

Chapitre 4

Théories des Equations Intégrales

Dans ce chapitre le formalisme des Théories des Equations Intégrales (TEI) est présenté. Dans le cas de suspensions colloïdales chargées, contenant des macroions, des contrions et les ions d'un électrolyte, l'application des TEI pour le MP donne un ensemble d'équations intégrales difficile à contrôler numériquement, ce qui nous stimule à utiliser le deuxième modèle à grains grossiers, le modèle DLVO. Nous exposons la condition de Beresford –Smith qui garantie que les fonctions de structure du modèle DLVO sont les mêmes fonctions reproduites par le MP. Lorsque la théorie DLVO est utilisée, le point de départ du formalisme des TEI sont des potentiels de paires effectifs. Nous introduisons l'équation intégrale effective d'Ornstein Zernike ainsi que les relations de clôture nécessaires pour la fermer et nous clarifions le problème de la consistance thermodynamique, qui est le critère de mesure de la validité d'une TEI donnée.

En général, le potentiel d'interaction u_{12} entre deux particules 1 et 2 de vecteurs position \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 est le point de départ pour la description d'un système du point de vue microscopique [1,2, 81-83]. Cette quantité est essentielle pour la détermination de la fonction de distribution paire $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, notée g_{12} , définie comme :

$$\left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^3 g_{12} = \frac{\int \exp[-\beta u_{12}] d3 \dots dN}{\int \exp[-\beta u(1, \dots, N)] d1 d2 d3 \dots dN}, \quad (4.1)$$

cependant, il n'est pas facile d'obtenir des expressions directes de g_{12} en terme de u_{12} . En plus, loin de la limite de la dilution infinie ($g_{12} \approx e^{-\beta u_{12}}$), g_{12} devient une fonction pas facile à approximer. Pour cette raison il semble logique d'utiliser des théories dont les propriétés nous permettent d'obtenir des approximations simples. L'objectif des théories des équations intégrales [2, 83] est de trouver une relation fonctionnelle simple, pas forcément locale du type,

$$g_{12} = f[u_{12}], \tag{4.2}$$

et qui permet d'obtenir la fonction de distribution de paire à partir du potentiel d'interaction. Il existe deux types d'équations intégrales, celle qui se base sur la Hiérarchie de Yvon-Born-Green (YBG) [2] et celle qui utilise l'équation d'Ornstein Zernike (OZ) [83]. Ce travail utilise le deuxième type d'équations intégrales pour l'évaluation de g_{12} .

4. 1. Structure et description générale de l'équation d'Ornstein-Zernike

Comme l'intégration numérique de l'intégrale multi-dimensionnelle (4.1) pour des potentiels qui présentent un intérêt n'est pas simple ; il semble logique d'utiliser d'autres fonctions dont les propriétés nous permettent d'obtenir des approximations simples. Par exemple, nous introduisons la fonction de corrélation directe entre deux particules c_{12} , dont la dépendance du potentiel est directe. Cette fonction est définie à travers l'équation intégrale exacte d'OZ dérivée en 1914 par ses auteurs Ornstein et Zernike [83]. Cette équation est donnée comme :

$$h_{12} = c_{12} + \int \rho(\mathbf{3}) c_{12} h_{12} d\mathbf{3}, \tag{4.3a}$$

où $h_{12} = g_{12} + 1$ représente la fonction de corrélation totale entre deux particules quelconque occupant les sites \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , $\rho(\mathbf{3})$ est la densité moyenne d'une seule particule du site défini par le vecteur position \mathbf{r}_3 . L'application de la transformée de Fourier au produit de convolution (4.3a), conduit à une relation algébrique entre $h(k)$ et $c(k)$, transformées de Fourier de h_{12} et $c_{12} + 1$, soit :

