouvement des substances polluantes dans les argiles expansibles est important pour prévenir la contamination des nappes phréatiques. Le modèle à double porosité est appliqué pour simuler numériquement le transport de trois constituants  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  dans les fissures de l'argile gonflante couplé au problème mécanique. Les résultats numériques illustrent l'importance des effets électro-chimio-mécaniques à la nanoéchelle sur les propriétés macroscopiques.

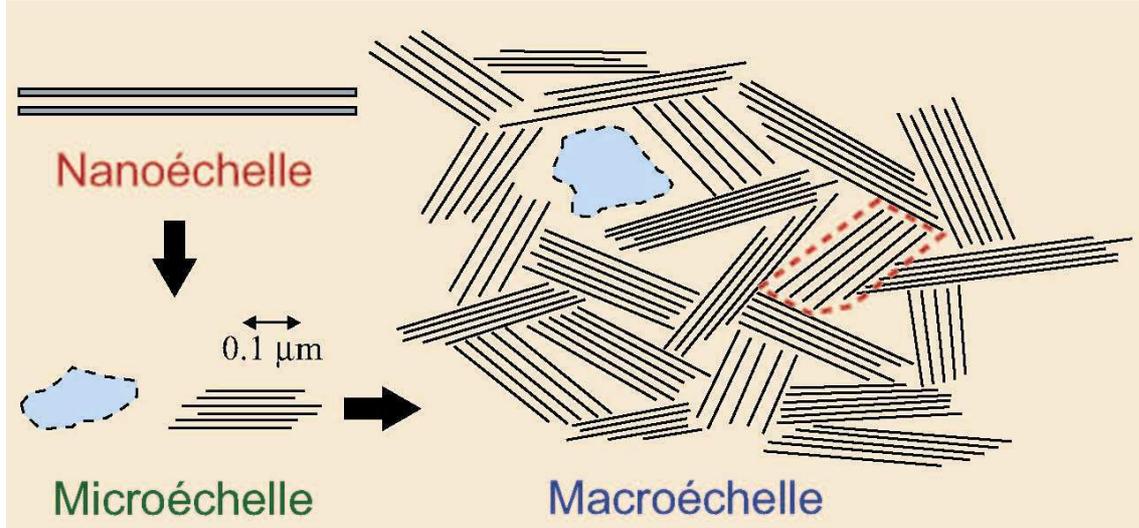


FIGURE 5.1 – Argile gonflante vue comme un milieu à trois échelles

## 5.1 Modèle microscopique

Cette section présente un modèle électro-chimio-hydro-mécanique microscopique couplant l'écoulement du fluide, la diffusion des ions et la déformation des agrégats argileux (blocs) en écrivant les équations de transport et de l'équilibre mécanique à l'échelle microscopique dans les blocs et dans les fissures. À cette échelle, les agrégats sont décrits comme un milieu poreux saturé déjà homogénéisé de porosité  $\phi$  composé à l'échelle nanoscopique de deux phases : les particules argileuses chargées supposées incompressibles et une solution d'électrolytes contenant l'eau et trois types d'ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ .

### 5.1.1 Équilibre mécanique

#### Équations pour les blocs

Le principe de Terzaghi modifié dans les blocs permet d'écrire le tenseur des contraintes totales sous la forme [43, 46]

$$\boldsymbol{\sigma}_t = -p_b \mathbf{I} + \mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) - \boldsymbol{\Pi}_d \quad \text{dans } \Omega_s \quad (5.1)$$

où  $p_b$  est la pression du bulk (fluide extérieur en équilibre thermodynamique avec les blocs),  $\mathbf{I}$  le tenseur d'identité,  $\boldsymbol{\sigma}_e = \mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u})$  le tenseur des contraintes de contact entre les particules argileuses où  $\mathbf{C}$  désigne le tenseur élastique (tenseur du quatrième ordre) des blocs,  $\mathbf{u}$  le vecteur déplacement et  $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u})$  le tenseur gradient symétrique du déplacement du solide,  $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) = 1/2(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)$ .

$\boldsymbol{\Pi}_d$  est la pression de disjonction évaluée à la nanoéchelle étudiée au chapitre 3. Dans la décomposition précédente du tenseur des contraintes totales des blocs, la pression de disjonction  $\boldsymbol{\Pi}_d$  représente les effets électro-chimiques au sein des blocs.

### Équations pour les fissures

Dans les fissures, le tenseur des contraintes totales est donné simplement par

$$\boldsymbol{\sigma}_f = -P_f \mathbf{I} \quad \text{dans } \Omega_f \quad (5.2)$$

où  $P_f$  désigne la pression du liquide dans les fissures.

### Équilibre mécanique

L'équilibre mécanique dans les blocs et les fissures impose la nullité de la divergence du tenseur des contraintes :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_t &= 0 & \text{dans } \Omega_s \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f &= 0 & \text{dans } \Omega_f \end{aligned} \quad (5.3)$$

### Conditions à l'interface

À l'interface blocs-fissures, la continuité des contraintes normales s'écrit :

$$\boldsymbol{\sigma}_t \mathbf{n}_{fs} = \boldsymbol{\sigma}_f \mathbf{n}_{fs} \quad (5.4)$$

où  $\mathbf{n}_{fs}$  est la normale à l'interface (orientée des fissures vers les blocs). Notons qu'à l'interface, on a

$$P_f = p_b \quad (5.5)$$

conduisant à  $-\boldsymbol{\sigma}_f \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = P_f = p_b$ .

## 5.1.2 Transport des ions

### Transport des ions dans les fissures

Les équations de transport pour les trois composantes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  vont être écrites dans les fissures. La concentration du constituant  $i$  dans les fissures est notée  $C_i^f$ . A la différence des blocs, dans les fissures l'électroneutralité est supposée vérifiée en chaque point :

$$C_{\text{Na}^+}^f + 2C_{\text{Ca}^{2+}}^f = C_{\text{Cl}^-}^f \quad (5.6)$$

Les équations de transport s'écrivent :

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i^f = 0 \quad \text{dans } \Omega_f \quad (5.7)$$

où  $\mathbf{J}_i^f$  désigne le vecteur densité de flux molaire total du constituant  $i$  dans les fissures ( $i \in \{\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-\}$ ) et  $t$  le temps.

Le vecteur densité de flux molaire du constituant  $i$  dans les fissures  $\mathbf{J}_i^f$  est la somme d'un terme de convection et d'un terme de diffusion donné par l'équation de Nernst-Planck

$$\mathbf{J}_i^f = C_i^f \mathbf{V}_f + \mathbf{J}_i^{fd} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{J}_i^{fd} = -D_i \left( \nabla C_i^f + \frac{Fz_i}{RT} C_i^f \nabla \psi \right) \quad (5.9)$$

où  $\mathbf{V}_f$  est la vitesse de mouvement du fluide,  $\psi$  le potentiel électrique,  $F$  la constante de Faraday,  $z_i$  la valence de l'ion  $i$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue et  $\mathcal{D}_i$  le coefficient de diffusion supposé constant de l'ion  $i$  (où  $i \in \{\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-\}$ ).

Le courant électrique dans les fissures est déterminé par

$$\mathbf{I}_f = F \sum z_i \mathbf{J}_i^{fd} \quad (5.10)$$

La condition d'électroneutralité (5.6) impose en sommant les équations de transport (5.7) multipliée par les valences  $z_i$  que

$$\nabla \cdot \mathbf{I}_f = 0 \quad (5.11)$$

### Conservation de la masse dans les blocs

Dans les blocs, le transport des ions s'écrit :

$$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = 0 \quad \text{dans } \Omega_s \quad (5.12)$$

où  $\phi$  désigne la porosité du bloc,  $\mathbf{j}_i$  le vecteur densité de flux molaire total du constituant  $i$  dans les blocs ( $i \in \{\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-\}$ ) et  $t$  le temps.  $C_i = \langle c_i \rangle_z^l$  désigne la concentration molaire moyenne du constituant  $i$  de la phase liquide dans les blocs à la nanoéchelle où  $c_i$  est la concentration locale du constituant  $i$ .  $C_i$  peut être relié à la concentration du bulk  $c_i^b$  (le bulk est la solution électrolytique en équilibre thermodynamique où l'électroneutralité est vérifiée localement) par un coefficient de partage  $G_i$

$$C_i = G_i c_i^b \quad (5.13)$$

La concentration du bulk équivalent  $c_i^b$  est introduite car c'est la concentration qui varie lentement à l'intérieur des blocs au contraire de la concentration locale  $c_i$  dans la phase fluide des blocs qui varie rapidement à l'échelle des pores [41, 42, 43]. Le coefficient  $G_i$  est le facteur par lequel il faut multiplier la concentration du bulk équivalent  $c_i^b$  pour obtenir la concentration moyenne dans les pores du bloc. Les  $G_i$  sont calculés à la nanoéchelle en appliquant soit un modèle continu de type Poisson-Boltzmann soit une des méthodes plus précises issues de la mécanique statistique (DFT, HNC, ...).

Le transport dans les blocs est causé par la convection et la diffusion. Si  $\mathbf{v}_D$  est la vitesse de Darcy de la solution d'électrolytes relativement à la vitesse de déplacement  $\partial \mathbf{u} / \partial t$  de la phase solide et  $\mathbf{j}_i^d$  est la densité de flux de diffusion du composant  $i$  dans le bloc, le vecteur densité de flux molaire se décompose en trois termes différents [46]

$$\mathbf{j}_i = c_i^b \mathbf{v}_D + \phi G_i c_i^b \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{j}_i^d \quad (5.14)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (5.14) est le terme de convection relativement à la vitesse de Darcy dans le bloc; le deuxième terme désigne le mouvement du solide et le dernier terme représente la diffusion.

La vitesse de Darcy  $\mathbf{v}_D$  doit satisfaire la conservation de la masse de la phase liquide supposée incompressible

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_D + \nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = 0 \quad (5.15)$$

Les équations de transport dans les blocs deviennent

$$\frac{\partial (\phi G_i c_i^b)}{\partial t} + \nabla \cdot \left( c_i^b \mathbf{v}_D + \phi G_i c_i^b \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{j}_i^d \right) = 0 \quad \text{dans } \Omega_s \quad (5.16)$$

On introduit le courant électrique dans les blocs

$$\mathbf{I}_e = F \sum z_i \mathbf{j}_i^d \quad \text{dans } \Omega_s \quad (5.17)$$

En faisant la somme des équations de transport (5.12) préalablement multipliées par les valences  $z_i$ , on obtient

$$\frac{\partial [\phi \sum (z_i C_i)]}{\partial t} + \frac{1}{F} \nabla \cdot \mathbf{I}_e + \nabla \cdot \left[ \mathbf{v}_D \sum (z_i c_i^b) \right] + \nabla \cdot \left[ \phi \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \sum (z_i C_i) \right] = 0 \quad (5.18)$$

Montrons enfin que la divergence du courant électrique est nulle. L'électroneutralité globale du système solide plus fluide permet d'écrire

$$(1 - \phi) c_s + F \phi \sum (z_i C_i) = 0 \quad (5.19)$$

où  $c_s$  désigne la charge de la phase solide par unité de volume du solide ( $c_s = 1/|V_s| \int_{\Gamma_{fs}} \sigma d\Gamma$  où  $V_s$  est le volume de phase solide et  $\Gamma_{fs}$  la surface des interfaces fluide-solide où sont supposées localisées les charges électriques avec une densité surfacique  $\sigma$ ). La phase solide des blocs étant incompressible,  $c_s$  est constant.

La conservation de la masse de la phase solide est donnée par

$$\frac{\partial}{\partial t} (1 - \phi) + \nabla \cdot \left[ (1 - \phi) \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right] = 0 \quad (5.20)$$

En utilisant (5.19) et (5.20) avec  $c_s$  constant, on déduit facilement que

$$\frac{\partial [\phi \sum (z_i C_i)]}{\partial t} + \nabla \cdot \left[ \phi \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \sum (z_i C_i) \right] = 0 \quad (5.21)$$

La troisième terme de l'équation (5.18) est aussi nul du fait de l'électroneutralité du bulk. La divergence du courant électrique dans les blocs est donc nulle, soit

$$\nabla \cdot \mathbf{I}_e = 0 \quad (5.22)$$

Une démonstration plus précise de la relation (5.22) dans le contexte de l'homogénéisation du problème nanoscopique est fournie dans la référence [46].

### Interface blocs/fissures

A l'interface fissures-blocs  $\Gamma_{fs}$ , il faut écrire à la fois la continuité des concentrations de bulk équivalent et des densités de flux molaire normales. Comme dans les fissures, la concentration  $C_i^f$  est la concentration du bulk, il vient

$$c_i^b = C_i^f \quad (5.23)$$

$$\left( \mathbf{j}_i - \phi G_i c_i^b \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{n}_{fs} = \left( \mathbf{J}_i^f - C_i^f \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{n}_{fs} \quad (5.24)$$

où  $\mathbf{n}_{fs}$  est la normale à l'interface orientée des fissures vers les blocs. En désignant par  $\mathbf{V}_{fs} = \mathbf{V}_f - \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}$  la vitesse du liquide dans les fissures par rapport au mouvement du solide, la continuité de la densité normale de flux de liquide sur  $\Gamma_{fs}$  s'écrit

$$\mathbf{v}_D \cdot \mathbf{n}_{fs} = \mathbf{V}_{fs} \cdot \mathbf{n}_{fs} \quad (5.25)$$

Compte tenu des relations de définition des densités de flux totaux (5.8) et (5.14), de la continuité à l'interface des concentrations (5.23) et de la densité de flux normale de la phase liquide (5.25), la relation (5.24) peut être simplifiée pour exprimer simplement la continuité des densités normales de flux diffusif

$$\mathbf{j}_i^d \cdot \mathbf{n}_{fs} = \mathbf{J}_i^{fd} \cdot \mathbf{n}_{fs} \quad (5.26)$$

La continuité des densités normales de flux diffusif conduit à la continuité du courant électrique

$$\mathbf{I}_e \cdot \mathbf{n}_{fs} = \mathbf{I}_f \cdot \mathbf{n}_{fs} \quad (5.27)$$

## 5.2 Homogénéisation

Pour passer de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique en suivant le schéma classique proposé par [3, 49], nous supposons que le milieu est une structure spatialement périodique constituée de blocs et de fissures. Deux échelles de longueur sont introduites : une échelle microscopique  $\ell$  caractéristique de la taille des blocs ou des fissures et une échelle macroscopique  $L$  correspondant à la taille du milieu à l'échelle macroscopique. Le rapport de ces deux échelles de longueur  $\varepsilon \equiv \ell/L$  est un petit paramètre (voir Fig. 5.2). Deux systèmes de coordonnées,  $\mathbf{x}$  à l'échelle macroscopique et  $\mathbf{y}$  à l'échelle microscopique, sont introduits pour repérer la position spatiale d'un point. En invoquant un principe de séparation des échelles, ces deux systèmes de coordonnées sont indépendants. Le problème est alors de rechercher le comportement asymptotique de la solution quand  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

Le domaine spatialement périodique est composé de cellules-unités de forme parallépipédique,  $Y^\varepsilon$ , congruentes à une cellule standard  $Y$ , formée par l'union des domaines  $Y_f$  et  $Y_s$  occupés respectivement par les fissures et les blocs. La frontière d'une phase dans la cellule-unité est composée des interfaces fissures-blocs  $\partial Y_{fs}$  et des surfaces d'entrée-sortie de la cellule  $\partial Y_{fe}$  pour les fissures et  $\partial Y_{se}$  pour les blocs où seront appliquées des conditions de périodicité aux points se correspondant par périodicité spatiale.

Les équations microscopiques sont mises sous forme adimensionnelle. En choisissant l'échelle de longueur macroscopique  $L$  pour normaliser les échelles de longueur, il vient

$$\nabla = \nabla_x + \frac{1}{\varepsilon} \nabla_y \quad (5.28)$$

où le paramètre  $\varepsilon$  n'a qu'une signification formelle pour indiquer l'ordre de grandeur des différents termes.

Chaque fonction  $\nu^\varepsilon$  va être développée formellement en série de Taylor en fonction du petit paramètre  $\varepsilon$  :

$$\nu^\varepsilon = \nu^0 + \varepsilon \nu^1 + \varepsilon^2 \nu^2 + \dots \quad (5.29)$$

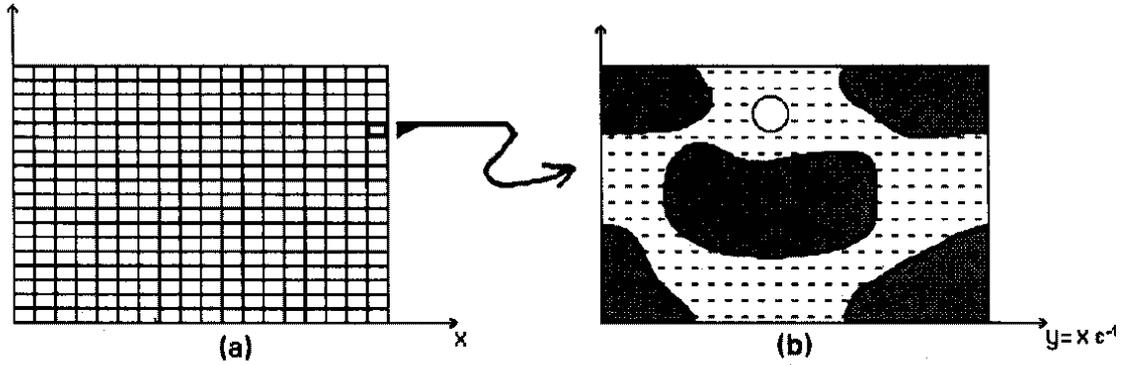


FIGURE 5.2 – Homogénéisation périodique : (a) Échelle macroscopique. (b) Échelle microscopique : période spatiale  $Y$ .

### 5.2.1 Homogénéisation pour le problème mécanique

En utilisant les équations (5.1) et (5.3), les différents ordres de perturbation pour les blocs sont dans  $Y_s$

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\varepsilon^{-2}) &: \nabla_y \cdot (\mathbf{C} \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^0)) = 0 \\ \mathcal{O}(\varepsilon^{-1}) &: \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_t^0 = 0 \\ \mathcal{O}(\varepsilon^0) &: \nabla_x \cdot \boldsymbol{\sigma}_t^0 + \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_t^1 = 0 \\ &\quad \boldsymbol{\sigma}_t^0 = -p_b^0 \mathbf{I} + \boldsymbol{\sigma}_e^0 - \Pi_d^0 \\ &\quad \boldsymbol{\sigma}_e^0 = \mathbf{C} [\mathcal{E}_x(\mathbf{u}^0) + \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^1)] \end{aligned} \quad (5.30)$$

Dans les fissures  $Y_f$ , on obtient

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\varepsilon^{-1}) &: \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^0 = -\nabla_y P_f^0 = 0 \\ \mathcal{O}(\varepsilon^0) &: \nabla_x \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^0 + \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^1 = 0 \\ &\quad \boldsymbol{\sigma}_f^0 = -P_f^0 \mathbf{I} \end{aligned} \quad (5.31)$$

Les conditions limites à l'interface blocs-fissures  $\partial Y_{fs}$  s'écrivent

$$\begin{aligned} \mathbf{C} \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^0) \mathbf{n} &= 0 \\ (\boldsymbol{\sigma}_e^0 - \boldsymbol{\Pi}_d^0) \mathbf{n} &= 0 \\ (\boldsymbol{\sigma}_t^1 - \boldsymbol{\sigma}_f^1) \mathbf{n} &= 0 \\ p_b^0 &= P_f^0 \end{aligned} \quad (5.32)$$

À partir des équations (5.30a) et (5.32a) pour le déplacement  $\mathbf{u}^0$  et à partir de l'équation (5.31a) pour la pression des fissures  $P_f^0$ , on déduit que  $\mathbf{u}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \mathbf{u}^0(\mathbf{x}, t)$  et  $P_f^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = P_f^0(\mathbf{x}, t)$  sont des variables lentes macroscopiques (ne variant spatialement qu'avec  $\mathbf{x}$ ).

En moyennant les équations (5.30c) et (5.31b) sur une cellule-unité  $Y$  et en utilisant la condition limite (5.32c) avec les lois constitutives (5.30d) et (5.31c), l'équilibre mécanique de la cellule-unité s'écrit

$$\begin{aligned} \nabla_x \cdot \langle \boldsymbol{\sigma}_t^0 \rangle_y &= \nabla_x \cdot \langle \boldsymbol{\sigma}_e^0 \rangle_y - \nabla_x \cdot \langle p_b^0 \rangle_y - \nabla_x \cdot \langle \boldsymbol{\Pi}_d^0 \rangle_y \\ &= -\nabla_y \cdot \langle \boldsymbol{\sigma}_t^1 \rangle_y = -\frac{1}{|Y|} \int_{Y_s} \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_t^1 dY \\ &= -\frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} \boldsymbol{\sigma}_t^1 \mathbf{n}_{sf} d\Gamma = \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} \boldsymbol{\sigma}_f^1 \mathbf{n}_{fs} d\Gamma \\ &= \frac{1}{|Y|} \int_{Y_f} \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^1 dY \\ &= \frac{1}{|Y|} \int_{Y_f} \nabla_x P_f^0 dY \\ &= \langle \nabla_x P_f^0 \rangle_y = \nabla_x (n_f P_f^0) \end{aligned} \quad (5.33)$$

où  $n_f = |Y_f|/|Y|$  est la fraction volumique de la phase fluide.