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho\hat{c}(k)} \tag{4.3b}$$

qui met en évidence une proportionnalité avec le coefficient de compressibilité isotherme à travers la définition du facteur de structure $S(k)$, voire équation (1.16)

$$\rho k_B T \chi_T = S(0) = 1 + \rho \hat{h}(k) = 1 + \rho \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho\hat{c}(k)} \tag{4.3c}$$

La relation (4.3a) est une relation intégrale qui permet l'obtention de h_{12} à partir de c_{12} et vis versa. Pour comprendre la signification physique de la fonction de corrélation totale, effectuons un développement par récurrence de l'équation (4.3a), soit :

$$h_{12} = c_{12} + \int \rho(3)c_{13}c_{32} d3 + \iint \rho(3)\rho(4)c_{13}c_{24}c_{43} d3d4 + \iiint \rho(3)\rho(4)\rho(5)c_{13}c_{24}c_{35}c_{54}d3d4d5 + \dots \quad (4.4)$$

Il est possible d'exprimer en utilisant la représentation diagrammatique [2], soit :

$$h(12) = \begin{array}{cccccccc} & c & & c & c & & c & c & c & c \\ \circ & \text{---} & \circ & + & \circ & \text{---} & \bullet & \text{---} & \circ & + & \circ & \text{---} & \bullet & \text{---} & \bullet & \text{---} & \bullet & \text{---} & \circ & + & \dots, \\ \mathbf{1} & & \mathbf{2} & & \mathbf{1} & & \mathbf{2} & & \mathbf{1} & & \mathbf{2} & & \mathbf{1} & & \mathbf{2} & & \mathbf{1} & & \mathbf{2} & & \mathbf{2} \end{array} \quad (4.5)$$

où les liens représentent la fonction de corrélation directe c_{12} .

L'interprétation de l'équation (4.5) équivalente à (4.4) est la suivante : h_{12} représente la corrélation qui existe entre les deux particules 1 et 2; cette corrélation peut être exercée directement, à travers une corrélation directe, représentée par c_{12} , plus des interactions indirectes via une, deux, trois particules ou plus, exprimées dans (4.4) par des produits de convolution contenant les fonctions directes de corrélation, et qui sont représentées par des cercles noirs. Dans ce sens, il est raisonnable de supposer que la portée de la fonction c_{12} est comparable à celle du potentiel et par suite et à cause des corrélations indirectes, la portée de h_{12} est plus grande que celle de la fonction c_{12} . Ceci est correcte pour une grande catégorie de potentiels tel que le modèle des sphères dures, le potentiel de Lenard Jones, etc. l'argument précédent concernant les portées des fonctions h_{12} et c_{12} n'est pas applicable aux cas de fluides ioniques. Dans ce type de systèmes, l'effet d'écrantage fait que la fonction h_{12} décroît exponentiellement alors que c_{12} qui maintient la portée du potentiel décroît moins rapidement que h_{12} . L'ensemble des corrélations indirectes entre les particules 1 et 2 sont exprimées par γ_{12} connue par la fonction de corrélation indirecte

$$\gamma_{12} = \int \rho(3) c_{12}h_{13} d3. \quad (4.6)$$

L'équation non locale d'OZ (4.3a) est écrite en fonction de deux inconnues h_{12} et γ_{12} , nous avons besoin d'une autre relation, cette dernière provient des analyses en termes d'intégrales de configuration sur des groupes de particules. Ses intégrales de configuration peuvent être représentées par des développements diagrammatiques [1,2] ; le résultat des développements a aboutit à l'équation exacte de base entre les fonctions de corrélation et le potentiel d'interaction suivante:

$$c_{12} = f[u_{12}] = \exp[-\beta u_{12} + \gamma_{12} - B_{12}] - \gamma_{12} - 1, \quad (4.7)$$

où nous avons introduit une nouvelle fonction, B_{12} , appelée fonction pont ou bridge. B_{12} est une somme infinie de diagrammes, ces diagrammes représentent des intégrales de convolution multidimensionnelles en ordre croissant de fonctions de corrélation et de potentiels. Plusieurs techniques ont été développées pour le calcul des fonctions de bridge pour différents modèles de fluides. En général il est impossible de déterminer la valeur exacte de B_{12} et seul l'équation (4.7) peut définir la fonction bridge.

Comme la fonction B_{12} est une somme infinie, il est donc impossible d'exploiter le système formé par les équations OZ et (4.7), dont les inconnues sont h_{12} , c_{12} et γ_{12} , sans effectué des approximations sur B_{12} . Les **Théories des Equations Intégrales** introduisent les relations de fermeture, approximation de l'équation (4.7), en donnant une forme approchée à la fonction B_{12} et par suite le système formé par les équations d'OZ et (4.5) représente un système complet pour la détermination approximative des fonctions h_{12} et c_{12} . Le problème de la forme approchée de la fonction pont peut être résolue en écrivant B_{12} sous forme d'une fonctionnelle qui dépend de γ_{12} ,

$$B_{12} = f[\gamma_{12}]. \quad (4.8)$$

Une approximation effectuée sur B_{12} définit une Théorie d'Equations Intégrales.

4. 2. Equation d'Ornstein-Zernike pour les systèmes colloïdaux chargés

Pour une suspension colloïdale chargée dont les potentiels d'interaction pairs $v_{ij}(r)$ entre espèces chargées (i, j) sont donnés par l'équation (2.3), la structure et les propriétés thermodynamiques peuvent être exprimées en termes de fonctions de corrélations paires qui obéissent aux équations d'Ornstein-Zernike couplets:

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \sum_l \rho_l \int d'r \ c_{ik}(|r - r'|) h_{kj}(r'), \quad (4.9)$$

ici $h_{ij}(r)$ et $c_{ij}(r)$ représentent respectivement les fonctions de corrélation total et directe mixtes et ρ_l est la densité de l'espèce l . La forme générale des relations de fermeture mixtes correspondantes sont données par

$$g_{ij}(r) = h_{ij}(r) + 1 = \exp[-\beta v_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r) + B_{ij}(r)], \quad (4.10)$$

où les $B_{ij}(r)$ représentent l'ensemble des fonctions bridges. L'approximation MSA (Mean Spherical Approximation) néglige les $B_{ij}(r)$ et suppose que $c_{ij} = -\beta v_{ij}$. Pour le cas de points matériels chargés, la MSA reproduit les résultats de la théorie de Debye-Hückel [83] pour laquelle :

$$h_{ij} = \frac{Z_i Z_j \lambda_B}{r} e^{-\kappa_D r} \quad (4.11)$$

Le paramètre d'écrantage est donné par la relation

$$\kappa_D^2 = 4\pi\lambda_B(Z_1^2\rho_1 + Z_2^2\rho_2) = \kappa_1^2 + \kappa_2^2. \quad (4.12)$$

Pour le cas sans sel ajouté, l'écrantage de l'équation (4.12) provient des macroions (espèce 1) et des contreions (espèce 2), pour des contreions monovalent ; $\kappa_D^2 = 4\pi\lambda_B Z_1(Z_1 + 1)\rho_1$. Dans le cas d'une suspension chargé stable (colloïde + conterion) le système d'équations (4.9) donne trois équations d'OZ alors et le système (4.10) donne aussi trois équations, ce qui fait six équations à résoudre numériquement écrites pour des potentiels en $1/r$. La divergence des potentiels $v_{ij}(r)$ lorsque $r \rightarrow \infty$ ainsi que l'asymétrie de taille et de charge sont l'handicape majeur que rencontre les algorithmes développés pour la résolution de ce type d'équations intégrales.