En définissant le tenseur des contraintes totales à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$

$$\boldsymbol{\sigma}_T^0 = \mathbf{C} \mathcal{E}_x(\mathbf{u}^0) + \mathbf{C} \langle \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^1) \rangle_y - \langle \boldsymbol{\Pi}_d^0 \rangle_y - \left( \langle p_b^0 \rangle_y + n_f P_f^0 \right) \mathbf{I} \quad (5.34)$$

À partir de (5.33), l'équation d'équilibre mécanique moyenne est donnée par

$$\nabla_x \cdot \boldsymbol{\sigma}_T^0 = \nabla_x \cdot \left[ \langle \boldsymbol{\sigma}_e^0 \rangle_y - \langle \boldsymbol{\Pi}_d^0 \rangle_y - \left( \langle p_b^0 \rangle_y + n_f P_f^0 \right) \mathbf{I} \right] = 0 \quad (5.35)$$

Le problème en  $\mathbf{u}^1$ , en utilisant les équations dans les blocs (5.30b), (5.30d) et la condition limite (5.32b), est donné par

$$\begin{aligned} \nabla_y \cdot (\mathbf{C} \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^1)) - \nabla_y p_b^0 - \nabla_y \cdot \boldsymbol{\Pi}_d^0 &= 0 & \text{dans } Y_s \\ \mathbf{C} [\mathcal{E}_x(\mathbf{u}^0) + \mathcal{E}_y(\mathbf{u}^1)] \mathbf{n}_{fs} &= \boldsymbol{\Pi}_d^0 \mathbf{n}_{fs} & \text{sur } \partial Y_{fs} \end{aligned} \quad (5.36)$$

Pour résoudre le problème (5.36) couplant linéairement les effets mécaniques et électrochimiques, le champ de déplacement  $\mathbf{u}^1$  va être décomposé en la somme d'une composante purement expansive  $\mathbf{u}_\pi^1$  représentant la transmission de la pression de gonflement  $\boldsymbol{\Pi}_d^0$  entre les blocs adjacents et une composante poroélastique  $\mathbf{u}_{pe}^1 = \mathbf{u}^1 - \mathbf{u}_\pi^1$  :

$$\begin{aligned} \nabla_y \cdot [\mathbf{C} \mathcal{E}_y(\mathbf{u}_\pi^1)] - \nabla_y \cdot \boldsymbol{\Pi}_d^0 &= 0 & \text{dans } Y_s \\ [\mathbf{C} \mathcal{E}_y(\mathbf{u}_\pi^1) - \boldsymbol{\Pi}_d^0] \mathbf{n}_{fs} &= 0 & \text{sur } \partial Y_{fs} \end{aligned} \quad (5.37)$$

et

$$\begin{aligned} \nabla_y \cdot [\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_{pe}^1)] - \nabla_y p_b^0 &= 0 \quad \text{dans } Y_s \\ \mathbf{C} [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^0) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_{pe}^1)] \mathbf{n}_{fs} &= 0 \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \end{aligned} \quad (5.38)$$

Le dernier problème peut à son tour être décomposé en deux problèmes  $\mathbf{u}_{pe}^1 = \mathbf{u}_p^1 + \mathbf{u}_e^1$ . En posant  $P^0 = p_b^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) - P_f^0(\mathbf{x}, t)$  désignant la différence entre la pression du bulk et la pression de la phase fluide à la fissure, ( $P^0 = 0$  sur  $\partial Y_{fs}$  à partir de (5.32(d)), le problème en  $\mathbf{u}_p^1$  relatif à la non-uniformité de la pression du bulk dans les blocs s'écrit

$$\begin{aligned} \nabla_y \cdot [\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_p^1)] - \nabla_y P^0 &= 0 \quad \text{dans } Y_s \\ \mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_p^1) \mathbf{n}_{fs} &= 0 \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \end{aligned} \quad (5.39)$$

et  $\mathbf{u}_e^1$  est le problème canonique pour définir le tenseur élastique du milieu formé des blocs de tenseur élastique  $\mathbf{C}$  et des fissures vides (milieu drainé)

$$\begin{aligned} \nabla_y \cdot [\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_e^1)] &= 0 \quad \text{dans } Y_s \\ \mathbf{C} [\boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^0) + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_e^1)] \mathbf{n}_{fs} &= 0 \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \end{aligned} \quad (5.40)$$

La solution du problème (5.40) en  $\mathbf{u}_e^1$  est classique. Elle est donnée à un terme additif près constant  $\widehat{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)$  par

$$\mathbf{u}_e^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \boldsymbol{\xi}(y) : \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^0(\mathbf{x}, t)) + \widehat{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) \quad (5.41)$$

où le tenseur du troisième ordre  $\boldsymbol{\xi}$  doit satisfaire à

$$\begin{aligned} \nabla_y \cdot [\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi})] &= 0 \quad \text{dans } Y_s \\ \mathbf{C} (\boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi}) + \mathbf{I} \otimes \mathbf{I}) \mathbf{n}_{fs} &= 0 \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \end{aligned} \quad (5.42)$$

Le problème (5.37) en  $\mathbf{u}_\pi^1$  est donné par :

$$\nabla_y \cdot [\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_\pi^1)] = \nabla_y \cdot \boldsymbol{\Pi}_d^0 \quad \text{dans } Y_s \quad (5.43)$$

$$[\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_\pi^1)] \mathbf{n}_{fs} = \boldsymbol{\Pi}_d^0 \mathbf{n}_{fs} \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \quad (5.44)$$

Le tenseur des contraintes totales macroscopique est réécrit comme

$$\boldsymbol{\sigma}_T^0 = - (P_f^0 + \langle P^0 \rangle) \mathbf{I} + \mathbf{C}_{eff} \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^0) + \langle \mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_p^1) \rangle - \boldsymbol{\Pi}_{eff}^0 \quad (5.45)$$

où le module élastique effectif est donné par  $\mathbf{C}_{eff} = \langle \mathbf{C} [\mathbf{I} \otimes \mathbf{I} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi})] \rangle$ , la contrainte de gonflement effective par  $\boldsymbol{\Pi}_{eff}^0 = \langle \boldsymbol{\Pi}_d^0 - \mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_\pi^1) \rangle$  et  $\mathbf{u}_p^1$  est solution du problème (5.39).

L'équation précédente (5.45) est la décomposition modifiée de Terzaghi à la macro-échelle. Dans le cas où les blocs sont supposés en équilibre local  $p_b^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) \equiv P_f^0(\mathbf{x}, t)$ ,  $P^0 \equiv 0$  et  $\mathbf{u}_p^1 \equiv 0$ . L'équation (5.45) s'écrit alors :

$$\boldsymbol{\sigma}_T^0 = -P_f^0 \mathbf{I} + \mathbf{C}_{eff} \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^0) - \boldsymbol{\Pi}_{eff}^0 \quad (5.46)$$

## 5.2.2 Homogénéisation pour le problème de transport

### Blocs

#### \* *Transport des ions*

L'approche *double porosité* consiste à ce que, du fait de la très faible taille des pores à l'échelle nanoscopique, les propriétés de transport, c'est-à-dire les coefficients de diffusion des ions et la perméabilité dans les blocs sont supposés *a priori*  $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$  fois plus petits que dans les fissures. Le premier ordre non nul pour les composantes de la densité de flux molaire sont les termes  $\mathcal{O}(\varepsilon)$  et donc  $\mathbf{v}_D^1$  et  $\mathbf{j}_i^1$ . Les équations dans les blocs (5.12) s'écrivent donc à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} \phi G_i c_i \right)^0 + \nabla_x \cdot \mathbf{j}_i^0 + \nabla_y \cdot \mathbf{j}_i^1 = 0 \quad (5.47)$$

où

$$\mathbf{j}_i^0 = \phi^0 G_i^0 c_i^{b0} \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t} \quad (5.48)$$

$$\mathbf{j}_i^1 = c_i^{b0} \mathbf{v}_D^1 + \left( \phi G_i c_i^b \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right)^1 + \mathbf{j}_i^{d1} \quad (5.49)$$

Le courant électrique à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  est nul (puisque  $\mathbf{j}_i^{d0} \equiv 0$ ). La conservation de la charge s'écrit donc

$$\nabla_y \cdot \mathbf{I}_e^1 = 0 \quad (5.50)$$

Deux moyennes peuvent être définies sur la cellule-unité pour une grandeur définie dans la partie  $\alpha$  ( $\alpha = \{f, s\}$ ) :

$$\langle \cdot \rangle^\alpha \equiv \frac{1}{|Y_\alpha|} \int_{Y_\alpha} \cdot \, dY_\alpha \quad (5.51)$$

$$\langle \cdot \rangle \equiv \frac{1}{|Y|} \int_{Y_\alpha} \cdot \, dY_\alpha = \frac{|Y_\alpha|}{|Y|} \langle \cdot \rangle^\alpha = n_\alpha \langle \cdot \rangle^\alpha \quad (5.52)$$

où  $n_\alpha = |Y_\alpha|/|Y|$  est la fraction volumique de la phase  $\alpha$ .

La moyenne à l'échelle  $\mathbf{y}$  pour une grandeur vectorielle  $\mathbf{j}_\alpha$  définie dans la phase  $\alpha$  est donnée en appliquant le théorème de la divergence par

$$\langle \nabla_x \cdot \mathbf{j}_\alpha^0 + \nabla_y \cdot \mathbf{j}_\alpha^1 \rangle_y \equiv \nabla_x \cdot \langle \mathbf{j}_\alpha^0 \rangle_y + \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} \mathbf{j}_\alpha^1 \cdot \mathbf{n} \, d\Gamma \quad (5.53)$$

Pour la dérivée en temps, les interfaces blocs-fissures se déplaçant à la vitesse  $\mathbf{w}$ , l'application classique du théorème du transport conduit à

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{Y_\alpha(t)} \psi_\alpha \, dV \right) = \int_{Y_\alpha} \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} \, dV + \int_{\partial Y_\alpha} \psi_\alpha \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_\alpha \, d\Gamma \quad (5.54)$$

A l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ , la cellule-unité  $Y$  subit une simple translation  $\mathbf{u}^0(\mathbf{x}, t)$  et son volume  $|Y|$  reste constant. En utilisant la périodicité sur les entrées-sorties  $\partial Y_{\alpha\varepsilon}$  de la cellule-unité, il vient :

$$\left\langle \left( \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} \right)^0 \right\rangle = \frac{\partial \langle \psi_\alpha^0 \rangle}{\partial t} - \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} (\psi_\alpha \mathbf{w})^1 \cdot \mathbf{n}_\alpha \, d\Gamma \quad (5.55)$$

en notant le décalage d'un ordre de grandeur dans l'intégrale du dernier terme dû au fait que  $|Y|/(|\partial Y_{fs}|L) \simeq \mathcal{O}(\varepsilon)$ .

En combinant les relations (5.53) et (5.55), la moyenne de l'équation de conservation

$$\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_\alpha = 0 \quad (5.56)$$

s'écrit

$$\begin{aligned} \left\langle \left( \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} \right)^0 + \nabla_x \cdot \mathbf{j}_\alpha^0 + \nabla_y \cdot \mathbf{j}_\alpha^1 \right\rangle_y &= \frac{\partial \langle \psi_\alpha^0 \rangle_y}{\partial t} + \nabla_x \cdot \langle \mathbf{j}_\alpha^0 \rangle_y \\ &+ \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} [\mathbf{j}_\alpha^1 - (\psi_\alpha \mathbf{w})^1] \cdot \mathbf{n}_\alpha \, d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (5.57)$$

Soit avec  $\alpha = s$ ,  $\psi_\alpha = \phi G_i c_i^b$ ,  $\mathbf{j}_\alpha = \mathbf{j}_i$  avec  $\mathbf{j}_i^1$  donné par (5.49) et  $\mathbf{w} = \partial \mathbf{u} / \partial t$ , la moyenne sur la cellule-unité  $Y$  de l'équation de transport (5.47) est donnée par

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ (1 - n_f^0) \langle \phi^0 G_i^0 c_i^{b0} \rangle^s \right] + \nabla_x \cdot \langle \mathbf{j}_i^0 \rangle_y \\ + \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} \left( c_i^{b0} \mathbf{v}_D^1 + \mathbf{j}_i^{d1} \right) \cdot \mathbf{n}_{sf} \, d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (5.58)$$

avec  $\langle \mathbf{j}_i^0 \rangle_y = \langle \phi^0 G_i^0 c_i^{b0} \rangle_y \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t}$

#### \* *Bilan de masse pour la phase fluide des blocs*

La conservation de la masse pour la phase fluide des blocs a été obtenue par Murad et Moyne [46]. Nous rappelons ici l'équation qui donne l'évolution temporelle de  $n_f^0$

$$\frac{\partial n_f^0}{\partial t} = (1 - n_f^0) \nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t} - \left\langle \frac{1}{1 - \phi^0} \frac{\partial \phi^0}{\partial t} \right\rangle \quad (5.59)$$

### Fissures

#### \* *Equations à l'ordre $\mathcal{O}(\varepsilon^{-2})$*

A l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^{-2})$ , le membre temporel des équations (5.7) et le terme de vitesse vont disparaître en ayant considéré que le nombre de Péclet dans les fissures  $Pe_f =$

$(V_f)_{ref} L/\mathcal{D}_i = \mathcal{O}(1)$ . On obtient alors les trois équations pour  $i \in \{\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-\}$  où  $z_i$  est la valence de l'ion  $i$  ( $z_{\text{Na}^+} = 1$ ,  $z_{\text{Ca}^{2+}} = 2$ ,  $z_{\text{Cl}^-} = -1$ ) :

$$\nabla_{\mathbf{y}} \cdot \left[ \mathcal{D}_i \left( \nabla_{\mathbf{y}} C_i^{f0} + z_i C_i^{f0} \nabla_{\mathbf{y}} \bar{\psi}^0 \right) \right] = 0 \quad (5.60)$$

où l'on a noté  $\bar{\psi} = F \psi / (RT)$ .

Les densités de flux molaire dans les blocs étant nulles à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ , les conditions aux interfaces, dont on notera qu'elles sont à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ , s'écrivent :

$$\mathcal{D}_i \left( \nabla_{\mathbf{y}} C_i^{f0} + z_i C_i^{f0} \nabla_{\mathbf{y}} \bar{\psi}^0 \right) \cdot \mathbf{n}_{fs} = 0 \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \quad (5.61)$$

Sur  $\partial Y_{fe}$  sont appliquées des conditions de périodicité : égalité des concentrations et des densités de flux molaire normales.

Avec l'électroneutralité vérifiée localement à tous les ordres et avec les coefficients de diffusion  $\mathcal{D}_i$  constants, en faisant la somme des équations (5.60) et (5.61) préalablement divisées par  $\mathcal{D}_i$ , il est immédiat de vérifier que la solution à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  pour  $C_i^{f0}$  et  $\psi^0$  est donnée par :

$$C_i^{f0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = C_i^{f0}(\mathbf{x}, t) \quad \text{pour } i \in \{\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-\} \quad (5.62)$$

$$\psi^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \psi^0(\mathbf{x}, t) \quad (5.63)$$

On voit que les variables  $C_i^{f0}$  et  $\psi^0$  sont des variables macroscopiques qui ne dépendent que de  $\mathbf{x}$ . Ce sont des variables lentes.

\* **Equations à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$**

A l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^{-1})$ , les équations s'écrivent :

$$\nabla_{\mathbf{y}} \cdot \left[ \mathcal{D}_i \left( \nabla_{\mathbf{y}} C_i^{f1} + z_i C_i^{f0} \nabla_{\mathbf{y}} \bar{\psi}^1 \right) \right] = 0 \quad i \in \{\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-\} \quad (5.64)$$

Sur l'interface  $\partial Y_{fs}$ , en l'absence de charge de surface et les densités de flux molaires et de phase liquide dans les blocs étant nulles à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$ , les conditions aux interfaces s'écrivent :

$$-\mathcal{D}_i \left[ \left( \nabla_{\mathbf{y}} C_i^{f1} + \nabla_{\mathbf{x}} C_i^{f0} \right) + z_i C_i^{f0} \left( \nabla_{\mathbf{y}} \bar{\psi}^1 + \nabla_{\mathbf{x}} \bar{\psi}^0 \right) \right] \cdot \mathbf{n}_{fs} = 0 \quad \text{sur } \partial Y_{fs} \quad (5.65)$$

et sur les entrées-sorties de la cellule  $\partial Y_{fe}$ ,  $\bar{\psi}^1$  et  $C_i^{f1}$  vérifient des conditions de périodicité.

Grâce à la condition d'électroneutralité écrite aux ordres  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  et  $\mathcal{O}(\varepsilon^1)$ , en supposant les coefficients de diffusion  $\mathcal{D}_i$  constants, en commençant par faire la somme des équations (5.64) préalablement divisées par  $\mathcal{D}_i$ , on obtient pour le potentiel électrique :

$$\begin{cases} \nabla_{\mathbf{y}}^2 \bar{\psi}^1 & = 0 & \text{dans } Y_f \\ (\nabla_{\mathbf{y}} \bar{\psi}^1 + \nabla_{\mathbf{x}} \bar{\psi}^0) \cdot \mathbf{n}_{fs} & = 0 & \text{sur } \partial Y_{fs} \\ + \text{périodicité pour } \bar{\psi}^1 & & \text{sur } \partial Y_{fe} \end{cases} \quad (5.66)$$

et pour les concentrations molaires :

$$\begin{cases} \nabla_y^2 C_i^{f1} & = 0 \text{ dans } Y_f \\ \mathcal{D}_i \left( \nabla_y C_i^{f1} + \nabla_x C_i^{f0} \right) \cdot \mathbf{n}_{fs} & = 0 \text{ sur } \partial Y_{fs} \\ + \text{périodicité pour } C_i^{f1} & \text{sur } \partial Y_{fe} \end{cases} \quad (5.67)$$

Les problèmes respectivement en  $\bar{\psi}^1$  et  $C_i^{f1}$  admettent respectivement des termes sources en  $\nabla_x \bar{\psi}^0$  et  $\nabla_x C_i^{f0}$ . Du fait de la linéarité du problème, la solution des problèmes en  $\bar{\psi}^1$  et  $C_i^{f1}$  est cherchée comme dépendant linéairement respectivement des vecteurs  $\nabla_x \bar{\psi}_i^0$  et  $\nabla_x C_i^{f0}$  :

$$\bar{\psi}^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \mathbf{f}(\mathbf{y}) \cdot \nabla_x \bar{\psi}^0 + \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \quad (5.68)$$

$$C_i^{f1}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \mathbf{f}(\mathbf{y}) \cdot \nabla_x C_i^{f0} + \hat{C}_f(\mathbf{x}, t) \quad (5.69)$$

où  $\mathbf{f}(\mathbf{y})$  est un vecteur dépendant de la position dans la cellule. Les solutions des problèmes de cellule pour  $\bar{\psi}^1$  et  $C_i^{f1}$  sont connues à une constante près  $\hat{\psi}(\mathbf{x}, t)$  et  $\hat{C}_i(\mathbf{x}, t)$  qui dépendent de  $\mathbf{x}$  et  $t$ .

$\mathbf{f}$  doit satisfaire au problème suivant :

$$\begin{cases} \Delta_{yy} \mathbf{f} & = 0 \text{ dans } Y_f \\ \mathbf{n}_{fs} \cdot (\nabla_y \mathbf{f} + \mathbf{I}) & = 0 \text{ sur } \partial Y_{fs} \\ + \text{périodicité} & \text{sur } \partial Y_{fe} \end{cases} \quad (5.70)$$

Le problème en  $\mathbf{f}$  est le problème classique de fermeture permettant d'introduire la tortuosité pour un transfert diffusif au sein de la phase fissures "f" avec des interfaces fissures/blocs imperméables.

\* **Equations à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$**

Les équations à l'ordre 0( $\varepsilon^0$ ) s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i^{f0}}{\partial t} + \nabla_x \cdot \left( C_i^{f0} \mathbf{V}_f^0 + \mathbf{J}_i^{fd0} \right) + \nabla_y \cdot \mathbf{J}_i^{f1} = 0 \\ \mathbf{J}_i^{fd0} = -\mathcal{D}_i \left[ \left( \nabla_x C_i^{f0} + \nabla_y C_i^{f1} \right) + z_i C_i^{f0} \left( \nabla_x \bar{\psi}^0 + \nabla_y \bar{\psi}^1 \right) \right] \end{cases} \quad (5.71)$$

Comme  $C_i^{f0}$  est une variable lente ne dépendant que de  $\mathbf{x}$ , en faisant la moyenne de l'équation (5.71) sur la cellule-unité et en exprimant  $\bar{\psi}^1$  et  $C_i^{f1}$  à l'aide des relations (5.68) et (5.69), il vient :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} \left( n_f^0 C_i^{f0} \right) + \nabla_x \cdot \left( C_i^{f0} \langle \mathbf{V}_f^0 \rangle_y + \langle \mathbf{J}_i^{fd0} \rangle_y \right) \\ \quad + \frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs} + \partial Y_{fe}} \left( C_i^{f0} \mathbf{V}_{fs}^1 + \mathbf{J}_i^{fd1} \right) \cdot \mathbf{n}_{fs} d\Gamma = 0 \\ \mathbf{J}_i^{FD0} = \langle \mathbf{J}_i^{fd0} \rangle_y = -n_f^0 \mathcal{D}_i \left( \mathbf{I} + \langle \nabla_y \mathbf{f} \rangle^f \right) \left( \nabla_x C_i^{f0} + z_i C_i^{f0} \nabla_x \bar{\psi}^0 \right) \end{cases} \quad (5.72)$$

En utilisant les conditions de périodicité pour  $\mathbf{J}_i^{f1}$  sur  $\partial Y_{fe}$ , les conditions de passage (5.24), (5.25) et (5.26) sur  $\partial Y_{fs}$  et la relation (5.58), l'équation (5.72) devient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ n_f^0 C_i^{f0} + (1 - n_f^0) \langle \phi^0 G_i^0 c_i^{b0} \rangle^s \right] + \nabla_x \cdot \left[ C_i^{f0} \langle \mathbf{V}_f^0 \rangle_y + \langle \mathbf{j}_i^0 \rangle_y \right] = \\ \nabla_x \cdot \left[ n_f^0 \mathcal{D}_i (\mathbf{I} + \langle \nabla_y \mathbf{f} \rangle^f) \left( \nabla_x C_i^{f0} + z_i C_i^{f0} \nabla_x \bar{\psi}^0 \right) \right] \end{aligned} \quad (5.73)$$

L'équation (5.73) a la forme d'une équation de transport classique dans le fluide au niveau macroscopique en posant que  $\mathbf{D}_i = n_f^0 \mathcal{D}_i (\mathbf{I} + \langle \nabla_y \mathbf{f} \rangle^f)$  et avec, pour le terme en temps, une partie  $(1 - n_f^0) \langle \phi^0 G_i^0 c_i^{b0} \rangle^s$  correspondant aux ions stockés dans les blocs.

Le transport dans les fissures est couplé avec le transport dans les blocs uniquement par ce terme d'échange. Ce terme devrait être obtenu en résolvant en chaque point du milieu le problème dans les blocs en imposant à l'interface blocs-fissures la concentration des fissures.

Pour éviter cette résolution à deux échelles, une hypothèse souvent faite est de supposer que les blocs sont en équilibre instantané avec les fissures, c'est-à-dire que la concentration des blocs  $c_i^{b0}$  est localement uniforme et égale à celle des fissures  $C_i^{f0}$ . Dans ce modèle dit de quasi-équilibre, l'équation (5.73) devient

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ (n_f^0 + (1 - n_f^0) \langle \phi^0 G_i^0 \rangle^s) C_i^{f0} \right] + \nabla_x \cdot \left[ C_i^{f0} \langle \mathbf{V}_f^0 \rangle_y + \langle \mathbf{j}_i^0 \rangle_y \right] = -\nabla_x \cdot \mathbf{J}_i^{FD0} \quad (5.74)$$

En introduisant le coefficient de retard  $R_i = n_f^0 + (1 - n_f^0) \langle \phi^0 G_i^0 \rangle^s$  pour le constituant  $i$ , l'équation (5.74) devient

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ R_i C_i^{f0} \right] + \nabla_x \cdot \left[ C_i^{f0} \langle \mathbf{V}_f^0 \rangle_y + \langle \mathbf{j}_i^0 \rangle_y \right] = -\nabla_x \cdot \mathbf{J}_i^{FD0} \quad (5.75)$$

Enfin, pour exprimer le terme  $\langle \mathbf{V}_f^0 \rangle_y$ , on réintroduit la vitesse de l'interface solide/liquide  $\mathbf{V}_{fs}^0 = \mathbf{V}_f^0 - \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t}$  avec la condition limite  $\mathbf{V}_{fs}^0 \cdot \mathbf{N} = 0$ , et on définit  $\mathbf{V}_{DF}^0 := \langle \mathbf{V}_{fs}^0 \rangle_y$ .

L'équation (5.75) devient

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ R_i C_i^{f0} \right] + \nabla_x \cdot \left[ C_i^{f0} \mathbf{V}_{DF}^0 + \left( n_f^0 C_i^{f0} + \langle \phi^0 G_i^0 C_i^{f0} \rangle_y \right) \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t} \right] = -\nabla_x \cdot \mathbf{J}_i^{FD0} \quad (5.76)$$

### \* Courant électrique

Montrons à partir des équations (5.76) que la divergence de la densité de courant moyenne est bien nulle. Le courant électrique est donné par

$$\mathbf{I}_f^0 = F \sum z_i \mathbf{J}_i^{fd0} \quad (5.77)$$

La conservation de la charge donnée par (5.11) à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  s'écrit

$$\nabla_x \cdot \mathbf{I}_f^0 + \nabla_y \cdot \mathbf{I}_f^1 = 0 \quad (5.78)$$

En utilisant le théorème de la divergence (5.53), l'équation macroscopique de conservation de la charge à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  s'écrit dans les fissures

$$\nabla_x \cdot \langle \mathbf{I}_f^0 \rangle_y = -\frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} \mathbf{I}_f^1 \cdot \mathbf{n}_{fs} d\Gamma \quad (5.79)$$

Définissons la densité de courant électrique dans les blocs par  $\mathbf{I}_F^0 = \langle \mathbf{I}_f^0 \rangle_y$ . En utilisant la condition limite (5.27) et la conservation de la charge dans les blocs (5.50), il vient

$$\begin{aligned} \nabla_x \cdot \mathbf{I}_F^0 &= \nabla_x \cdot \langle \mathbf{I}_f^0 \rangle_y = -\frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} \mathbf{I}_f^1 \cdot \mathbf{n}_{fs} d\Gamma \\ &= -\frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{fs}} \mathbf{I}_e^1 \cdot \mathbf{n}_{fs} d\Gamma = -\frac{1}{|Y|} \int_{Y_s} \nabla_y \cdot \mathbf{I}_e^1 dY = 0 \end{aligned} \quad (5.80)$$

### \* Vitesse de Darcy

L'homogénéisation du problème d'écoulement à partir des équations de Stokes pour obtenir la vitesse de Darcy modifiée  $\mathbf{V}_{DF}^0$  est traitée en détail dans la référence [46]. Nous rappelons simplement ici le résultat

$$\mathbf{V}_{DF}^0 := \langle \mathbf{V}_{fs}^0 \rangle_y = -\mathbf{K}_P \nabla_x P_f^0 - \mathbf{K}_C \nabla_x C_f^0 - \mathbf{K}_E \nabla_x \psi^0 \quad (5.81)$$

Les problèmes de fermeture à résoudre pour calculer les coefficients pour  $\mathbf{K}_P$ ,  $\mathbf{K}_C$ ,  $\mathbf{K}_E$  sont donnés dans la référence [46]. Dans notre cas, nous ne considérons pas de charge électrique de surface sur l'interface fissures/blocs et il n'y a pas d'effet de glissement  $\mathbf{K}_C = \mathbf{K}_E = 0$ .

En plus,  $\mathbf{V}_{DF}^0$  doit satisfaire la conservation macroscopique totale de la masse [46]

$$\nabla_x \cdot \mathbf{V}_{DF}^0 + \nabla_x \cdot \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t} = 0 \quad (5.82)$$

### 5.2.3 Résumé du modèle à trois échelles

On va récapituler la forme finale des équations macroscopiques pour le modèle à trois échelles.

Les équations macroscopiques sont données par

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla_x \cdot \boldsymbol{\sigma}_T^0 = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_T^0 = -P_f^0 \mathbf{I} + \mathbf{C}_{eff} \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^0) - \boldsymbol{\Pi}_{eff}^0 \\ \nabla_x \cdot \mathbf{V}_{DF}^0 = -\nabla_x \cdot \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t} \\ \mathbf{V}_{DF}^0 = -\mathbf{K}_P \nabla_x P_f^0 \\ \frac{\partial}{\partial t} [R_i C_i^{f0}] = -\nabla_x \cdot \left[ C_i^{f0} \mathbf{V}_{DF}^0 + (C_i^{f0} + \langle \phi^0 G_i^0 C_i^{f0} \rangle_y) \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t} \right] \\ R_i = n_f^0 + (1 - n_f^0) \langle \phi^0 G_i^0 \rangle^s \\ \mathbf{J}_i^{FD0} = -\mathbf{D}_i \left( \nabla_x C_i^{f0} + z_i C_i^{f0} \nabla_x \bar{\psi}^0 \right) \\ \frac{\partial n_f^0}{\partial t} = (1 - n_f^0) \nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t} - \left\langle \frac{1}{1 - \phi^0} \frac{\partial \phi^0}{\partial t} \right\rangle \end{array} \right. \quad (5.83)$$

où

$$\begin{cases} \mathbf{C}_{eff} &= \langle \mathbf{C} [\mathbf{I} \otimes \mathbf{I} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi})] \rangle \\ \boldsymbol{\Pi}_{eff}^0 &= \langle \boldsymbol{\Pi}_d^0 - \mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_\pi^1) \rangle \\ \mathbf{D}_i &= n_f \mathcal{D}_i (\mathbf{I} + \langle \nabla_y \mathbf{f} \rangle^f) \end{cases} \quad (5.84)$$

et avec le problème dans les blocs

$$\begin{cases} \nabla_y \cdot [\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_\pi^1)] - \nabla_y \cdot \boldsymbol{\Pi}_d^0 &= 0 & \text{dans } Y_s \\ \nabla_y \cdot [\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi})] &= 0 & \text{dans } Y_s \end{cases} \quad (5.85)$$

et avec le problème dans la phase fluide

$$\begin{cases} \Delta_{yy} \mathbf{f} \\ + \text{Problème pour déterminer } \mathbf{K}_P [46] \end{cases} = 0 \quad \text{dans } Y_f \quad (5.86)$$

et comme conditions limites

$$\begin{cases} [\mathbf{C} \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}_\pi^1) - \boldsymbol{\Pi}_d^0] \mathbf{n}_{fs} &= 0 & \text{sur } \partial Y_{fs} \\ \mathbf{C} (\boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\boldsymbol{\xi}) + \mathbf{I} \otimes \mathbf{I}) \mathbf{n}_{fs} &= 0 & \text{sur } \partial Y_{fs} \\ \mathbf{n}_{fs} \cdot (\nabla_y \mathbf{f} + \mathbf{I}) &= 0 & \text{sur } \partial Y_{fs} \end{cases} \quad (5.87)$$

## 5.3 Simulation d'une barrière

On considère dans cette partie l'application du modèle de double porosité au problème d'échange ionique dans un stockage de déchets. Une barrière d'argile gonflante supporte une charge uniforme  $P = 5.10^5$  Pa des déchets contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . La microstructure du solide est supposée constituée de particules argileuses parallèles (Fig. 5.3). Dans les blocs argileux, l'approximation HNC est utilisée pour calculer les propriétés à la nanoéchelle pour la double couche électrique. Les fissures constituent un bulk en équilibre avec les blocs argileux. L'expérience consiste à remplacer des anions monovalents  $\text{Na}^+$  par des cations bivalents  $\text{Ca}^{2+}$  et à observer le couplage mécanique dans le milieu. On considère que la diffusion des ions est le seul mode de transport, la convection étant négligeable.

La barrière d'épaisseur 0.1 m est considérée imperméable à la diffusion des ions à sa surface inférieure. Une condition limite  $[\text{Na}^+]_b = 3.10^{-3}$  M,  $[\text{Ca}^{2+}]_b = 10^{-4}$  M est imposée à la surface supérieure et les concentrations initiales uniformes en espace sont :  $[\text{Ca}^{2+}]_b = 10^{-7}$  M et  $[\text{Na}^+]_b = 3.10^{-3}$  M indiquant un rôle dominant de  $\text{Na}^+$  dans l'équilibre mécanique initial du système. Quelles vont être les conséquences du remplacement de  $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^{2+}$  ?

### 5.3.1 Résolution du problème de transport

Le transport de chaque constituant dans le milieu (limité ici à la diffusion) est régi par une équation de transport monodimensionnelle dépendant de la profondeur  $x$ . À partir de l'équation (5.75), les équations de transport pour les trois constituants

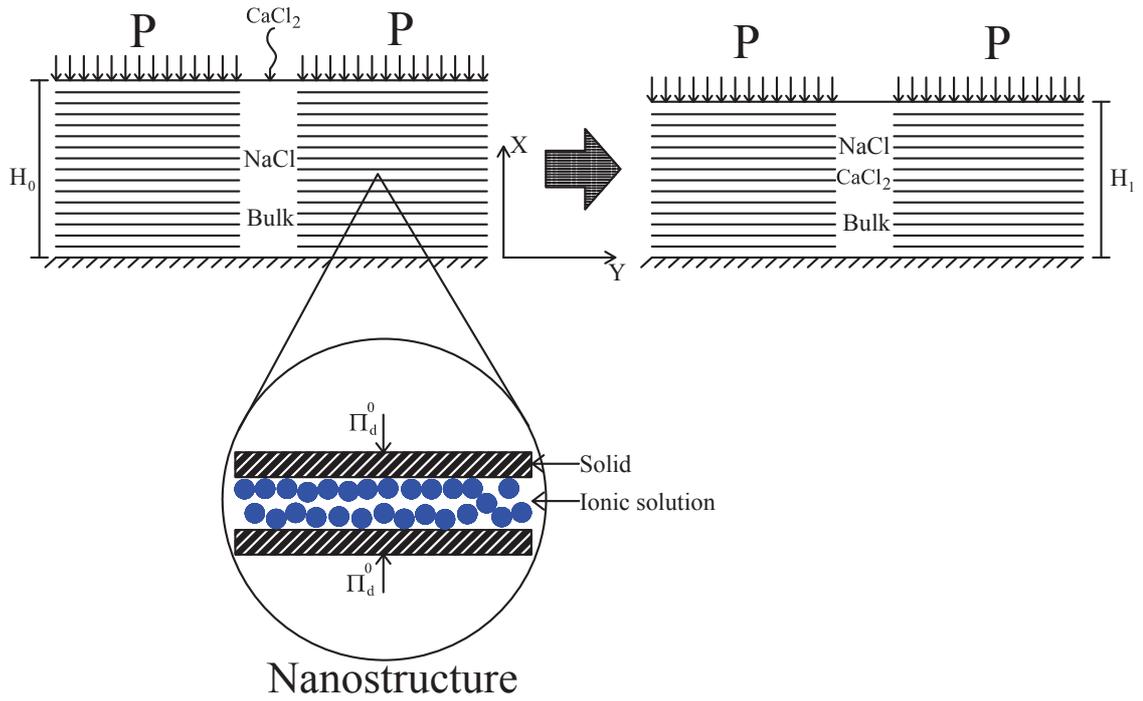


FIGURE 5.3 – Modèle de barrière avec l'échange ionique.

à la macroéchelle avec des blocs en quasi-équilibre avec les fissures sont données par

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} (R_{\text{Na}} [\text{Na}^+]_f) &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_{\text{Na}} \left( \frac{\partial [\text{Na}^+]_f}{\partial x} + [\text{Na}^+]_f \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \right) \right] \\
 \frac{\partial}{\partial t} (R_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}]_f) &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_{\text{Ca}} \left( \frac{\partial C_{\text{Ca}}^f}{\partial x} + 2 [\text{Ca}^{2+}]_f \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \right) \right] \\
 \frac{\partial}{\partial t} (R_{\text{Cl}} [\text{Cl}^-]_f) &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_{\text{Cl}} \left( \frac{\partial C_{\text{Cl}}^f}{\partial x} - [\text{Cl}^-]_f \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{5.88}$$

où  $\bar{\psi} = F\psi/(RT)$ . Notons que les notations  $[\text{Na}^+]_f$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  et  $[\text{Cl}^-]_f$  représentent ici les valeurs macroscopiques à l'ordre  $\mathcal{O}(\varepsilon^0)$  des concentrations des ions dans les fissures (pour simplifier l'écriture, l'indice supérieur "0" a été supprimé).

L'électroneutralité est vérifiée localement dans les fissures :

$$[\text{Na}^+]_f + 2 [\text{Ca}^{2+}]_f = [\text{Cl}^-]_f \tag{5.89}$$

Comme le courant électrique est nul dans le système  $I_e = F(J_{\text{Na}} + 2J_{\text{Ca}} - J_{\text{Cl}}) = 0$ , le gradient de potentiel électrique est donné par

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} &= \frac{D_{\text{Cl}} - D_{\text{Na}}}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})[\text{Na}^+]_f + (4D_{\text{Ca}} + 2D_{\text{Cl}})[\text{Ca}^{2+}]_f} \frac{\partial [\text{Na}^+]_f}{\partial x} \\
 &+ \frac{2D_{\text{Cl}} - 2D_{\text{Ca}}}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})[\text{Na}^+]_f + (4D_{\text{Ca}} + 2D_{\text{Cl}})[\text{Ca}^{2+}]_f} \frac{\partial [\text{Ca}^{2+}]_f}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{5.90}$$

La relation (5.90) permet d'éliminer le gradient de potentiel électrique  $\partial\bar{\psi}/\partial x$  dans le système (5.88). On obtient alors deux équations pour  $[\text{Na}^+]_f$  et  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  qui sont résolues numériquement (la concentration  $[\text{Cl}^-]_f$  sera calculée facilement par l'électroneutralité si les concentrations  $[\text{Na}^+]_f$  et  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  sont connues) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(R_{\text{Na}}[\text{Na}^+]_f) = \\ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_{\text{Na}} \left[ \left( 1 - \frac{[\text{Na}^+]_f(D_{\text{Na}} - D_{\text{Cl}})}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})[\text{Na}^+]_f + (4D_{\text{Ca}} + 2D_{\text{Cl}})[\text{Ca}^{2+}]_f} \right) \frac{\partial[\text{Na}^+]_f}{\partial x} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{[\text{Na}^+]_f(2D_{\text{Ca}} - 2D_{\text{Cl}})}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})[\text{Na}^+]_f + (4D_{\text{Ca}} + 2D_{\text{Cl}})[\text{Ca}^{2+}]_f} \frac{\partial[\text{Ca}^{2+}]_f}{\partial x} \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.91)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(R_{\text{Ca}}[\text{Ca}^{2+}]_f) = \\ \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_{\text{Ca}} \left[ \left( 1 - \frac{4[\text{Ca}^+]_f(D_{\text{Ca}} - D_{\text{Cl}})}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})[\text{Na}^+]_f + (4D_{\text{Ca}} + 2D_{\text{Cl}})[\text{Ca}^{2+}]_f} \right) \frac{\partial[\text{Ca}^{2+}]_f}{\partial x} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{2[\text{Ca}^+]_f(D_{\text{Na}} - D_{\text{Cl}})}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})[\text{Na}^+]_f + (4D_{\text{Ca}} + 2D_{\text{Cl}})[\text{Ca}^{2+}]_f} \frac{\partial[\text{Na}^+]_f}{\partial x} \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.92)$$

Les deux équations aux dérivées partielles sont résolues séparément par une méthode de type volumes finis implicite en temps. Prenons l'exemple de l'équation pour  $[\text{Na}^+]_f$ . L'espace est discrétisé à l'aide des points  $x_i$  séparés par des pas d'espace  $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$ .  $t_k$  désigne le temps  $k$  avec un pas de temps  $\Delta t$  ( $t_0 = 0$  correspond à l'état initial). Pour calculer les concentrations des ions dans les fissures  $[\text{Na}^+]_f$  au temps  $k + 1$  en supposant l'information connue au temps  $k$ , l'équation (5.91) est intégrée en temps de  $t_k$  à  $t_{k+1}$  et en espace de  $x_{i-1/2}$  à  $x_{i+1/2}$  :

$$\begin{aligned} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \frac{\partial}{\partial t}(R_{\text{Na}}[\text{Na}^+]_f) dx dt = \\ \int_{t_k}^{t_{k+1}} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_{\text{Na}} \left[ A \frac{\partial[\text{Na}^+]_f}{\partial x} + B \frac{\partial[\text{Ca}^{2+}]_f}{\partial x} \right] \right\} dx dt \end{aligned} \quad (5.93)$$

où

$$\begin{aligned} A &= 1 - \frac{[\text{Na}^+]_f(D_{\text{Na}} - D_{\text{Cl}})}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})[\text{Na}^+]_f + (4D_{\text{Ca}} + 2D_{\text{Cl}})[\text{Ca}^{2+}]_f} \\ B &= -\frac{[\text{Na}^+]_f(2D_{\text{Ca}} - 2D_{\text{Cl}})}{(D_{\text{Na}} + D_{\text{Cl}})[\text{Na}^+]_f + (4D_{\text{Ca}} + 2D_{\text{Cl}})[\text{Ca}^{2+}]_f} \end{aligned} \quad (5.94)$$

En supposant que  $A$  et  $B$  sont connus et constants, l'équation (5.93) devient

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i}{2} \left[ (R_{\text{Na}}[\text{Na}^+]_f)_i^{k+1} - (R_{\text{Na}}[\text{Na}^+]_f)_i^k \right] = \\ D_{\text{Na}} \Delta t \left\{ A \left[ \frac{([\text{Na}^+]_f)_{i+1}^{k+1} - ([\text{Na}^+]_f)_i^{k+1}}{\Delta x_i} - \frac{([\text{Na}^+]_f)_i^{k+1} - ([\text{Na}^+]_f)_{i-1}^{k+1}}{\Delta x_{i-1}} \right] + \right. \\ \left. B \left[ \frac{([\text{Ca}^{2+}]_f)_{i+1}^{k+1} - ([\text{Ca}^{2+}]_f)_i^{k+1}}{\Delta x_i} - \frac{([\text{Ca}^{2+}]_f)_i^{k+1} - ([\text{Ca}^{2+}]_f)_{i-1}^{k+1}}{\Delta x_{i-1}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.95)$$

Les termes du membre de droite de l'équation précédente sont écrits au temps  $k+1$  et ne sont donc pas connus. En réécrivant cette équation en mettant les inconnues  $([\text{Na}^+]_f)^{k+1}$  dans le membre de gauche, on obtient

$$\begin{aligned} & -\frac{2D_{\text{Na}}\Delta t A}{(\Delta x_{i-1} + \Delta x_i)\Delta x_i} ([\text{Na}^+]_f)_{i-1}^{k+1} + \left( [R_{\text{Na}}]_i^{k+1} + \frac{2D\Delta t A}{\Delta x_{i-1}\Delta x_i} \right) ([\text{Na}^+]_f)_i^{k+1} \\ & -\frac{2D_{\text{Na}}\Delta t A}{(\Delta x_{i-1} + \Delta x_i)\Delta x_i} ([\text{Na}^+]_f)_{i+1}^{k+1} = S \end{aligned} \quad (5.96)$$

où

$$\begin{aligned} S = (R_{\text{Na}}[\text{Na}^+]_f)_i^k & + \frac{2D_{\text{Na}}\Delta t B}{\Delta x_{i-1} + \Delta x_i} \left[ \frac{([\text{Ca}^{2+}]_f)_{i+1}^{k+1} - ([\text{Ca}^{2+}]_f)_i^{k+1}}{\Delta x_i} \right. \\ & \left. - \frac{([\text{Ca}^{2+}]_f)_i^{k+1} - ([\text{Ca}^{2+}]_f)_{i-1}^{k+1}}{\Delta x_{i-1}} \right] \end{aligned} \quad (5.97)$$

Pour résoudre l'équation (5.96), les valeurs de  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  sont supposées initialement connues au temps  $k+1$ . L'équation (5.96) est un système linéaire pour les inconnues  $([\text{Na}^+]_f)_i^{k+1}$  avec une matrice tridiagonale. Ce système est résolu par une méthode standard. Les itérations sont poursuivies jusqu'à convergence en  $[\text{Na}^+]_f$ . La deuxième équation aux dérivées partielles pour  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  est ensuite résolue par la même méthode puis alternativement les problèmes en  $[\text{Na}^+]_f$  et  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  jusqu'à convergence.

Les valeurs des concentrations dans les fissures sont reliées aux valeurs dans les blocs par les coefficients de retard  $R_i$ , les blocs étant en équilibre thermodynamique avec les fissures. Ces coefficients sont calculés à partir des distributions ioniques HNC à la nanoéchelle en utilisant les valeurs de  $[\text{Na}^+]_f$  et  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  dans les fissures.

### Équilibre mécanique

Une fois connues les concentrations  $[\text{Na}^+]_f$  et  $[\text{Ca}^{2+}]_f$ , l'équilibre mécanique

$$P = -E \frac{du}{dx} + \Pi_d(\phi, [\text{Na}^+]_f, [\text{Ca}^{2+}]_f) \quad (5.98)$$

permet de déterminer la porosité  $\phi$  des blocs. La résolution à l'échelle nanoscopique pour un système à trois types d'ions étant lourde, un tableau des valeurs des coefficients de retard  $R_i$  et de la pression de disjonction  $\Pi_d$  en fonction des concentrations ioniques est préalablement construit dans lequel des interpolations seront effectuées au cours du calcul.  $E$  est le module d'Young qui traduit les contraintes dues aux contacts bloc-bloc. Il sera pris nul dans ce cas.

### 5.3.2 Résultats à la nanoéchelle d'un arrangement stratifié

À la nanoéchelle, on considère un arrangement stratifié de particules d'argile séparées par des doubles couches électriques (un électrolyte entre deux surfaces parallèles chargées avec une distance de séparation  $2H$ ) qui sera traité dans l'approximation HNC présentée au chapitre 4 et développée pour trois constituants  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$

et  $\text{Cl}^-$ . La méthode HNC anisotrope a prouvé son avantage pour calculer précisément aussi bien les propriétés thermodynamiques que les concentrations ioniques ou la pression de disjonction en tenant en compte les effets de corrélation. Un test de l'équilibre mécanique (voir chapitre 4) a permis de vérifier la bonne qualité du modèle. Cet outil nous permet également d'analyser les mécanismes à l'échelle nanoscopique du milieu.

Quelques résultats pour les profils ioniques sont fournis dans la Fig. 5.4 en comparant le modèle de Poisson-Boltzmann au modèle HNC dans le cas de trois types d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , pour une distance de séparation  $2H = 2d$  (où  $d = 4.25\text{\AA}$  est le diamètre d'un ion hydraté), pour une charge de surface  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$  et pour des concentrations dans le bulk  $[\text{CaCl}_2]_b = 10^{-4} \text{ M}$  et  $[\text{NaCl}]_b = 10^{-3} \text{ M}$ . Dans le bulk, bien que la concentration en  $\text{NaCl}$  soit 10 fois plus grande que celle en  $\text{CaCl}_2$ , dans la double couche  $\text{Ca}^{2+}$  domine  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

Ces effets peuvent être expliqués en revenant à la solution de Poisson-Boltzmann. Les concentrations des ions dans la double couche électrique sont des fonctions du potentiel électrique

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{Ca}^{2+}]_b \exp\left(-\frac{2F\psi}{RT}\right) \\ [\text{Na}^+] &= [\text{Na}^+]_b \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \end{aligned} \quad (5.99)$$

Le facteur 2 provenant de la valence dans l'équation de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  explique le caractère dominant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  vis-à-vis des ions  $\text{Na}^+$  dans la double couche. Cette grande densité volumique d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  expliquée par la distribution de Boltzmann va conduire dans le cas non idéal où les effets de corrélation ioniques sont pris en compte à augmenter ces effets entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et entraîner des conséquences importantes. Une petite variation de  $[\text{Ca}^{2+}]_b$  dans le bulk va changer les distributions des ions dans l'espace interfoliaire et, par voie de conséquence, modifier l'équilibre mécanique.

Pour comprendre la mécanique du modèle microscopique, la Fig. 5.5 donne la porosité dans les blocs en fonction des concentrations des ions dans les fissures pour une pression imposée  $P = 5.10^5 \text{ Pa}$  dans le cas du modèle HNC. Pour arriver à la zone où le milieu gonfle beaucoup (zone rouge avec une grande valeur de la porosité), la concentration  $[\text{Ca}^{2+}]_b$  doit être très faible. Par exemple, pour une concentration  $[\text{Na}^+]_b = 3.10^{-3} \text{ M}$  dans les fissures, la concentration  $[\text{Ca}^{2+}]_b$  doit atteindre une valeur inférieure à  $10^{-5.5} \text{ M}$ . Dans ces conditions, il y a une fenêtre de concentration intéressante quand  $10^{-5.5} \text{ M} \leq [\text{Ca}^{2+}]_b \leq 10^{-4.5} \text{ M}$  où la porosité du milieu varie de manière importante. Dans cette zone, il y a une compétition entre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ . Une petite variation de la concentration  $[\text{Ca}^{2+}]_b$  va beaucoup modifier la porosité du milieu. Ce phénomène est causé par les effets de corrélation quand la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  absorbé est assez élevé. Dans le cas de Poisson-Boltzmann, ces effets n'existent plus.

À titre de comparaison, la porosité calculée avec le modèle de Poisson-Boltzmann est donnée dans la Fig. 5.6 pour la même pression appliquée  $P = 5.10^5 \text{ Pa}$ . On constate qu'au contraire des résultats obtenus par le modèle HNC, la porosité ne varie pas beaucoup et est plus élevée dans le cas du modèle de Poisson-Boltzmann.

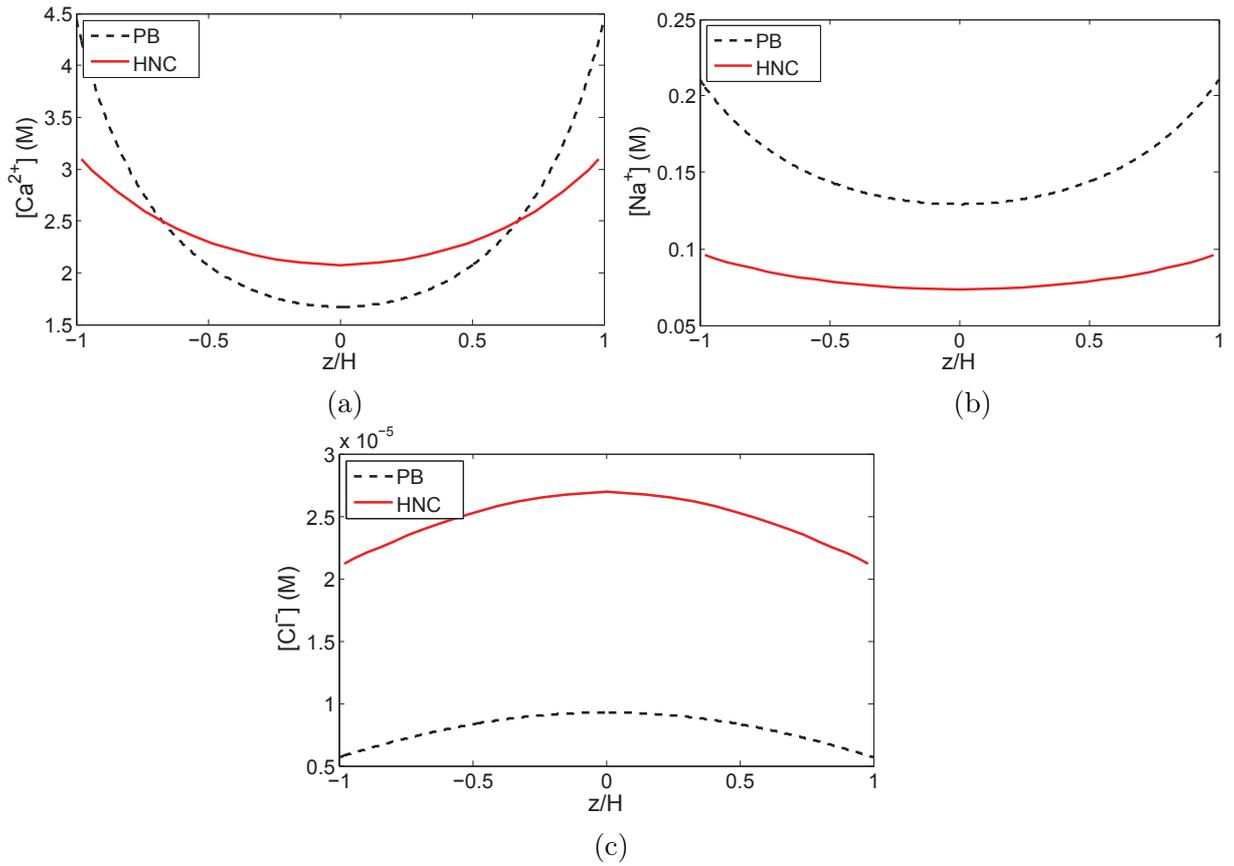


FIGURE 5.4 – Distribution pour le modèle de Poisson-Boltzmann et le modèle HNC ; (a),(b) et (c) : profils de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ,  $\sigma = -0.1 \text{ C.m}^{-2}$ ,  $2H/d = 2$ ,  $[\text{CaCl}_2]_b = 0.001 \text{ M}$  et  $[\text{NaCl}]_b = 0.01 \text{ M}$ .

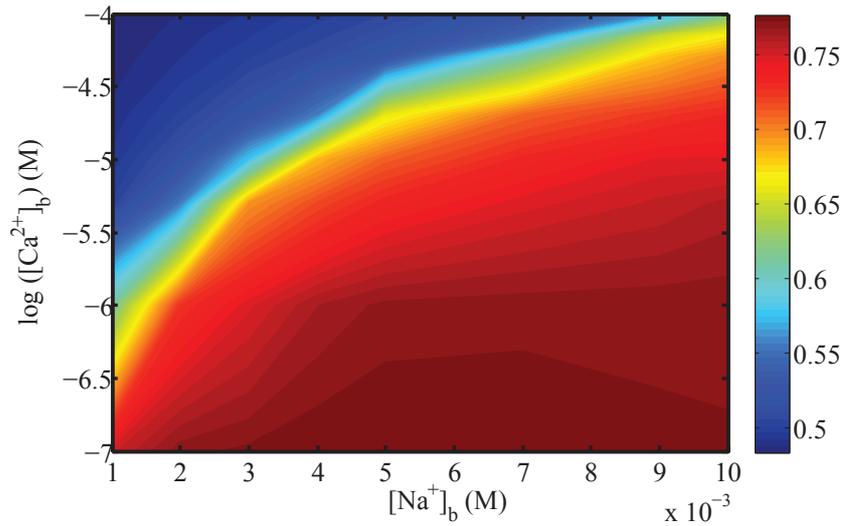


FIGURE 5.5 – Porosité des blocs en fonction des concentrations des ions dans le bulk dans le cas du modèle HNC ( $P = 5.10^5 \text{ Pa}$ ).

Si la concentration  $[\text{Na}^+]_b$  est fixée, la porosité varie maintenant continûment avec la concentration  $[\text{Ca}^{2+}]_b$  et avec une amplitude beaucoup plus modeste. Ce résultat vient du fait que le modèle de Poisson-Boltzmann néglige les effets de corrélation et même avec une forte concentration d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la double couche, la pression de disjonction dans le cas de Poisson-Boltzmann reste toujours positive avec des valeurs plus grandes que celles fournies par le modèle HNC en présence de  $\text{Ca}^{2+}$ .

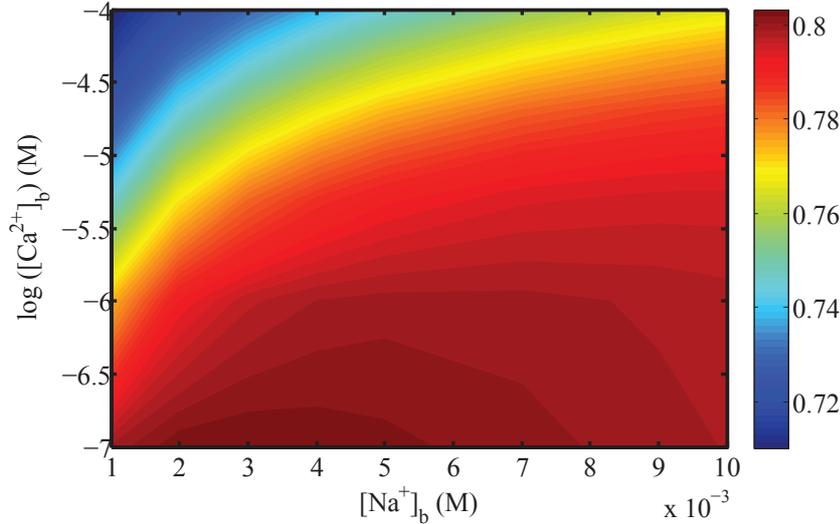


FIGURE 5.6 – Porosité des blocs en fonction des concentrations des ions dans le bulk dans le cas du modèle de Poisson-Boltzmann.

Dans la Fig. 5.7a, la porosité est tracée en fonction de la concentration  $[\text{Ca}^{2+}]_b$  pour une concentration de sodium  $[\text{Na}^+]_b = 3 \cdot 10^{-3} \text{M}$  fixée. Lorsque  $[\text{Ca}^{2+}]_b > 10^{-4} \text{M}$ , la porosité est petite et quasi constante. Ce phénomène peut être expliqué par le rôle dominant de  $\text{Ca}^{2+}$  en vérifiant l'électroneutralité et l'équilibre mécanique. En supposant pour des faibles valeurs de la porosité et donc de l'espacement interfoliaire qu'il n'y a plus que des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , l'électroneutralité s'écrit.

$$2F \langle \text{Ca}^{2+} \rangle_z^l \simeq -2\sigma (2H - d) \quad (5.100)$$

où  $\langle \text{Ca}^{2+} \rangle_z^l$  désigne la concentration moyenne interfoliaire.

Lorsqu'il n'y a plus que des contre-ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans l'espace interfoliaire, leur distribution est indépendante de la concentration du bulk. Si en première approximation on considère la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  sensiblement uniforme entre les feuillets (cf Fig. 5.4a), l'équilibre mécanique est donné par

$$P = RT \langle \text{Ca}^{2+} \rangle_z^l - \frac{\sigma^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (5.101)$$

Les équations (5.100) et (5.101) montrent qu'alors la porosité (ou la distance de séparation) et la concentration moyenne de  $\text{Ca}^{2+}$  absorbé dans les blocs d'argile sont constantes.

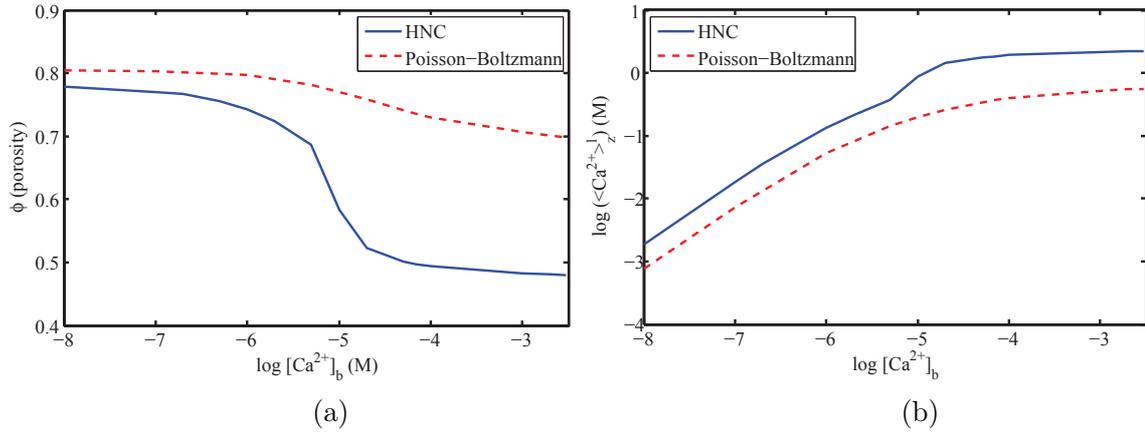


FIGURE 5.7 – (a) : Porosité des blocs et (b) : concentration moyenne de  $Ca^{2+}$  dans la double couche en fonction de  $[Ca^{2+}]_b$  dans les fissures avec une concentration  $[Na^+]_b = 3.10^{-3}M$  pour une pression imposée  $P = 5.10^5Pa$ .

Au contraire, quand  $[Ca^{2+}]_b < 10^{-7}M$ , la porosité ne dépend plus de  $[Ca^{2+}]_b$  du fait du rôle alors dominant des ions  $Na^+$ .

Ces résultats peuvent nous aider à bien choisir les valeurs initiales si l'on souhaite faire varier significativement l'épaisseur de la barrière en échangeant les ions  $Na^+$  par des ions  $Ca^{2+}$  dans une simulation de la barrière.

### 5.3.3 Résultats macroscopiques

Au niveau macroscopique, la simulation fournit les résultats concernant le transport des ions dans les fissures et la variation de l'espacement interfoliaire. Les coefficients de diffusion des ions sont faibles  $D_{Ca} = 6.10^{-10}m^2/s$ ,  $D_{Na} = 4.10^{-10}m^2/s$  et  $D_{Cl} = 5.10^{-10}m^2/s$ . L'échange ionique conduit à un remplissage de  $Ca^{2+}$  dans les fissures et dans les agrégats. La Fig. 5.8 montre la concentration des ions calcium  $[Ca^{2+}]_b$  en fonction de l'espacement pour divers temps et différentes positions ( $x = 0$  désigne la surface inférieure de la barrière). Après quelques années, on observe une augmentation de la concentration en ions  $Ca^{2+}$  dans le milieu. Cette augmentation s'accompagne d'une forte contraction du milieu d'environ 40% au bout de 500 ans qu'on peut observer dans la Fig. 5.9. Pour expliquer ce retard, en regardant les équations de transport (5.88), le vrai coefficient de transport est  $D_i/R_i$  plutôt que  $D_i$ . La Fig. 5.10 montre des valeurs considérables de  $R_i$  qui par conséquent réduisent énormément la vitesse de remplissage de  $Ca^{2+}$  dans les fissures. Une cassure de la courbe au voisinage de  $[Ca^{2+}]_b = 10^{-5}M$  est bien notée également qui correspond à la brusque contraction du milieu quand on augmente la concentration en  $[Ca^{2+}]_b$ .

La porosité des agrégats est représentée dans la Fig. 5.11a pour différents temps. Une zone de grande variation de la porosité est présente pour une concentration en ions calcium dans les fissures  $10^{-5.5}M \leq [Ca^{2+}]_f \leq 10^{-4.5}M$  en accord avec la discussion du paragraphe précédent. De plus, le remplissage de l'espace interfoliaire par des ions  $Ca^{2+}$  est observé dans la Fig. 5.11b donnant la concentration moyenne des ions  $Ca^{2+}$  dans les blocs.

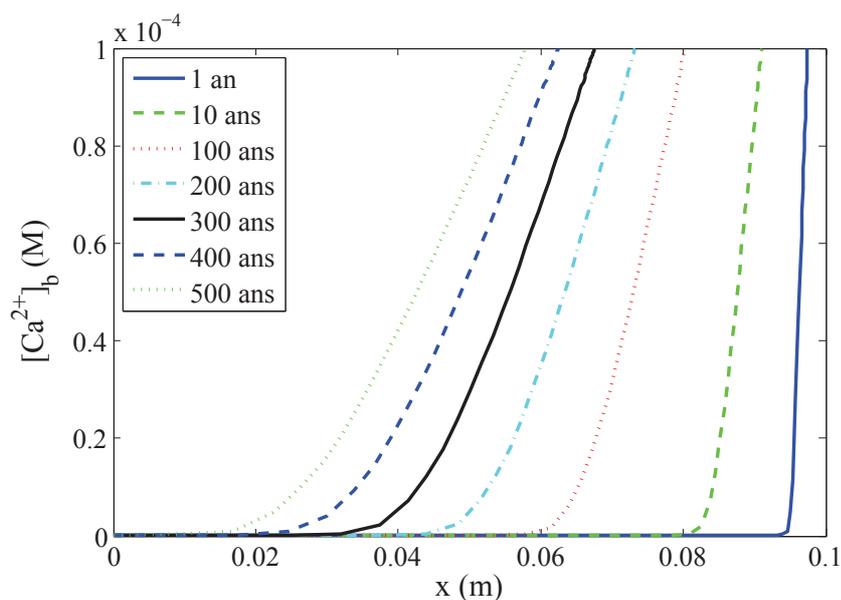


FIGURE 5.8 – Concentration ionique dans les fissures  $[Ca^{2+}]_b$ .

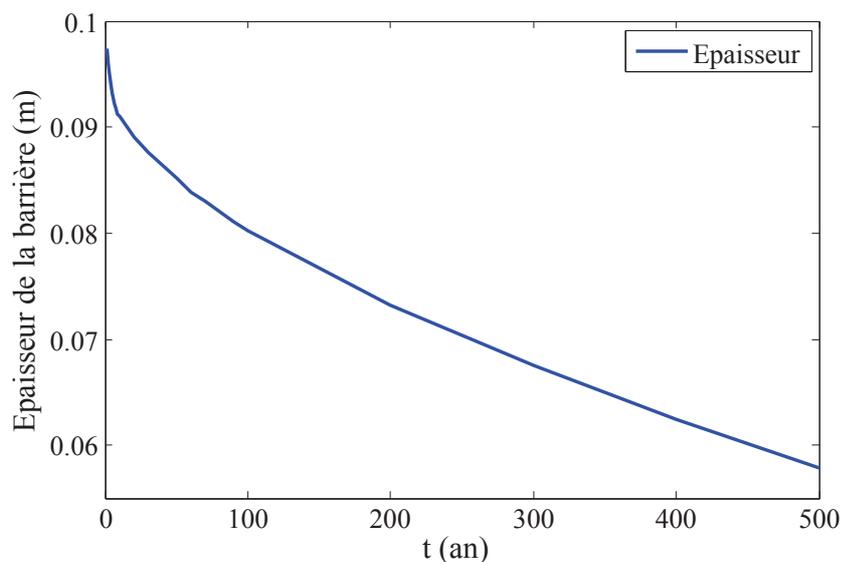


FIGURE 5.9 – Épaisseur de la barrière en fonction de temps.

## 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle à double porosité est proposé pour décrire le transport des ions avec échange dans une argile gonflante. Ce modèle repose sur une description détaillée des mécanismes à la nanoéchelle et a pour objectif d'analyser le rôle des effets de corrélation entre ions et leur influence sur le comportement macroscopique du milieu. Les effets de corrélation sont importants pour des contre-ions de valence supérieure à l'unité et peuvent même conduire à des valeurs négatives de

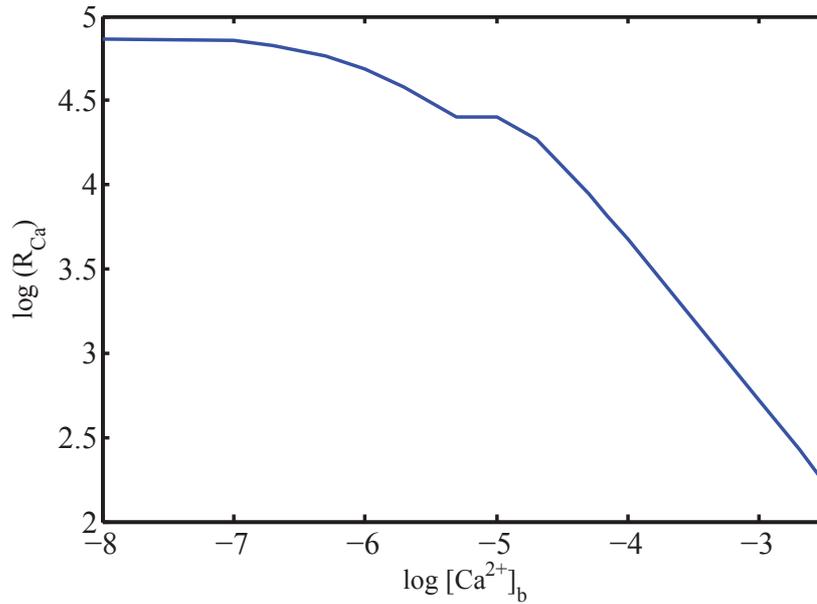


FIGURE 5.10 – Coefficient de retard  $R_i$  en fonction de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  dans le bulk.

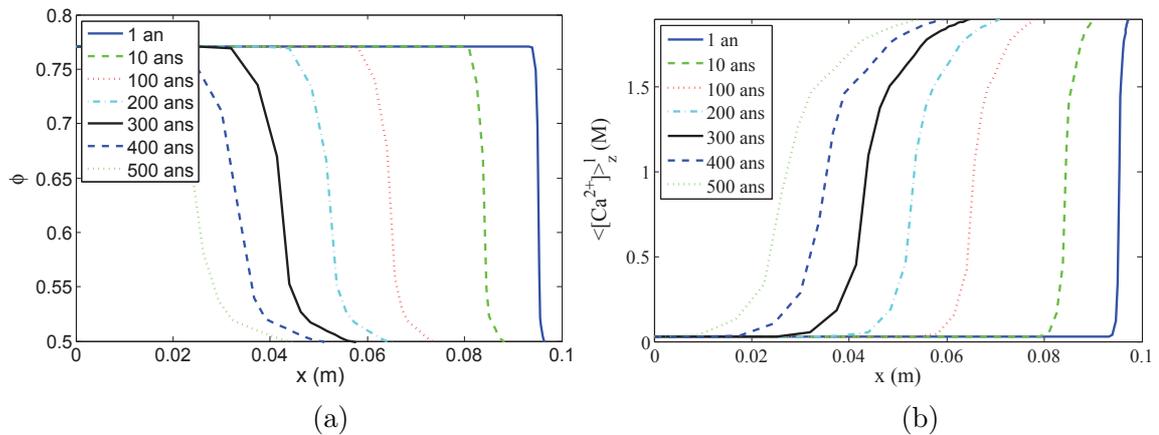


FIGURE 5.11 – (a) : Porosité des blocs ; (b) : Concentration moyenne de  $\text{Ca}^{2+}$  absorbé dans les blocs.

la pression de disjonction. Ce modèle à trois échelles et double porosité est appliqué à la simulation d'une barrière argileuse avec un échange d'ions sodium  $\text{Na}^+$  par des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  tout en observant la contraction des agrégats argileux. À la nanoéchelle, sauf aux très faibles concentrations de  $[\text{Ca}^{2+}]_b$ , les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  jouent un rôle dominant par rapport aux ions sodium  $\text{Na}^+$ . Une forte contraction des agrégats est observée pour une gamme de concentration en ions calcium des fissures  $[\text{Ca}^{2+}]_f$  prévue par les calculs effectués à la nanoéchelle.



# Conclusion générale

CE travail concerne l'étude des effets électro-chimio-hydro-mécaniques dans les milieux poreux déformables. Notre système privilégié d'étude est le système argile-eau où les argiles considérées sont principalement des smectites gonflantes organisées à l'échelle nanoscopique avec une phase solide composée de feuillets parallèles électriquement négativement chargés et un espace interfoliaire contenant à la fois des contre-ions (cations) et des co-ions (anions), le système étant globalement électrostatiquement neutre. A l'échelle des micropores, coexistent des empilements de feuillets avec une orientation variée et une phase appelée *bulk* occupée par l'électrolyte où l'électroneutralité est vérifiée localement (le milieu est supposé saturé dans l'ensemble de ce travail). Les argiles gonflantes sont donc vues comme un milieu à trois échelles séparées : nano, micro et macroéchelle.

Notre premier objectif a été de comprendre les effets de pression de gonflement équivalent à l'échelle macroscopique de la pression de disjonction à l'échelle nanoscopique. Des travaux précédents conduits dans notre équipe de recherche [41, 42, 43, 44, 45] ont étudié ce problème en décrivant les phénomènes électriques à l'échelle nanoscopique par l'équation classique de Poisson-Boltzmann conduisant toujours à des pressions de disjonction et, par voie de conséquence, des pressions de gonflement toujours positives. Or il est bien connu que lorsque les cations compensateurs sont de valence supérieure ou égale à 2, cas en particulier des smectites calciques où le cation compensateur est l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , des effets de contraction au lieu de gonflement sont observés. Cette constatation nous a conduits à reprendre l'étude à l'échelle nanoscopique en prenant en compte les effets de corrélation entre les ions, effets négligés dans l'approche par l'équation de Poisson-Boltzmann. Cette modification nécessite le recours à une approche de type mécanique statistique combinant l'équation classique de Ornstein-Zernike avec diverses fermetures MSA ou HNC. C'est en particulier l'objectif du chapitre 3 utilisant l'approche de la fonctionnelle de densité (DFT) avec une fermeture type MSA entre les ions et du chapitre 4 recourant à une fermeture de type HNC a priori bien adaptée au traitement des systèmes ioniques. Ces méthodes développées dans le cadre de la littérature de la chimie-physique permettent de calculer la distribution des ions dans l'espace interfoliaire.

Notre objectif, comme mécanicien, est d'être capable à partir d'une analyse détaillée à l'échelle nanoscopique de déterminer la pression de gonflement à l'échelle macroscopique. La procédure utilisée est l'homogénéisation périodique. Toutefois cette méthode de changement d'échelle qui propage la physique de l'échelle nanoscopique vers les plus grandes échelles exige d'écrire explicitement le problème méca-

nique à la plus petite échelle spatiale. La formulation d'une équation d'équilibre en faisant apparaître un tenseur de Cauchy pour des forces électrostatiques à distance est une démarche délicate. Nous avons utilisé, en essayant de procéder avec rigueur, l'approche développée par Irving-Kirkwood [22] expliquée au chapitre 2.

Cette démarche très analytique permet de vérifier si l'équilibre mécanique est bien satisfait dans l'espace interfoliaire. Elle fournit un test de la précision des approximations effectuées : si la distribution des ions est exacte, l'équilibre mécanique doit être rigoureusement vérifié. Ce test nous a permis de montrer que l'approximation HNC plus exigeante sur le plan théorique apparaît de meilleure qualité que l'approximation DFT/MSA. Toutefois, ce point de vue doit être nuancé. D'abord, même avec quelques décalages sur les valeurs numériques, le physique décrit est bien la même. Ensuite, la précision du modèle HNC est obtenue au prix d'une complexité de résolution bien supérieure à celle du modèle DFT/MSA. L'extension du modèle HNC à des géométries plus complexes qu'un électrolyte compris entre deux interfaces solide/fluide parallèles apparaît difficilement envisageable. En revanche, un travail préliminaire de notre équipe de recherche a montré comment étendre l'approche DFT/MSA à des géométries périodiques bidimensionnelles [48].

La discontinuité des permittivités électriques entre les phases solide et liquide conduit à des effets dits d'images qui doivent être pris en compte. Dans ce travail, au chapitre 4, nous avons réexaminé ce problème en tentant de distinguer avec rigueur les efforts relevant d'un tenseur de Cauchy et ceux qui doivent être incorporés dans le terme de forces extérieures. Le résultat final conduit à écrire l'équilibre mécanique en comptabilisant les forces d'images comme des forces extérieures qui n'entrent pas dans le tenseur de Cauchy défini par Irving-Kirkwood et réservé aux forces strictement coulombiennes.

Le chapitre 5 a utilisé une approche de type double porosité pour décrire par homogénéisation périodique le milieu comme un milieu à trois échelles nano/micro/macro en considérant simultanément la mécanique, permettant ainsi une définition précise de la pression de gonflement macroscopique, et le transport par diffusion et convection en admettant qu'à l'échelle nanoscopique le milieu est à l'équilibre thermodynamique. Cette vision bien que simplifiée nous semble fondamentalement correcte avec les effets mécaniques provenant de la pression de disjonction à l'échelle nanoscopique et les phénomènes de transport par diffusion et convection gouvernés davantage par les processus de transport à l'échelle microscopique.

Ce modèle à trois échelles de type double porosité a été appliqué à la simulation du transport par diffusion au travers d'une barrière argileuse avec un échange d'ions de valences différentes. Cet exercice nous a d'abord obligés à reprendre les analyses nanoscopiques du chapitre 4 pour les étendre au cas de trois types d'ions (un anion  $\text{Cl}^-$  et deux cations de valences différentes  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ). Les résultats quelque peu inattendus démontrent le rôle important des propriétés à l'échelle des nanopores. La facilité d'échanger les ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  est expliquée par le rôle dominant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  causé par l'effet de la valence et les effets de corrélation. Un léger changement de valeur de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$ , ainsi que le prévoit l'analyse à la nanoéchelle, peut modifier profondément le comportement macroscopique.

En conclusion, ce travail a réanalysé et reproduit les modèles de la chimie-physique à la nanoéchelle (DFT/MSA et HNC), les a étendus aux cas de plusieurs

types d'ions, a écrit avec soin l'équilibre mécanique autorisant ainsi une homogénéisation du comportement mécanique, d'abord de l'échelle nanoscopique vers l'échelle microscopique. Puis, en adoptant une approche de type double porosité en quasi-équilibre local, un second changement d'échelle a été effectué de l'échelle microscopique vers l'échelle macroscopique en couplant équilibre mécanique et phénomènes de transport.

Les perspectives de prolongement de ce travail sont diverses. D'abord, les modèles à l'échelle nanoscopique pourraient être perfectionnés. L'ajout d'une fonction *bridge* permettrait d'améliorer l'approche HNC. Considérer l'eau non plus comme un solvant continu mais comme des molécules individuelles dotées d'un moment dipolaire est une perspective d'une redoutable complexité. La prise en compte de géométries plus complexes est en cours dans l'équipe [48]. Du point de vue des applications, dans de nombreuses situations du génie civil, les argiles gonflantes sont non saturées à l'échelle microscopique [36]. Voilà encore un formidable terrain de jeu pour développer et perfectionner les modèles. . .

Enfin, aux dernières lignes de ce manuscrit, nous voudrions simplement que le lecteur ait été plus sensible au plaisir que nous avons eu à décortiquer ce problème qui, nous l'espérons, transparait dans sa rédaction, qu'à la longueur et à l'aridité de certains développements mathématiques.



# Bibliographie

- [1] Abramowitz, M., Stegun, I. A., Handbook of Mathematical Functions. Dover, 1972.
- [2] Attard Phil, Thermodynamics and Statistical Mechanics : Equilibrium by Entropy Maximisation. Academic Press, 2002.
- [3] Auriault, J. -L., Heterogeneous Media : is an Equivalent Homogeneous Description Always Possible? *Int. J. Engrg Sci*, Vol. 29, pp. 785-795, 1991.
- [4] Auriault, J.-L., Sanchez-Palencia, E., Etude du Comportement Macroscopique d'un Milieu Poreux Saturé Déformable. *J. Mécanique*, Vol. 16(4), pp. 575-603, 1977.
- [5] Callen, H., Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. Wiley, New York (1985)
- [6] Carnie, S., Chan, Y. C., The Statistical Mechanics of the Electrical Double Layer : Stress Tensor and Contact Conditions. *J. Chem. Phys.*, Vol. 74(2), pp. 1293-1297, 1981.
- [7] Chen, X., Hicks, M. A., Influence of Water Chemical Potential on the Swelling of Water Sensitive Materials. *Computers and Structures*, Vol. 88, pp. 1498-1505, 2010.
- [8] Derjaguin, B. V., Churaev, N., Muller, V., Surface Forces. Plenum Press, New York, 1987.
- [9] Dominijanni, A., Manassero, M., Modelling the Swelling and Osmotic Properties of Clay Soils. Part II : The Physical Approach. *International Journal of Engineering Science*, Vol. 51, pp. 51-73, 2012.
- [10] Donnan, F.G., The Theory of Membrane Equilibria. *Chem. Rev*, Vol. 1, pp. 73-90, 1924.
- [11] Dormieux, L., Barboux, P., Coussy, O., Dangla, P., A macroscopic model of the swelling phenomenon of a saturated clay. *Eur. J. Mech. A Solids*, Vol. 16, pp. 981-1004, 1995.
- [12] Dormieux, L., Lemarchand, E., Coussy, O., Macroscopic and Micromechanical Approaches to the Modelling of the Osmotic Swelling in Clays. *Transport in Porous Media*, Vol. 50, pp. 75-91, 2003.
- [13] Ehlers, W., Acartürk, A., Karajan, N., Advances in Modelling Saturated Soft Biological Tissues and Chemically Active Gels. *Archive of Applied Mechanics*, Vol. 80(5), pp. 467-478, 2010.

- [14] Evans, R., The Nature of the Liquid-Vapour Interface and Other Topics in the Statistical Mechanics of Non-Uniform, Classical Fluids. *Advances in Physics*, Vol. 28(2), pp. 143-200, 1979.
- [15] Gajo, A., Loret, B., The Mechanics of Active Clays Circulated by Salts, Acids and Bases. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 55, pp. 1762-1801, 2007.
- [16] Hansen, J.-P., McDonald, I.R., Theory of Simple Liquids. Third Edition, Elsevier, 2006.
- [17] Hansen, J. P., Torrie G. M., Vieillefosse P., Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. VII. Equation of State and Phase Separation of Ionic Mixtures in a Uniform Background. *Physical Review A*, Vol. 16(5), pp. 2153-2168, 1977.
- [18] Henderson, D., Blum, L., Lebowitz, J. L., An Exact Formula for the Contact Value of the Density Profile of a System of Charged Hard Spheres near a Charged Wall. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 102, pp. 315-319, 1979.
- [19] Hill, T. L., Statistical Mechanics : Principles and Selected Applications. McGraw-Hill Book Company, New York 1956. Reprinted by Dover Publications, 1987.
- [20] Hunter, R.J., Zeta Potential in Colloid Science : Principles and Applications. Academic Press, New York, 1981
- [21] Hunter, R.J., Introduction to Modern Colloid Science. Oxford University Press, 1994.
- [22] Irving, J. H., Kirkwood, J. G., The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equation of Hydrodynamics. *J. Chem. Phys.*, Vol. 18(6), pp. 817-829, 1950.
- [23] Israelachvili, J., Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, New York, 1992.
- [24] Jackson J. D., Classical Electrodynamics. John Wiley and Sons, 1962.
- [25] Kjellander, R., Marčelja, S. , Correlation and image charge effects in electric double layers. *Chemical Physics Letters*, Vol. 112(1), pp. 49-53, 1984.
- [26] Kjellander, R., Marčelja, S. , Inhomogeneous Coulomb Fluids with Image Interactions Between Planar Surfaces. I, *J. Chem. Phys.*, Vol. 82(4), pp. 2122-2135, 1985.
- [27] Kjellander R. et Marčelja S., Interaction of Charged Surfaces in Electrolyte Solutions. *Chemical Physics Letters*, Vol. 127(4), pp. 402-407, 1986.
- [28] Kjellander, R., Marčelja, S. , Inhomogeneous Coulomb fluids with image interactions between planar surfaces. III. Distribution functions. *J. Chem. Phys.*, Vol. 88(11), pp. 7138-7146, 1988.
- [29] Kjellander, R. , Inhomogeneous Coulomb fluids with image interactions between planar surfaces. II. On the anisotropic hypernetted chain approximation. *J. Chem. Phys.*, Vol. 88(11), pp. 7129-7137, 1988.
- [30] Lado, F., Hypernetted-Chain Solutions for the Two-Dimensional Classic Electron Gas. *Physical Review B*, Vol. 17(7), pp. 2827-2832, 1978.

- [31] Lado, F., Numerical Fourier Transform in One, Two, three Dimensions for Liquid State Calculations. *Journal of Computational Physics*, Vol. 8, pp. 417-433, 1971.
- [32] Landau, L. D., Lifchitz, E. M., *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [33] Lima, S. A., Murad, M. A., Moyne, C., Stemmelen, D. A Three-Scale Model of pH-Dependent Flows and Ion Transport with Equilibrium Adsorption in Kaolinite Clays : I. Homogenization Analysis. *Transport in Porous Media*, Vol. 85, pp. 23-44, 2010.
- [34] Lozada-Cassou, M., The Force Between Two Planar Electrical Double Layers. *J. Chem. Phys.*, Vol. 80(7), pp. 3344-3349, 1984.
- [35] Lozada-Cassou, M., Díaz-Herrera, E., Three Point Extension for the Hypernetted Chain and Other Integral Equation Theories. *J. Chem. Phys.*, Vol. 92(2), pp. 1194-1210, 1990.
- [36] Mainka, J., Murad, M. A., Moyne, C., Lima S. A., A New Modified Effective Stress Principle for Unsaturated Swelling Clays Rigorously Derived from Microstructure. Submitted, 2013.
- [37] Marry, V., Dufreche, J. F., Jardat, M., Meriguet G, Turp, P., Grun, F., Dynamics and Transport in Charged Porous Media. *Coll. and Surf. A*, Vol. 222, pp. 147-153, 2003.
- [38] McQuarrie D.A., *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000.
- [39] Mier-y-Teran L., Suh S. H., White S., Davis H. T., A Non-Local Free-Energy Density-Functional Approximation For the Electrical Double Layer. *J. Chem. Phys.*, Vol. 92(8), pp. 5087-5098, 1990.
- [40] Mitchell J. K., *Fundamentals of Soil Behavior*. Second edition, John Wiley and Sons, University of California, Berkeley, 1993.
- [41] Moyne, C., Murad, M. A., Electro-Chemo-Mechanical Couplings in Swelling Clays Derived from Micro/Macro Homogenization Procedure. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 39, pp. 6159-6190, 2002.
- [42] Moyne, C., Murad, M. A., Macroscopic Behaviour of Swelling Porous Media Derived from Micromechanical Analysis. *Transport in Porous Media*, Vol. 50, pp. 127-151, 2003.
- [43] Moyne, C., Murad, M. A., A Two-Scale Model for Coupled Electro-Chemo-Mechanical Phenomena and Onsager's Reciprocity Relations in Expansive Clays : I Homogenization Analysis. *Transport in Porous Media*, Vol. 62, pp. 333-380, 2006.
- [44] Moyne, C., Murad, M. A., A Two-Scale Model for Coupled Electro-Chemo-Mechanical Phenomena and Onsager's Reciprocity Relations in Expansive Clays : II Computational Validation. *Transport in Porous Media*, Vol. 63, pp. 13-56, 2006.
- [45] Murad, M. A., Moyne, C., Micromechanical Computational Modeling of Expansive Porous Media. *C. R. Mecanique*, Vol. 330, pp. 865-870, 2002.

- [46] Murad, M. A., Moyne, C., A Dual-Porosity Model for Ionic Solute Transport in Expansive Clays. *Computational Geosciences*, Vol. 12, pp. 47-82, 2008.
- [47] Olivares, W., McQuarrie, D. A., Interaction Between Electrical Double Layers. *J. Phys. Chem.*, Vol. 84, pp. 863-867, 1980.
- [48] Rocha, A. C., Modelos Computacionais Multiescala de Meios Porosos Expansivos Derivados a Partir da Mecânica Estatística, Dissertação de Mestrado. LNCC, Petrópolis, Fevereiro 2013.
- [49] Sanchez-Palencia, E., Non-Homogeneous Media and Vibration Theory. Lecture Notes in Physics, Springer Verlag, 1980.
- [50] Springer, J. F., Pokrant M. A., Stevens F. A., Jr. Integral Equation Solutions for the Classical Electron Gas. *J. Chem. Phys.*, Vol. 88(11), pp. 7129-7137, 1973.
- [51] Tang Zixiang, Mier-y-Teran L., Davis H. T., Scriven, L. E., White H. S., Non-Local Free-Energy Density-Functional Theory Applied to the Electrical Double Layer. Part I : Symmetrical Electrolytes. *Molecular Physics*, Vol. 71(2), pp. 369-392, 1990.
- [52] Tang Zixiang, Scriven L. E., Davis H. T., Interactions between Primitive Electrical Double Layers. *J. Chem. Phys.*, Vol. 97(12), pp. 9258-9266, 1992.
- [53] Thiele E., Equation of State of Hard Spheres. *J. Chem. Phys.*, Vol. 39, 474, 1963.
- [54] Torquato S., Random Heterogeneous Materials : Microstructure and Macroscopic Properties. Springer-Verlag, New York, 2002.
- [55] Valleau, J. P., Ivkov R., Torrie G. M., Colloid stability : The Forces between the Charged Surfaces in an Electrolyte. *J. Chem. Phys.*, Vol. 95(1), pp. 520-533, 1991.
- [56] Van Olphen, An Introduction to Clay Colloid Chemistry : for Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists. Wiley, New York, 1977.
- [57] Waisman, E., Lebowitz, J. L., Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres. I. Method of solution. *J. Chem. Phys.*, Vol. 56(6), pp. 3086-3093, 1972.
- [58] Waisman, E., Lebowitz, J. L., Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres. II. Results. *J. Chem. Phys.*, Vol. 56(6), pp. 3093-3099, 1972.
- [59] Wertheim, M. S., Exact Solution of the Percus-Yevick Equation for Hard Spheres. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 10, 311, 1963. Erik
- [60] Wernersson, E., Kjellander, R., On the Effect of Image Charges and Ion-Wall Dispersion Forces on Electric Double Layer Interactions. *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, 2006.

## Annexe A

# Échelle nanoscopique

### A.1 Calcul de $\nabla \cdot \sigma_U$

On présente le calcul de la divergence du tenseur intermoléculaire de Irving-Kirkwood  $\sigma_U$ . Irving et Kirkwood [22] montrent qu'en supposant l'énergie intermoléculaire  $U$  dépendant seulement de  $R$ , le tenseur intermoléculaire  $\sigma_U$  s'écrit

$$\sigma_U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \int_0^1 d\alpha \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} U'(R) \rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha \mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha \mathbf{R} + \mathbf{R}) \quad (\text{A.1})$$

Pour simplifier la notation, l'indice "ij" est enlevé. Le but est de relier le résultat (A.1) ci-dessus avec celui de Olivares et McQuarrie (Eq. (25) de la référence [47])

$$\nabla \cdot \sigma_U(\mathbf{r}_1) = - \int d\mathbf{r}_2 \nabla_{\mathbf{r}_1} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{A.2})$$

Développons la fonction de corrélation  $\rho^{(2)}$  au voisinage des points  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r} + \mathbf{R}$  pour obtenir

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha \mathbf{R}, \mathbf{r} + \mathbf{R} - \alpha \mathbf{R}) = \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\alpha \mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^n}{n!} \right] \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{A.3})$$

où  $\nabla_{\mathbf{r}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$  désigne le gradient de  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$  par rapport à  $\mathbf{r}$  avec  $\mathbf{R}$  fixé et en introduisant la notation

$$(-\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^n = \underbrace{(-\mathbf{R}) \cdots (-\mathbf{R})}_{n \text{ fois}} : \underbrace{\nabla_{\mathbf{r}} \cdots \nabla_{\mathbf{r}}}_{n \text{ fois}} \quad (\text{A.4})$$

En intégrant la relation (A.3) par rapport à  $\alpha$ , on obtient

$$\int_0^1 \rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha \mathbf{R}, \mathbf{r} + \mathbf{R} - \alpha \mathbf{R}) d\alpha = \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^n}{(n+1)!} \right] \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{A.5})$$

En utilisant le résultat (A.5), la relation (A.1) devient

$$\sigma_U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} U'(R) \left\{ \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^n}{(n+1)!} \right] \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \right\} \quad (\text{A.6})$$

La divergence  $\nabla \cdot \sigma_U(\mathbf{r})$  est alors donnée par

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \sigma_U(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} U'(R) \cdot \left\{ \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^n}{(n+1)!} \right] \nabla_{\mathbf{r}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \right\} d\mathbf{R} \\
&= \frac{1}{2} \int U'(R) \frac{\mathbf{R}}{R} \left\{ \left[ \mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^{n+1}}{(n+1)!} \right] \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \right\} d\mathbf{R} \\
&= \frac{1}{2} \int U'(R) \frac{\mathbf{R}}{R} \left\{ \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^{n+1}}{(n+1)!} \right] \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \right\} d\mathbf{R} \\
&= \frac{1}{2} \int U'(R) \frac{\mathbf{R}}{R} \left\{ \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^n}{n!} \right] \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \right\} d\mathbf{R} \\
&= -\frac{1}{2} \int \nabla_{\mathbf{R}} U \left\{ \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^n}{n!} \right] \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \right\} d\mathbf{R} \tag{A.7}
\end{aligned}$$

La relation (A.3) pour  $\alpha = 1$  s'écrit

$$\left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\mathbf{R} \cdot \nabla_{\mathbf{r}})^n}{n!} \right] \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{r}) - \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \tag{A.8}$$

En combinant les deux résultats précédents, on obtient

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \sigma_U(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2} \int \nabla_{\mathbf{R}} U [\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{R}) - \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})] d\mathbf{R} \tag{A.9} \\
&= -\frac{1}{2} \left[ \int \nabla_{\mathbf{R}} U \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{R} - \int \nabla_{\mathbf{R}} U \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{R} \right]
\end{aligned}$$

Pour calculer le membre de droite, on effectue le changement de variable  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$  (avec  $\nabla_{\mathbf{R}} = -\nabla_{\mathbf{r}'}$ ) et  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}$  (avec  $\nabla_{\mathbf{R}} = \nabla_{\mathbf{r}'}$ ) respectivement dans les premier et deuxième termes. Pour les deux termes on a  $d\mathbf{R} = d\mathbf{r}'$  et on obtient donc

$$\begin{aligned}
\nabla \cdot \sigma_U(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \left[ \int \nabla_{\mathbf{r}'} U \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int \nabla_{\mathbf{r}'} U \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \tag{A.10} \\
&= \int \nabla_{\mathbf{r}'} U (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = - \int \nabla_{\mathbf{r}} U (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'
\end{aligned}$$

La divergence de  $\sigma_{el}$  (3.49) et  $\sigma_{core}$  (3.50) est obtenue en utilisant (3.35) avec la décomposition (3.42) pour le potentiel intermoléculaire. Pour  $\nabla \cdot \sigma_{el}$ , la corrélation totale  $g_{ij}$  sera remplacée par  $h_{ij}$  et le terme de Coulomb  $\sum_j \int d\mathbf{r}' q_j \nabla u^C$  est combiné avec  $\nabla \psi_s$  dans (3.28) donnant le potentiel électrostatique moyen apparaissant dans la contribution de Maxwell.

## A.2 Contraintes intermoléculaires pour l'arrangement stratifié

Ce paragraphe calcule la contrainte intermoléculaire dans une géométrie mono-dimensionnelle pour un arrangement stratifié. La représentation générale de Irving-

Kirkwood est donnée par

$$\boldsymbol{\sigma}_U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \left\{ \int_0^1 \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R} U'(R) \rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha \mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha \mathbf{R} + \mathbf{R}) d\alpha \right\} d\mathbf{R} \quad (\text{A.11})$$

où  $\mathbf{R}$  est un vecteur arbitraire passant le point  $\mathbf{r}$  et  $U(R)$  est le potentiel intermoléculaire.

On considère la microstructure de la Fig. A.1 composée de deux plaques parallèles avec  $-\delta < z < \delta$  où  $\delta = H - d/2$ .

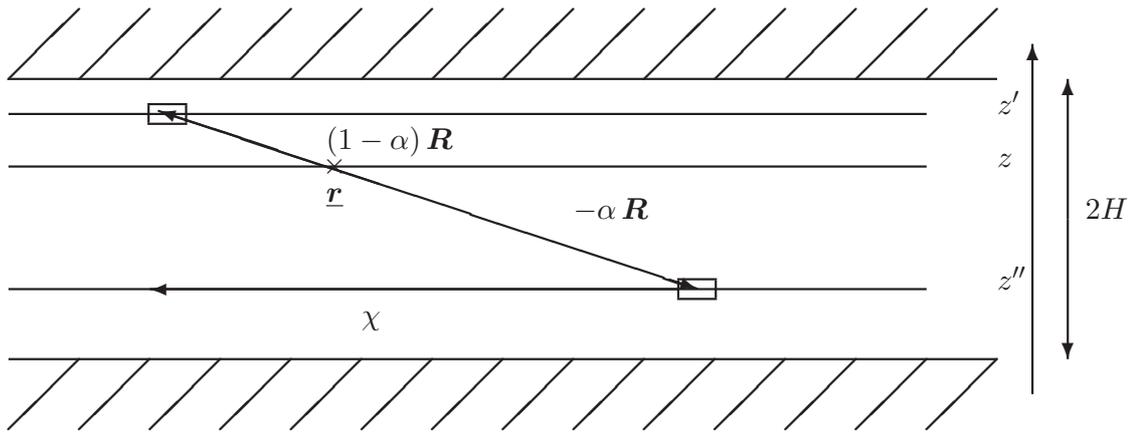


FIGURE A.1 – Microstructure stratifiée pour le calcul du tenseur de Irving-Kirkwood.

Pour calculer l'intégrale donnée par la relation (A.11), on commence par exprimer le vecteur  $\mathbf{R}$  en coordonnées cylindriques :  $\mathbf{R}_x = \chi \cos \theta$ ,  $\mathbf{R}_y = \chi \sin \theta$ ,  $\mathbf{R}_z = z' - z''$  où  $\chi$  est la longueur de la projection du vecteur  $\mathbf{R}$  sur un plan horizontal ( $Ox, Oy$ ) ;  $\theta$  est l'angle entre la direction  $Ox$  et la projection du vecteur  $\mathbf{R}$  et  $\alpha = (z - z'') / (z' - z'')$ .

En utilisant le changement des variables  $(R_x, R_y, R_z, \alpha) \rightarrow (\chi, \theta, z', z'')$  on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_x}{\partial \chi} &= \cos \theta & \frac{\partial R_x}{\partial \theta} &= -\chi \sin \theta & \frac{\partial R_x}{\partial z'} &= 0 & \frac{\partial R_x}{\partial z''} &= 0 \\ \frac{\partial R_y}{\partial \chi} &= \sin \theta & \frac{\partial R_y}{\partial \theta} &= \chi \cos \theta & \frac{\partial R_y}{\partial z'} &= 0 & \frac{\partial R_y}{\partial z''} &= 0 \\ \frac{\partial R_z}{\partial \chi} &= 0 & \frac{\partial R_z}{\partial \theta} &= 0 & \frac{\partial R_z}{\partial z'} &= 1 & \frac{\partial R_z}{\partial z''} &= -1 \\ \frac{\partial \alpha}{\partial \chi} &= 0 & \frac{\partial \alpha}{\partial \theta} &= 0 & \frac{\partial \alpha}{\partial z'} &= \frac{z'' - z}{(z' - z'')^2} & \frac{\partial \alpha}{\partial z''} &= \frac{z - z'}{(z' - z'')^2} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Le Jacobien  $J$  de la transformation est donné par :

$$J = \begin{vmatrix} \cos \theta & -\chi \sin \theta & 0 & 0 \\ \sin \theta & \chi \cos \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & \frac{z'' - z}{(z' - z'')^2} & \frac{z - z'}{(z' - z'')^2} \end{vmatrix} = -\frac{\chi}{z' - z''} \quad (\text{A.13})$$

En effectuant le changement de variables dans (A.11), il vient

$$dR_x dR_y dR_z d\alpha = |J| d\chi d\theta dz' dz'' = \frac{\chi}{|z' - z''|} d\chi d\theta dz' dz'' \quad (\text{A.14})$$

La fonction de corrélation  $\rho^{(2)}$  s'écrit :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r} - \alpha \mathbf{R}, \mathbf{r} - \alpha \mathbf{R} + \mathbf{R}) = \rho(z') \rho(z'') g(z', z'', \chi) \quad (\text{A.15})$$

On a  $R = \sqrt{\chi^2 + (z' - z'')^2}$  et

$$\mathbf{R} \otimes \mathbf{R} = \begin{pmatrix} \chi^2 \cos^2 \theta & \chi^2 \cos \theta \sin \theta & \chi(z' - z'') \cos \theta \\ \chi^2 \cos \theta \sin \theta & \chi^2 \sin^2 \theta & \chi(z' - z'') \sin \theta \\ \chi(z' - z'') \cos \theta & \chi(z' - z'') \sin \theta & (z' - z'')^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.16})$$

En combinant les résultats précédents, la contrainte intermoléculaire  $(\sigma_U)_{zz}$  est donnée par

$$\begin{aligned} (\sigma_U)_{zz} &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} \chi d\chi \int_z^\delta dz' \int_{-\delta}^z dz'' \frac{|z' - z''|}{R} U'(R) \rho(z') \rho(z'') g(z', z'', \chi) \\ &= \int_z^\delta dz' \rho(z') \int_{-\delta}^z dz'' \rho(z'') \int_0^{+\infty} 2\pi \chi d\chi \frac{z' - z''}{R} U'(R) g(z', z'', \chi) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Le facteur 1/2 de la relation (A.1) n'apparaît plus dans la relation précédente car les deux intégrales  $\int_z^\delta dz' \int_{-\delta}^z dz''$  et  $\int_{-\delta}^z dz' \int_z^\delta dz''$  avec un intégrande symétrique en  $z'$  et  $z''$  sont égales. La formule (A.17) au centre des plaques ( $z = 0$ ) est bien identique à celle fournie par Kjellander et Marčelja [27].

L'équation (3.116) est obtenue en imposant  $U(R) = \sum_{i,j} q_i q_j u^C$  et en remplaçant  $g_{ij}$  par  $h_{ij}$  pour pouvoir incorporer la composante de Coulomb dans la définition du potentiel électrostatique dans (3.28). De même, en imposant  $U(R) = u^{hs}$  avec  $u^{hs'} = -k_B T \delta(R - d^+)$ , l'équation (3.117) est obtenue directement en effectuant l'intégration en  $\chi$ .

On peut calculer également les autres composantes du tenseur intermoléculaire :

$$\begin{aligned} (\sigma_U)_{xx} &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\theta \cos^2 \theta \int_0^{+\infty} \chi^3 d\chi \left[ \int_{-\delta}^z dz' \rho(z') \int_z^\delta dz'' \rho(z'') \frac{U'(R)}{R|z' - z''|} g(z', z'', \chi) \right. \\ &\quad \left. + \int_z^\delta dz' \rho(z') \int_{-\delta}^z dz'' \rho(z'') \frac{U'(R)}{R|z' - z''|} g(z', z'', \chi) \right] \\ &= \frac{\pi}{2} \int_0^{+\infty} \chi^3 d\chi \left[ \int_{-\delta}^z dz' \rho(z') \int_z^\delta dz'' \rho(z'') \frac{U'(R)}{R|z' - z''|} g(z', z'', \chi) \right. \\ &\quad \left. + \int_z^\delta dz' \rho(z') \int_{-\delta}^z dz'' \rho(z'') \frac{U'(R)}{R|z' - z''|} g(z', z'', \chi) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

D'où il vient

$$(\sigma_U)_{xx} = \pi \int_0^{+\infty} \chi^3 d\chi \int_z^\delta dz' \rho(z') \int_{-\delta}^z dz'' \rho(z'') \frac{U'(R)}{R(z' - z'')} g(z', z'', \chi) \quad (\text{A.19})$$

Il est simple de montrer que

$$(\sigma_U)_{xz} = (\sigma_U)_{zx} = (\sigma_U)_{yx} = (\sigma_U)_{xy} = 0 \quad (\text{A.20})$$

## A.3 Résolution numérique des équations intégrales

On présente dans cette partie la discrétisation des équations intégrales

$$g_{\alpha i}^0(z) = \exp \left[ -\beta q_i \zeta + \frac{\beta q_i}{2\epsilon\epsilon_0} \int_0^H (z + z' - 2H + |z - z'|) \sum_j \rho_j^b q_j h_{\alpha j}^0(z') dz' \right. \\ \left. + \sum_j \rho_j^b \int_{-H-d/2}^{H+d/2} h_{\alpha j}^0(z') \tilde{C}_{ij}(|z - z'|) dz' \right] \quad (\text{A.21})$$

avec  $g_{\alpha i}^0(z) = 1 + h_{\alpha i}^0(z)$  et

$$\tilde{C}_{ij}(\chi) = 2\pi \int_{\chi}^{+\infty} \chi d\chi \tilde{c}_{ij}(\chi) \quad (\text{A.22})$$

où  $\tilde{c}_{ij}(r)$  est la somme du terme classique de sphères dures et de la correction à courte portée relative au terme de Coulomb :

$$\tilde{c}_{ij}(r) = c_{hs}(r) + \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon\epsilon_0 d} c_d^{sr}(r) \quad (\text{A.23})$$

D'où il vient

$$\tilde{C}_{ij}(\chi) = \tilde{C}_{hs}(\chi) + \frac{\beta z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon\epsilon_0 d} \tilde{C}_d^{sr}(\chi) . \quad (\text{A.24})$$

Les expressions analytiques pour  $\tilde{C}_{ij}(s)$  sont données dans les références [34, 35]. En utilisant la symétrie des profils ioniques, le dernier terme de l'équation (A.21) est donné par

$$\sum_j \rho_j^b \int_{-H-d/2}^{H+d/2} h_{\alpha j}^0(z') \tilde{C}_{ij}(|z - z'|) dz' = \int_0^{H+d/2} \left( \sum_j \rho_j^b h_{\alpha j}^0(z') \right) K(z, z') dz' \\ + z_i \int_0^{H+d/2} \left( \sum_j z_j \rho_j^b h_{\alpha j}^0 \right) L(z, z') dz' \quad (\text{A.25})$$

avec

$$K(z, z') = \tilde{C}_{hs}(|z - z'|) + \tilde{C}_{hs}(|z + z'|) \quad (\text{A.26})$$

$$L(z, z') = \frac{\beta e^2}{4\pi \epsilon\epsilon_0 d} \left[ \tilde{C}_d^{sr}(|z - z'|) + \tilde{C}_d^{sr}(|z + z'|) \right] \quad (\text{A.27})$$

Pour  $H - d/2 < z' < H + d/2$ ,  $h_{\alpha j}^0(z') = -1$ .

Au delà

$$\sum_j \rho_j^b \int_{-H-d/2}^{H+d/2} h_{\alpha j}^0(z') \tilde{C}_{ij}(|z - z'|) dz' = J(z) + \sum_j \rho_j^b \int_0^{H-d/2} h_{\alpha j}^0(z') K(z, z') dz' \\ + z_i \int_0^{H-d/2} \left( \sum_j z_j \rho_j^b h_{\alpha j}^0 \right) L(z, z') dz' \quad (\text{A.28})$$

avec

$$J(z) = - \left( \sum_j \rho_j^b \right) \int_{H-d/2}^{H+d/2} K(z, z') dz' \quad (\text{A.29})$$

La forme finale de (A.21) s'écrit

$$g_{\alpha i}^0(z) = \exp \left\{ -\beta z_i e \zeta + J(z) + \int_0^{H-d/2} \left( \sum_j \rho_j^b h_{\alpha j}^0(z') \right) K(z, z') dz' \right. \\ \left. + z_i \int_0^H \left( \sum_j \rho_j^b z_j h_{\alpha j}^0(z') \right) \left[ \frac{\beta e^2}{2\epsilon\epsilon_0} (z + z' - 2H + |z - z'|) + L(z, z') \right] dz' \right\} \quad (\text{A.30})$$

Le problème est résolu par une méthode de collocation qui consiste à écrire les deux équations intégrales (A.30) en  $M$  points  $[z_1 = 0, \dots, z_m, \dots, z_M = H - d/2]$  donnant  $2M$  équations discrètes dans le cas d'un électrolyte binaire. Le système est discrétisé en introduisant les fonctions d'interpolation  $P_m$  associées avec chaque noeud  $m$  et en dénotant  $g_{\alpha\pm}^m \equiv g_{\alpha\pm}^0(z_m)$  et  $h_{\alpha\pm}^m \equiv h_{\alpha\pm}^0(z_m)$ , on évalue les  $2M$  équations (A.30) aux points de collocation

$$g_{\alpha\pm}^m = \exp \left\{ -\beta z_{\pm} e \zeta + J(z_m) + \sum_{m=1}^M (\rho_+^b h_{\alpha+}^m + \rho_-^b h_{\alpha-}^m) \int_0^{H-d/2} K(z_m, z') P_m(z') dz' \right. \\ \left. + z_{\pm} \sum_{m=1}^M (z_+ \rho_+^b h_{\alpha+}^m + z_- \rho_-^b h_{\alpha-}^m) \times \right. \\ \left. \int_0^{H-d/2} \left[ \frac{\beta e^2}{2\epsilon\epsilon_0} (z_m + z' - 2H + |z_m - z'|) + L(z_m, z') \right] P_m(z') dz' \right\} \quad (\text{A.31})$$

Le système d'équations algébriques non linéaires obtenu est mis sous une forme adaptée à sa résolution par la méthode de Newton :

$$F_+^m = 1 + h_{\alpha+}^m - \exp \left\{ -\beta z_+ e \zeta + J(z_m) + \sum_{n=1}^M (\rho_+^b h_{\alpha+}^n + \rho_-^b h_{\alpha-}^n) a_{mn} \right. \\ \left. + z_+ \sum_{n=1}^M (z_+ \rho_+^b h_{\alpha+}^n + z_- \rho_-^b h_{\alpha-}^n) \left( b_{mn} + \frac{\beta e^2}{2\epsilon\epsilon_0} d_{mn} \right) \right\} \quad (\text{A.32})$$

$$F_-^m = 1 + h_{\alpha-}^m - \exp \left\{ -\beta z_- e \zeta + J(z_m) + \sum_{n=1}^M (\rho_+^b h_{\alpha+}^n + \rho_-^b h_{\alpha-}^n) a_{mn} \right. \\ \left. + z_- \sum_{n=1}^M (z_+ \rho_+^b h_{\alpha+}^n + z_- \rho_-^b h_{\alpha-}^n) \left( b_{nm} + \frac{\beta e^2}{2\epsilon\epsilon_0} d_{mn} \right) \right\} \quad (\text{A.33})$$

avec

$$a_{mn} = \int_0^{H-d/2} K(z_m, z') P_n(z') dz' \quad (\text{A.34})$$

$$b_{mn} = \int_0^{H-d/2} L(z_m, z') P_n(z') dz' \quad (\text{A.35})$$

$$d_{mn} = \int_0^{H-d/2} (z_m + z' - 2H + |z_m - z'|) P_n(z') dz' \quad (\text{A.36})$$

En posant

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} (F_+) \\ (F_-) \end{bmatrix} \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial F_+}{\partial h_{\alpha+}} \right) & \left( \frac{\partial F_+}{\partial h_{\alpha-}} \right) \\ \left( \frac{\partial F_-}{\partial h_{\alpha+}} \right) & \left( \frac{\partial F_-}{\partial h_{\alpha-}} \right) \end{bmatrix} \quad \mathbf{H} = \begin{bmatrix} (h_{\alpha+}) \\ (h_{\alpha-}) \end{bmatrix} \quad (\text{A.37})$$

le problème de Newton à résoudre à l'itération  $k + 1$  est donné par

$$0 - \mathbf{F}(\mathbf{H}^{(k)}) = \mathbf{A}^{(k)} (\mathbf{H}^{(k+1)} - \mathbf{H}^{(k)}) \quad (\text{A.38})$$

Les coefficients  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  et  $d_{ij}$  sont calculés en utilisant des fonctions d'interpolation  $P_m$  linéaires par morceaux.



# Annexe B

## Calcul de l'image

### B.1 Calcul des potentiels d'images

Le potentiel d'images est la perturbation du potentiel électrique due à une discontinuité de permittivité électrique : ici le fluide compris entre deux plans infinis parallèles n'a pas nécessairement la même permittivité électrique que les deux milieux solides semi-infinis situés de part et d'autre du fluide.

L'objectif est de calculer le potentiel d'images pour une charge  $Q$  localisée dans la phase fluide, c'est-à-dire la différence entre le potentiel électrique effectivement créé par cette charge et le potentiel de Coulomb obtenu si tout l'espace avait la permittivité du fluide. Plutôt que de chercher cette solution en superposant les images successives de la charge au travers de deux interfaces fluide-solide, nous allons d'abord calculer analytiquement, dans l'espace de Hankel le potentiel  $\tilde{\phi}$  créé par une charge  $\tilde{Q}(k)$  localisée à la position  $z_i$  ( $z = 0$  désigne le plan au centre de la phase fluide, les deux interfaces fluide-solide sont localisées en  $z = \pm H$ ).

Après transformation de Hankel<sup>1</sup>, le problème s'écrit :

---

1. Le laplacien d'une fonction  $\phi(r, z)$  s'écrit  $\Delta\phi = \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\phi}{\partial r}\right)$ . Sa transformée de Hankel vaut  $\tilde{\Delta}\phi = \frac{d^2\tilde{\phi}}{dz^2} - k^2\tilde{\phi}$  où  $\tilde{\phi}(k, z)$  est la transformée de Hankel de  $\phi$ .

$$\left\{ \begin{array}{l}
\frac{d^2 \tilde{\phi}_2}{dz^2} - k^2 \tilde{\phi}_2 = 0 \quad -\infty < z < -H \\
\tilde{\phi}_2 = \tilde{\phi}_1 \\
\text{et} \quad -\epsilon_2 \frac{d\tilde{\phi}_2}{dz} = -\epsilon_1 \frac{d\tilde{\phi}_1}{dz} \quad z = -H \\
\frac{d^2 \tilde{\phi}_1}{dz^2} - k^2 \tilde{\phi}_1 = 0 \quad -H < z < z_i \\
\tilde{\phi}_1(z_i^-) = \tilde{\phi}_1(z_i^+) \\
\text{et} \quad -\epsilon_1 \left. \frac{d\tilde{\phi}_1}{dz} \right|_{z_i^-} + \tilde{Q} = -\epsilon_1 \left. \frac{d\tilde{\phi}_1}{dz} \right|_{z_i^+} \quad z = z_i \\
\frac{d^2 \tilde{\phi}_1}{dz^2} - k^2 \tilde{\phi}_1 = 0 \quad z_i < z < H \\
\tilde{\phi}_2 = \tilde{\phi}_1 \\
\text{et} \quad -\epsilon_2 \frac{d\tilde{\phi}_2}{dz} = -\epsilon_1 \frac{d\tilde{\phi}_1}{dz} \quad z = H \\
\frac{d^2 \tilde{\phi}_2}{dz^2} - k^2 \tilde{\phi}_2 = 0 \quad H < z < +\infty
\end{array} \right. \quad (\text{B.1})$$

Soit après avoir résolu le problème dans les deux milieux semi-infinis externes et en ayant posé  $\phi = \phi_1$  :

$$\left\{ \begin{array}{l}
-\epsilon_1 \frac{d\tilde{\phi}}{dz} = -\epsilon_2 k \tilde{\phi} \quad z = -H \\
\frac{d^2 \tilde{\phi}}{dz^2} - k^2 \tilde{\phi} = 0 \quad -H < z < z_i \\
\tilde{\phi}(z_i^-) = \tilde{\phi}(z_i^+) \\
\text{et} \quad -\epsilon_1 \left. \frac{d\tilde{\phi}}{dz} \right|_{z_i^-} + \tilde{Q} = -\epsilon_1 \left. \frac{d\tilde{\phi}}{dz} \right|_{z_i^+} \quad z = z_i \\
\frac{d^2 \tilde{\phi}}{dz^2} - k^2 \tilde{\phi} = 0 \quad z_i < z < H \\
-\epsilon_1 \frac{d\tilde{\phi}}{dz} = \epsilon_2 k \tilde{\phi} \quad z = H
\end{array} \right. \quad (\text{B.2})$$

Si la permittivité électrique vaut  $\epsilon_1$  dans tout l'espace, la solution est donnée par

$$\begin{aligned}
\tilde{\phi}^\circ &= \frac{\tilde{Q}}{2\epsilon_1 k} \exp[k(z - z_i)] \quad -\infty < z < z_i \\
\tilde{\phi}^\circ &= \frac{\tilde{Q}}{2\epsilon_1 k} \exp[-k(z - z_i)] \quad z_i < z < +\infty
\end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

La solution du problème (B.2) est donnée par :

$$\begin{aligned}
\tilde{\phi} &= A \cosh(kz) + B \sinh(kz) \quad -H < z < z_i \\
\tilde{\phi} &= C \cosh(kz) + D \sinh(kz) \quad z_i < z < H
\end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

La condition limite en  $z = -H$  permet d'écrire

$$\epsilon_1 k (-A \sinh kH + B \cosh kH) = \epsilon_2 k (A \cosh kH - B \sinh kH) \quad (\text{B.5})$$

soit

$$B = A \frac{\epsilon_2 \cosh kH + \epsilon_1 \sinh kH}{\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH} \quad (\text{B.6})$$

et pour  $-H < z < z_i$

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} &= A \left[ \cosh(kz) + \frac{\epsilon_2 \cosh kH + \epsilon_1 \sinh kH}{\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH} \sinh(kz) \right] \\ &= A \frac{\epsilon_1 \cosh [k(H+z)] + \epsilon_2 \sinh [k(H+z)]}{\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

et de même en  $z = H$

$$-\epsilon_1 k (C \sinh kH + D \cosh kH) = \epsilon_2 k (C \cosh kH + D \sinh kH) \quad (\text{B.8})$$

soit

$$D = -C \frac{\epsilon_2 \cosh kH + \epsilon_1 \sinh kH}{\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH} \quad (\text{B.9})$$

et pour  $z_i < z < H$

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} &= C \left[ \cosh(kz) - \frac{\epsilon_2 \cosh kH + \epsilon_1 \sinh kH}{\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH} \sinh(kz) \right] \\ &= C \frac{\epsilon_1 \cosh [k(H-z)] + \epsilon_2 \sinh [k(H-z)]}{\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Les conditions en  $z = z_i$  s'écrivent :

$$\tilde{\phi}(z_i^-) = \tilde{\phi}(z_i^+) \quad (\text{B.11})$$

$$-\epsilon_1 \left. \frac{d\tilde{\phi}}{dz} \right|_{z_i^-} + \tilde{Q} = -\epsilon_1 \left. \frac{d\tilde{\phi}}{dz} \right|_{z_i^+} \quad (\text{B.12})$$

D'où

$$\begin{aligned} &A [\epsilon_1 \cosh k(H+z_i) + \epsilon_2 \sinh k(H+z_i)] - \\ &C [\epsilon_1 \cosh k(H-z_i) + \epsilon_2 \sinh k(H-z_i)] = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned} &A [\epsilon_2 \cosh k(H+z_i) + \epsilon_1 \sinh k(H+z_i)] + \\ &C [\epsilon_2 \cosh k(H-z_i) + \epsilon_1 \sinh k(H-z_i)] = \\ &\frac{\tilde{Q}}{k\epsilon_1} [\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH] \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Il vient

$$A = \frac{\tilde{Q}}{k\epsilon_1} [\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH] \frac{\epsilon_1 \cosh k(H-z_i) + \epsilon_2 \sinh k(H-z_i)}{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \sinh 2kH + 2\epsilon_1\epsilon_2 \cosh 2kH} \quad (\text{B.15})$$

et donc pour  $-H < z < z_i$

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} = & \frac{\tilde{Q}}{\epsilon_1 k} \frac{[\epsilon_1 \cosh k(H - z_i) + \epsilon_2 \sinh k(H - z_i)]}{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \sinh 2kH + 2\epsilon_1 \epsilon_2 \cosh 2kH} \\ & \times [\epsilon_1 \cosh k(H + z) + \epsilon_2 \sinh k(H + z)] \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

et pour  $z_i < z < H$

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} = & \frac{\tilde{Q}}{\epsilon_1 k} \frac{[\epsilon_1 \cosh k(H + z_i) + \epsilon_2 \sinh k(H + z_i)]}{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \sinh 2kH + 2\epsilon_1 \epsilon_2 \cosh 2kH} \\ & \times [\epsilon_1 \cosh k(H - z) + \epsilon_2 \sinh k(H - z)] \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

La contribution des images  $\tilde{\phi}^{\text{im}} = \tilde{\phi} - \tilde{\phi}^\circ$  vaut donc en utilisant les relations (B.3) :

Pour  $-H < z < z_i$  :

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}^{\text{im}} = & \frac{\tilde{Q}}{\epsilon_1 k} \left\{ \frac{[\epsilon_1 \cosh k(H - z_i) + \epsilon_2 \sinh k(H - z_i)]}{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \sinh 2kH + 2\epsilon_1 \epsilon_2 \cosh 2kH} \right. \\ & \times [\epsilon_1 \cosh k(H + z) + \epsilon_2 \sinh k(H + z)] \\ & \left. - \frac{\exp[k(z - z_i)]}{2} \right\} = \frac{\tilde{Q}}{\epsilon_1 k} \frac{\text{Num}}{\text{Den}} \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

où

$$\begin{aligned} \text{Den} &= (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \sinh 2kH + 2\epsilon_1 \epsilon_2 \cosh 2kH \\ &= \frac{e^{2kH}}{2} (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + 2\epsilon_1 \epsilon_2) - \frac{e^{-2kH}}{2} (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 - 2\epsilon_1 \epsilon_2) \\ &= \frac{e^{2kH}}{2} (\epsilon_1 + \epsilon_2)^2 (1 + e^{-2kH} \epsilon_D) (1 - e^{-2kH} \epsilon_D) \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

avec  $\epsilon_D = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}$ . Sachant que  $\exp[k(z - z_i)] = \cosh k(z - z_i) + \sinh k(z - z_i)$  et en développant les arguments des sinus et cosinus hyperboliques, il vient :

$$\begin{aligned} \text{Num} &= [\epsilon_1 \cosh k(H - z_i) + \epsilon_2 \sinh k(H - z_i)] \\ & \times [\epsilon_1 \cosh k(H + z) + \epsilon_2 \sinh k(H + z)] \\ & - \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \sinh 2kH + 2\epsilon_1 \epsilon_2 \cosh 2kH] [\cosh k(z - z_i) + \sinh k(z - z_i)] \\ & = [\epsilon_1 (\cosh kH \cosh kz_i - \sinh kH \sinh kz_i) + \\ & \quad \epsilon_2 (\sinh kH \cosh kz_i - \sinh kz_i \cosh kH)] \\ & \times [\epsilon_1 (\cosh kH \cosh kz + \sinh kH \sinh kz) + \\ & \quad \epsilon_2 (\sinh kH \cosh kz + \cosh kH \sinh kz)] \\ & - [\cosh kz \cosh kz_i - \sinh kz \sinh kz_i + \sinh kz \cosh kz_i - \cosh kz \sinh kz_i] \\ & \times [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \cosh kH \sinh kH + \epsilon_1 \epsilon_2 (\cosh^2 kH + \sinh^2 kH)] \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

En réorganisant les termes, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \text{Num} = & \cosh kz_i \cosh kz \left[ (\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH)^2 - (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \cosh kH \sinh kH \right. \\
 & \left. - \epsilon_1 \epsilon_2 (\cosh^2 kH + \sinh^2 kH) \right] \\
 & + \cosh kz_i \sinh kz \left[ (\epsilon_1 \sinh kH + \epsilon_2 \cosh kH) (\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH) \right. \\
 & \left. - (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \cosh kH \sinh kH - \epsilon_1 \epsilon_2 (\cosh^2 kH + \sinh^2 kH) \right] \\
 & + \sinh kz_i \cosh kz \left[ - (\epsilon_1 \cosh kH + \epsilon_2 \sinh kH) (\epsilon_1 \sinh kH + \epsilon_2 \cosh kH) \right. \\
 & \left. + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \cosh kH \sinh kH + \epsilon_1 \epsilon_2 (\cosh^2 kH + \sinh^2 kH) \right] \\
 & + \sinh kz_i \sinh kz \left[ - (\epsilon_1 \sinh kH + \epsilon_2 \cosh kH)^2 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2) \cosh kH \sinh kH \right. \\
 & \left. + \epsilon_1 \epsilon_2 (\cosh^2 kH + \sinh^2 kH) \right] \tag{B.22}
 \end{aligned}$$

En simplifiant les différents termes, on arrive à :

$$\begin{aligned}
 \text{Num} = & \cosh kz_i \cosh kz \left[ \epsilon_1^2 (\cosh^2 kH - \cosh kH \sinh kH) \right. \\
 & \left. + \epsilon_2^2 (\sinh^2 kH - \cosh kH \sinh kH) \right. \\
 & \left. + \epsilon_1 \epsilon_2 (2 \cosh kH \sinh kH - \cosh^2 kH - \sinh^2 kH) \right] \\
 & + \sinh kz_i \sinh kz \left[ \epsilon_1^2 (\cosh kH \sinh kH - \sinh^2 kH) \right. \\
 & \left. + \epsilon_2^2 (\cosh kH \sinh kH - \cosh kH \sinh kH) \right. \\
 & \left. + \epsilon_1 \epsilon_2 (2 \cosh kH \sinh kH - \cosh^2 kH - \sinh^2 kH) \right] \tag{B.23}
 \end{aligned}$$

et revenant aux exponentielles :

$$\begin{aligned}
 \text{Num} = & \cosh kz_i \cosh kz \frac{1}{2} \left[ e^{-2kH} (\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2) \right] \\
 & + \sinh kz_i \sinh kz \frac{1}{2} \left[ -e^{-2kH} (\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2) \right] \tag{B.24}
 \end{aligned}$$

et finalement

$$\tilde{\phi} = \frac{\tilde{Q}}{k \epsilon_1} \left( \frac{\epsilon_D}{e^{2kH} - \epsilon_D} \cosh kz_i \cosh kz + \frac{\epsilon_D}{e^{2kH} + \epsilon_D} \sinh kz_i \sinh kz \right) \tag{B.25}$$

Pour  $z_i < z < H$ , il suffit de changer  $z$  en  $-z$  et  $z_i$  en  $-z_i$ , ce qui laisse le résultat (B.25) inchangé.

Si la source est d'intensité 1,  $Q = \delta(r)/2\pi r$  et  $\tilde{Q} = 1$ . La formule précédente est la même que la formule (2.3) de la référence [26] (dans laquelle on a posé  $\epsilon_1 = 4\pi \epsilon_1$ ).

$$\begin{aligned}
 \tilde{\phi} &= \frac{1}{k \epsilon_1} \left( \frac{\epsilon_D}{e^{2kH} - \epsilon_D} \cosh kz_i \cosh kz + \frac{\epsilon_D}{e^{2kH} + \epsilon_D} \sinh kz_i \sinh kz \right) \\
 &= \frac{1}{k \epsilon_1} \frac{\epsilon_D}{e^{4kH} - \epsilon_D^2} \left\{ e^{2kH} \cosh [k(z + z_i)] + \epsilon_D \cosh [k(z - z_i)] \right\} \tag{B.26}
 \end{aligned}$$

## B.2 Développement en images

Le résultat précédent (B.26) peut être interprété en termes d'images. Écrivons que

$$\cosh x = \frac{e^x}{2} (1 + e^{-2x}) \tag{B.27}$$

il vient :

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} &= \frac{\epsilon_D}{2k \epsilon_1} \left\{ e^{-k(2H-|z_i+z|)} + e^{-k(2H+|z_i+z|)} + \epsilon_D \left[ e^{-k(4H-|z_i-z|)} + e^{-k(4H+|z_i-z|)} \right] \right\} \\ &\quad \times \frac{1}{1 - \epsilon_D^2 e^{-4kH}} \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

Comme

$$\frac{1}{1-u} = 1 + u + u^2 + \dots = \sum_{n=0}^{n=\infty} u^n \quad (\text{B.29})$$

nous avons :

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} &= \frac{\epsilon_D}{2k \epsilon_1} \sum_{n=0}^{n=\infty} (\epsilon_D^2 e^{-4kH})^n \\ &\quad \times \left\{ e^{-k(2H-|z_i+z|)} + e^{-k(2H+|z_i+z|)} + \epsilon_D \left[ e^{-k(4H-|z_i-z|)} + e^{-k(4H+|z_i-z|)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

D'où

$$\begin{aligned} \tilde{\phi} &= \frac{\epsilon_D}{2k \epsilon_1} \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ \epsilon_D^{2n} \left[ e^{-k[(2n+1)2H-|z_i+z|]} + e^{-k[(2n+1)2H+|z_i+z|]} \right] \right. \\ &\quad \left. + \epsilon_D^{2n+1} \left[ e^{-k[2(n+1)2H-|z_i-z|]} + e^{-k[2(n+1)2H+|z_i-z|]} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

On remarquera que l'on peut, dans l'expression précédente, remplacer  $|z+z_i|$  par  $(z+z_i)$  et  $|z_i-z|$  par  $(z_i-z)$ . Notons également que  $|z+z_i| \leq 2H$  et  $|z_i-z| \leq 2H$ . Comme

$$\mathcal{H} \left( \frac{1}{4\pi\sqrt{r^2+z^2}} \right) = \frac{1}{2k} e^{-k|z|} \quad (\text{B.32})$$

le résultat final s'écrit :

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\epsilon_D}{4\pi \epsilon_1} \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ \epsilon_D^{2n} \left[ \frac{1}{\sqrt{r^2 + [(2n+1)2H - (z_i+z)]^2}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{r^2 + [(2n+1)2H + (z_i+z)]^2}} \right] \right. \\ &\quad \left. \times \epsilon_D^{2n+1} \left[ \frac{1}{\sqrt{r^2 + [2(n+1)2H - (z_i-z)]^2}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{r^2 + [2(n+1)2H + (z_i-z)]^2}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

ou

$$\phi = \frac{1}{4\pi \epsilon_1} \sum_{n=1}^{n=+\infty} \epsilon_D^n \left[ \frac{1}{\sqrt{r^2 + [z - (-1)^n z_i - 2nH]^2}} + \frac{1}{\sqrt{r^2 + [z - (-1)^n z_i + 2nH]^2}} \right] \quad (\text{B.34})$$

L'interprétation de la formule (B.34) est immédiate : il s'agit de superposer les images successives ( $1 \leq n < \infty$ ) du point  $z_i$  au travers des deux plans,  $(-1)^n z_i + 2nH$  et  $(-1)^n z_i - 2nH$ , la charge étant multipliée par  $\epsilon_D^n$ .

### B.3 Contribution des images au potentiel électrique moyen

La contribution des images au potentiel électrique moyen  $\psi^I(z)$  est donnée par :

$$\begin{aligned} \psi^I(z) = & \sum_j \int 2\pi\chi d\chi \int dz' q_j \rho_j(z') \Phi^I(\chi, z, z') \\ & + \sigma \int 2\pi\chi d\chi [\Phi^I(\chi, z, -H) + \Phi^I(\chi, z, H)] \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

où le second terme du membre de droite correspond à la contribution des images des interfaces fluide/solide.

Les images n'apparaissent que si la permittivité électrique de la phase solide est différente de la permittivité électrique de la phase fluide. Comme, pour une répartition donnée des ions, le problème électrostatique de Poisson pour des interfaces avec une densité surfacique de charge  $\sigma$  donnée est indépendant de la phase solide, la contribution des images au potentiel électrique moyen doit être nulle. Vérifions ce point dans le cas d'une double couche comprise entre deux interfaces planes fluide/solide séparée par la distance  $2H$ .

Dans ces cas, l'électroneutralité globale du système permet d'écrire :

$$\sum_j \int dz' q_j \rho_j(z') + 2\sigma = 0 \quad (\text{B.36})$$

et la contribution des images au potentiel électrostatique moyen (B.35) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \psi^I(z) = & \sum_j \int dz' q_j \rho_j(z') \int 2\pi\chi d\chi \left\{ \Phi^I(\chi, z, z') \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} [\Phi^I(\chi, z, -H) + \Phi^I(\chi, z, H)] \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

En utilisant la propriété de la transformée de Hankel  $\int 2\pi\chi d\chi f(\chi) = \tilde{f}(k=0)$ , l'intégrale en  $\chi$  est donnée par

$$\int 2\pi\chi d\chi \left\{ \Phi^I(\chi, z, z') - \frac{1}{2} [\Phi^I(\chi, z, -H) + \Phi^I(\chi, z, H)] \right\} = \lim_{k \rightarrow 0} \left\{ \tilde{\Phi}^I(k, z, z') - \frac{1}{2} [\tilde{\Phi}^I(k, z, -H) + \tilde{\Phi}^I(k, z, H)] \right\} \quad (\text{B.38})$$

Le terme entre accolades de l'expression précédente vaut

$$\left\{ - \right\} = \frac{1}{k\epsilon_1} \left[ \frac{\epsilon_D}{e^{kd} - \epsilon_D} \cosh kz (\cosh kz' - \cosh kH) + \frac{\epsilon_D}{e^{kd} + \epsilon_D} \sinh kz' \sinh kz' \right] = \mathcal{O}(k) \quad (\text{B.39})$$

et tend donc vers 0 quand  $k \rightarrow 0$ . La contribution des images au potentiel moyen est donc bien nulle. Le potentiel électrique moyen  $\psi(z)$  peut donc être calculé simplement à l'aide du potentiel coulombien en ignorant les images.

## B.4 Relation de réciprocité de Green

Soit  $\psi_1$  et  $\psi_2$  deux potentiels électriques correspondant aux densités volumiques de charges  $\rho_1$  et  $\rho_2$ . On suppose que ces distributions de charges sont telles que le potentiel est nul à l'infini (il n'y a pas de charges à l'infini).

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi_1) + \rho_1 = 0 \quad (\text{B.40})$$

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi_2) + \rho_2 = 0 \quad (\text{B.41})$$

Comme

$$\psi_2 \nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi_1) = \nabla \cdot (\epsilon \psi_2 \nabla \psi_1) - \epsilon \nabla \psi_1 \cdot \nabla \psi_2 \quad (\text{B.42})$$

$$\psi_1 \nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi_2) = \nabla \cdot (\epsilon \psi_1 \nabla \psi_2) - \epsilon \nabla \psi_2 \cdot \nabla \psi_1 \quad (\text{B.43})$$

la différence des deux relations précédentes conduit à :

$$\psi_2 \nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi_1) - \psi_1 \nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi_2) = \nabla \cdot (\epsilon \psi_2 \nabla \psi_1) - \nabla \cdot (\epsilon \psi_1 \nabla \psi_2) \quad (\text{B.44})$$

Intégrons cette relation sur un grand volume fermé  $V$  de frontière  $\partial V$  et de normale extérieure  $\mathbf{n}$ . Il vient :

$$\begin{aligned} & \int_V [\psi_2 \nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi_1) - \psi_1 \nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi_2)] dV \\ & = \int_{\partial V} [\epsilon \psi_2 \nabla \psi_1 - \epsilon \psi_1 \nabla \psi_2] \cdot \mathbf{n} dS = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

Dans la limite d'un grand volume  $V$ , le terme d'intégrale de surface est nul. En effet, pour une charge ponctuelle  $q$  et un volume sphérique de rayon  $R$  grand,  $\psi \simeq$

$q/(4\pi\epsilon r)$ ,  $-\nabla\psi\cdot\mathbf{n}\simeq q/(4\pi\epsilon r^2)$ ,  $S=4\pi R^2$  et  $\int_{\partial V}[-]dS$  se comporte comme  $1/R$ . D'où la relation de réciprocité de Green :

$$\int_V \rho_1 \psi_2 dV = \int_V \rho_2 \psi_1 dV \quad (\text{B.46})$$

Si les charges 1 et 2 sont des dirac-unités  $\rho_1 = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$  et  $\rho_2 = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$ , il vient :

$$\psi_2(\mathbf{r}_1) = \psi_1(\mathbf{r}_2) \quad (\text{B.47})$$

soit encore

$$\Phi(\mathbf{r}_1/\mathbf{r}_2) = \Phi(\mathbf{r}_2/\mathbf{r}_1) \quad (\text{B.48})$$

où  $\Phi(\mathbf{r}_1/\mathbf{r}_2)$  désigne le champ électrique au point  $\mathbf{r}_1$  sachant que l'on a une charge unité au point  $\mathbf{r}_2$ .



# Annexe C

## Transformée de Fourier

### C.1 Transformée 1D

La transformée de Fourier 1D,  $F(k)$ , d'une fonction  $f(x)$  (nulle pour  $x < 0$ ) est donnée par :

$$F(k) = \int_0^{+\infty} f(x) \exp(-i k x) dx \quad (\text{C.1})$$

Si l'on effectue cette transformée (et son inverse) au moyen de Matlab, les fonctions `fft` qui à  $x(n)$  associe  $X(m)$  et `ifft` qui à  $X(m)$  associe  $x(n)$  sont définies par :

$$X(m) = \sum_{n=1}^N x(n) \exp \left[ -2 \pi i (m-1) \frac{(n-1)}{N} \right] \quad \text{pour } 1 \leq m \leq N \quad (\text{C.2})$$

$$x(n) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N X(m) \exp \left[ 2 \pi i (m-1) \frac{(n-1)}{N} \right] \quad \text{pour } 1 \leq n \leq N \quad (\text{C.3})$$

On a alors :

$$\begin{aligned} x_n &= (n-1)\Delta x = \frac{n-1}{N} x_{max} \\ k_m &= (m-1)\Delta k = \frac{m-1}{N} k_{max} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

$$\text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta x = \frac{x_{max}}{N} \\ \Delta k = \frac{k_{max}}{N} \\ k_{max} = \frac{2 \pi N}{r_{max}} \end{array} \right. \quad (\text{C.5})$$

Posons  $m' = m - 1 - N/2$  ( $-N/2 \leq m' \leq N/2 - 1$ ), il vient

$$\begin{aligned}
 X'(m') = X\left(1 + m' + \frac{N}{2}\right) &= \sum_{n=1}^N x(n) \exp\left[-2i\pi\left(m' + \frac{N}{2}\right)\frac{(n-1)}{N}\right] \\
 &= \sum_{n=1}^N x(n) \exp\left[-2i\pi\frac{m'(n-1)}{N}\right] \exp[-i\pi(n-1)] \quad (\text{C.6}) \\
 &= \sum_{n=1}^N (-1)^{n-1} x(n) \left\{ \cos\left[2\pi\frac{m'(n-1)}{N}\right] - i \sin\left[2\pi\frac{m'(n-1)}{N}\right] \right\}
 \end{aligned}$$

D'où il est immédiat de voir que :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Re}[X'(-m')] &= +\mathcal{Re}[X'(m')] \\
 \mathcal{Im}[X'(-m')] &= -\mathcal{Im}[X'(m')]
 \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

La transformation de Fourier 1D est donc symétrique par rapport au point médian. Quand la fréquence ( $k$ ) augmente, le calcul de l'intégrale (C.1) devient de plus en plus difficile, le nombre de valeurs de  $f$  utilisées par période allant en diminuant.

Si l'on veut obtenir la transformée de Fourier de la fonction  $f(x)$ , il faut donc que pour  $m = N/2$  la transformée de Fourier  $F(k)$  tende vers 0 et prolonger la transformée au-delà de  $m = N/2$  par 0. Le même commentaire vaut pour la transformée inverse. Dans le cas 3D du paragraphe suivant, la symétrie n'existe plus du fait du facteur  $1/k$  au dénominateur mais le commentaire précédent reste également valable.

## C.2 Transformée 3D

Si  $V(\mathbf{r})$  est une fonction du vecteur  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  et  $\widehat{V}(\mathbf{k})$  sa transformée de Fourier, on alors :

$$\widehat{V}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (\text{C.8})$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} \widehat{V}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{k} \quad (\text{C.9})$$

$$(\text{C.10})$$

Une intégrale triple de la forme

$$\widehat{V}(|\mathbf{k}|) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} V(|\mathbf{r}|) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (\text{C.11})$$

peut être convertie en une intégrale simple en passant en coordonnées sphériques

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi & 0 \leq r < \infty \\ y = r \sin \theta \sin \phi & 0 \leq \theta < \pi \\ z = r \cos \theta & 0 \leq \phi < 2\pi \end{cases} \quad (\text{C.12})$$

$$\begin{aligned} d\mathbf{r} &= dx dy dz \rightarrow r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} &\rightarrow k r \cos \theta \quad \text{avec} \quad \mathbf{k} = (0 \ 0 \ k)^T \end{aligned}$$

et donc :

$$\widehat{V}(|\mathbf{k}|) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} V(r) \exp(-i k r \cos \theta) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (\text{C.13})$$

L'intégrale sur  $\phi$  donne  $2\pi$ . L'intégrale sur  $\theta$  donne :

$$\widehat{V}(|\mathbf{k}|) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty V(r) \frac{r \sin(kr)}{k} dr \quad (\text{C.14})$$

De la même manière,

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \int \int \widehat{V}(\mathbf{k}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \widehat{V}(k) \exp(i k r \cos \theta) k^2 \sin \theta dk d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^\infty \int_0^\pi \widehat{V}(k) \exp(i k r \cos \theta) k^2 \sin \theta dk d\theta \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^\infty \widehat{V}(k) \left[ -\frac{\exp(i k r \cos \theta)}{i k r} \right]_{\theta=0}^{\theta=\pi} k^2 dk \\ &= \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty \widehat{V}(k) \frac{k \sin(kr)}{r} dk \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Si l'on effectue cette transformée au moyen de Matlab, sachant que

$$\begin{aligned} r_n &= (n-1)\Delta r = \frac{n-1}{N} r_{max} \\ k_m &= (m-1)\Delta k = \frac{m-1}{N} k_{max} \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} \Delta r = \frac{r_{max}}{N} \\ \Delta k = \frac{k_{max}}{N} \\ k_{max} = \frac{2\pi N}{r_{max}} \end{cases} \quad (\text{C.17})$$

Si  $\widehat{V}(k) = \mathcal{F}(V)$  au sens de (C.8),

$$\widehat{V}(k_m) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Delta r}{k_m} \text{imag}[-\text{fft}(\mathbf{V} \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{C.18})$$

$$V(r_n) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{k_{max}}{r_n} \text{imag}[\text{ifft}(\widehat{\mathbf{V}} \cdot \mathbf{k})] \quad (\text{C.19})$$

La difficulté est dans la convolution :

$$\widehat{U * V} = (2\pi)^{3/2} \widehat{U} \widehat{V} \quad (\text{C.20})$$

$$= 4\pi \frac{\Delta r^2}{k_m^2} \text{imag}[-\text{fft}(\mathbf{U} * \mathbf{r})] \cdot \text{imag}[-\text{fft}(\mathbf{V} * \mathbf{r})] \quad (\text{C.21})$$

Pour remédier à cette difficulté, il peut être efficient de redéfinir la transformée de Fourier. On pourra donc au choix utiliser l'une des deux colonnes du tableau ci-dessous.

$\widehat{V}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$	$\widehat{V}(\mathbf{k}) = \iiint_{-\infty}^{\infty} V(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$
$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} \widehat{V}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{k}$	$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \widehat{V}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{k}$
$\widehat{V}(k) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} V(r) \frac{r \sin(kr)}{k} \, dr$	$\widehat{V}(k) = 4\pi \int_0^{\infty} V(r) \frac{r \sin(kr)}{k} \, dr$
$V(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \widehat{V}(k) \frac{k \sin(kr)}{r} \, dk$	$V(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \widehat{V}(k) \frac{k \sin(kr)}{r} \, dk$
$\widehat{V}(k_m) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\Delta r}{k_m} \text{imag}[-\text{fft}(\mathbf{V} * \mathbf{r})]$	$\widehat{V}(k_m) = 4\pi \frac{\Delta r}{k_m} \text{imag}[-\text{fft}(\mathbf{V} * \mathbf{r})]$
$V(r_n) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{k_{max}}{r_n} \text{imag}[\text{ifft}(\widehat{\mathbf{V}} * \mathbf{k})]$	$V(r_n) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{k_{max}}{r_n} \text{imag}[\text{ifft}(\widehat{\mathbf{V}} * \mathbf{k})]$
$\widehat{U * V} = (2\pi)^{3/2} \widehat{U} \widehat{V}$	$\widehat{U * V} = \widehat{U} \widehat{V}$
$\mathcal{F} \left[ \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \right] = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\kappa^2 + k^2}$	$\mathcal{F} \left[ \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \right] = \frac{4\pi}{\kappa^2 + k^2}$

### C.3 Transformée de Hankel

La transformée de Hankel  $\tilde{f}(k)$  de la fonction  $f(r)$  est définie par :

$$\tilde{f}(k) = 2\pi \int_0^{\infty} f(r) J_0(kr) r \, dr \quad (\text{C.22})$$

et la transformée réciproque est donnée par

$$f(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \tilde{f}(k) J_0(kr) k \, dk \quad (\text{C.23})$$

Montrons d'abord que la transformée de Hankel est la transformée de Fourier bidimensionnelle d'une fonction qui ne dépend que de  $r$ . La transformée de Fourier bidimensionnelle  $F(\mathbf{k})$  de la fonction  $f(\mathbf{r})$  est donnée par :

$$F(\mathbf{k}) = \int \int f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (\text{C.24})$$

Sans perte de généralité, considérons un système de coordonnées polaires  $(z, \theta)$  de telle manière que le vecteur  $\mathbf{k}$  soit porté par l'axe  $\theta = 0$ . Dans ce système de coordonnées polaires, la transformée de Fourier s'écrit :

$$F(\mathbf{k}) = \int_{r=0}^{r=\infty} \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} f(r, \theta) \exp(-i k r \cos \theta) r dr d\theta \quad (\text{C.25})$$

Comme

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-i z \cos \theta) d\theta, \quad (\text{C.26})$$

si la fonction  $f$  ne dépend que de  $r$  et pas de  $\theta$ , il vient :

$$F(k) = 2\pi \int_{r=0}^{r=\infty} f(r) J_0(kr) r dr = \tilde{f}(k) \quad (\text{C.27})$$

Pour une fonction qui ne dépend que de  $r$ , la transformée de Hankel définie par (C.3) correspond donc à la transformée de Fourier 2D définie par (C.25). Des propriétés des transformées de Fourier, on déduit que la transformée de Hankel (définie de cette manière) d'un produit de convolution est égal au produit des transformées (sans coefficient multiplicateur) :

$$\mathcal{H} \left[ \int f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] = \tilde{f}(k) \tilde{g}(k) \quad (\text{C.28})$$

Enfin, à partir de la relation d'orthogonalité :

$$\int_0^{\infty} r J_{\alpha}(ur) J_{\alpha}(vr) dr = \frac{1}{u} \delta(u - v) \quad (\text{C.29})$$

on peut obtenir le théorème de Plancherel (Parseval) :

$$\int_0^{\infty} f(r) g(r) r dr = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{\infty} \tilde{f}(k) \tilde{g}(k) k dk \quad (\text{C.30})$$

La tableau C.1 donne quelques exemples de transformées de Hankel.

## C.4 Transformée de Hankel numérique

La transformée de Hankel numérique et son retour utilisent la méthode proposée par Lado [31]. La fonction  $f(r)$  est supposée avoir une valeur négligeable pour  $r \geq R$  et l'on va la chercher sous la forme d'un développement en série dans la base des  $J_0(\frac{\mu_j r}{R})$  où les  $\mu_j$  sont les zéros positifs de  $J_0$  :

$$f(r) = \sum_{j=1}^{\infty} A_j J_0\left(\frac{\mu_j r}{R}\right) \quad (\text{C.31})$$

$f(r)$	$\tilde{f}(k)$
1	$\frac{2\pi\delta(k)}{k}$
$\frac{1}{r}$	$\frac{2\pi}{k}$
$\frac{1}{\sqrt{r^2+z^2}}$	$2\pi\frac{\exp(-k z )}{k}$
$\exp(-\alpha r)$	$\frac{2\pi\alpha}{(\alpha^2+k^2)^{3/2}}$
$\frac{\exp(-\alpha r)}{r}$	$\frac{2\pi}{\sqrt{\alpha^2+k^2}}$
$\exp(-\pi r^2)$	$\exp\left(-\frac{k^2}{4\pi}\right)$
$\frac{1}{(r^2+z^2)^{3/2}}$	$2\pi\frac{\exp(- z k)}{ z }$
$\frac{1}{r^2+z^2}$	$2\pi K_0( z k)$
$\frac{2}{(r^2+z^2)^2}$	$2\pi z k K_1( z k)$
$\frac{d^2f}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{df}{dr}$	$-k^2\tilde{f}(k)$

TABLE C.1 – Transformées de Hankel

Pour déterminer les  $A_j$ , on utilise la relation d'orthogonalité [1] :

$$\int_0^R J_0\left(\frac{\mu_j r}{R}\right) J_0\left(\frac{\mu_l r}{R}\right) r dr = \frac{R^2 J_1^2(\mu_j)}{2} \delta_{jl} \quad (\text{C.32})$$

D'où :

$$A_j = \frac{2}{R^2 J_1^2(\mu_j)} \int_0^R f(r) J_0\left(\frac{\mu_j r}{R}\right) r dr \quad (\text{C.33})$$

et finalement

$$\begin{aligned} f(r) &= \frac{2}{R^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{J_1^2(\mu_j)} \left( \int_0^R f(r') J_0\left(\frac{\mu_j r'}{R}\right) r' dr' \right) J_0\left(\frac{\mu_j r}{R}\right) \\ &= \frac{1}{\pi R^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{J_1^2(\mu_j)} \tilde{f}(k_j) J_0\left(\frac{\mu_j r}{R}\right) \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

avec  $k_j = \mu_j/R$ . Si  $r = r_i = \frac{\mu_i R}{\mu_N}$ , il vient :

$$f(r_i) = f\left(\frac{\mu_i R}{\mu_N}\right) = \frac{2}{\mu_N} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{J_0\left(\frac{\mu_i \mu_j}{\mu_N}\right)}{J_1^2(\mu_j)} \tilde{f}(k_j) \quad (\text{C.35})$$

De la même manière, on a :

$$\tilde{f}(k) = \sum_{j=1}^{\infty} B_j J_0\left(\frac{\mu_j k R}{\mu_N}\right) \quad (\text{C.36})$$

Comme

$$\int_0^R J_0\left(\frac{\mu_j k R}{\mu_N}\right) J_0\left(\frac{\mu_l k R}{\mu_N}\right) k dk = \frac{\mu_N^2 J_1^2(\mu_j)}{R^2} \delta_{jl} \quad (\text{C.37})$$

les coefficients  $B_j$  sont donnés par :

$$B_j = \frac{2 R^2}{\mu_N^2 J_1^2(\mu_j)} \int_0^{\mu_N/R} \tilde{f}(k') J_0\left(\frac{\mu_j k' R}{\mu_N}\right) k' dk' \quad (\text{C.38})$$

D'où :

$$\begin{aligned} \tilde{f}(k) &= \frac{2 R^2}{\mu_N^2} \sum_{j=1}^N \frac{J_0\left(\frac{\mu_j k R}{\mu_N}\right)}{J_1^2(\mu_j)} \left( \int_0^{\mu_N/R} \tilde{f}(k') J_0\left(\frac{\mu_j k' R}{\mu_N}\right) k' dk' \right) \\ &= \frac{4\pi R^2}{\mu_N^2} \sum_{j=1}^N \frac{J_0\left(\frac{\mu_j k R}{\mu_N}\right)}{J_1^2(\mu_j)} f\left(\frac{\mu_j R}{\mu_N}\right) \end{aligned} \quad (\text{C.39})$$

Si  $k = k_i = \frac{\mu_i}{R}$  et  $r_j = \frac{\mu_j R}{\mu_N}$ , il vient :

$$\tilde{f}(k_i) = \frac{4\pi R^2}{\mu_N^2} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{J_0\left(\frac{\mu_j \mu_i}{\mu_N}\right)}{J_1^2(\mu_j)} f(r_j) \quad (\text{C.40})$$

## Résumé

Ce travail est consacré à l'étude des effets électro-chimio-mécaniques pour des argiles (smectites) saturées par un électrolyte aqueux en utilisant les outils de la mécanique statistique. Pour comprendre la situation à la nanoéchelle et prendre en compte les corrélations entre les ions de taille finie, des modèles plus élaborés que l'équation de Poisson-Boltzmann sont construits. Le premier combine la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et l'approximation de la moyenne sphérique (MSA) pour décrire les corrélations ioniques ; le second résout l'équation de Ornstein-Zernike dans le cadre de l'approximation *Hyper Netted Chain* (HNC). La mécanique du système à la nanoéchelle est ensuite analysée soigneusement à partir du tenseur intermoléculaire de Irving-Kirkwood et la vérification de l'équilibre mécanique fournit un test de la qualité des modèles étudiés. La pression de disjonction est calculée. Au contraire du cas d'un contre-ion monovalent ( $\text{Na}^+$ ), pour un contre-ion bivalent ( $\text{Ca}^{2+}$ ) des effets de contraction du milieu sont observés. Une méthode d'homogénéisation périodique est utilisée pour effectuer un double changement d'échelle (nano, micro, macro) et obtenir les lois constitutives macroscopiques : définition de la pression de gonflement et propriétés de transport dans une approche à double porosité. Enfin, le modèle de trois échelles est appliqué à la simulation d'une barrière argileuse avec un échange d'ions.

*Mots-clés : mécanique statistique, argile gonflante, homogénéisation, milieu poreux, pression de disjonction, corrélation ioniques.*

## Abstract

This work discusses and analyses the electro-chemo-mechanical effects for smectite clays saturated with an aqueous electrolyte using the tools of Statistical Mechanics. To understand the situation at the nanoscale and take into account correlations between ions of finite size, more sophisticated models than the Poisson-Boltzmann equation are built. The first one combines the Density Functional Theory of (DFT) and the Mean Spherical Approximation (MSA) to describe the ionic correlations. The second uses the HyperNetted Chain (HNC) approximation to solve the Ornstein-Zernike equation. The mechanics at the nanoscale is analyzed thoroughly from the intermolecular tensor Irving-Kirkwood and verifying the mechanical equilibrium provides a test of the accuracy of the approximations. The disjoining pressure is calculated. Unlike the case of monovalent counterions ( $\text{Na}^+$ ), in the case of divalent ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ) clay contraction instead of swelling is observed. The periodic homogenization technique is used to up-scale the problem from the nano- to the micro- and then from the micro- to the macroscale to obtain the macroscopic constitutive laws : definition of the swelling pressure and transport properties in a dual porosity approach. Finally, the three-scale model is applied to the simulation of a clay barrier with ion exchange.

*Keywords : statistical mechanics, swelling clay, homogenization, porous media, disjoining pressure, ion correlation.*