Le prochain niveau de réduction consiste à reformuler les équations couplées d'OZ (4.9) dans le modèle à un seul composant où juste les coordonnées des macroions doivent apparaitre dans la description statistique. La procédure est de réécrire le système couplet (4.9) comme *une seul équation d'OZ effective pour h_{cc}* entre macro-objets chargés, le résultat est de la forme

$$h_{cc}(r) = c_{cc}^{eff}(r) + \rho_c \int d'r' c_{cc}^{eff}(|r - r'|)h_{cc}(r'), \quad (4.13)$$

ou c_{cc}^{eff} est une fonction de corrélation directe effective. Quoique c_{cc}^{eff} s'écrit en fonction des fonctions originales c_{ij} , mais ce chemin n'est pas pratique pour reproduire les c_{cc}^{eff} du système effectif car les c_{ij} sont inconnues (excepté le cas de la MSA). Dans le but de rendre l'équation (4.13) utile, il est nécessaire de relier h_{cc} et c_{cc}^{eff} à un potentiel pair effectif u^{eff} entre les constituant du OCM et qui sont maintenant des macroions couronnés par leurs nuages de microions.

4. 2.1. Potentiel effectif et condition de Beresford–Smith

La réduction du système colloïdal initialement décrit par le MP par le modèle à un seul composant nous fournit des informations sur le potentiel effectif u^{eff} . Selon Beresford – Smith et collaborateurs [84] il est primordial que les deux modèles doivent avoir la même intégrale de configuration, voir équation (1.6), soit

$$\mathbb{Z} = \langle \langle \exp(-H/k_B T) \rangle_{mi} \rangle_{ma} = \langle \exp(-H^{eff}/k_B T) \rangle_{ma'} \quad (4.14)$$

Pour le MP, la partie intégrale de configuration de l’Hamiltonien $H\{R^{N_1}, r^{N_2}\}$ dépend des positions des $\{R^{N_1}\} = \{R_1, \dots, R_{N_1}\}$ des N_1 macroions et des positions de $\{r^{N_2}\}$ des N_2 petits ions, (ma) et (mi) indiquent respectivement les degrés de liberté des macroions et des microions, alors que ma' représente les degrés de liberté des objets chargés du OCM. La condition de l’identification des intégrales de configuration des deux modèles fournit une moyenne sur toutes les configurations des petits ions et une expression de Hamiltonien des forces moyennes $H^{eff}\{R^{N_1}\}$ d’une configuration fixe de macroions. Cette démarche garantit que les propriétés de structure du OCM sont les mêmes que le MP. Le OCM résultant est gouverné par un Hamiltonien effectif de la forme :

$$H^{eff}\{R^{N_1}\} = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_1} u^{eff}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \dots \quad (4.15)$$

La quantité E_0 , appelée énergie de volume, consiste en l’énergie libre des petits ions. E_0 provient des interactions et des corrélations entre les microions et des interaction d’un macroion avec les petits ions. Quoi qu’elle ne dépende pas des coordonnées des macroions, l’énergie de volume dépend de la densité moyenne des colloïdes et de la concentration du sel. E_0 est importante pour le comportement des propriétés thermodynamique de la suspension mais elle est sans importance pour les propriétés de structure. Ces dernières dépendent des interactions paires effectives $u^{eff}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ et des interactions effectives d’ordre supérieurs. Souvent, les interactions effectives d’ordre supérieur à deux sont courtes [85] et seul $u^{eff}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ est pris en compte. Pour des systèmes faiblement chargés, le potentiel effectif entre paire de macroions est donné par l’équation (2.10). Ce potentiel peut être obtenu en résolvant l’équation de PB (voir chapitre 2). Pour des objets fortement chargés, le potentiel d’interaction entre objets chargés continue à adopter la forme du potentiel Yukawa, équation (2.10), mais avec des paramètres renormalisés (voire chapitre 3).

Les Théories des Equations Intégrales possèdent une série de propriétés qui les rendent un outil de travail utile pour l’étude des propriétés d’équilibre de l’état fluide, nous citons:

- Dans le cas où l'équation intégrale possède des solutions analytiques, cette dernière n'est pas gouvernée par la condition du système finie comme dans le cas de la simulation. Cependant dans la majorité des cas, ces théories sont résolues à travers un processus numérique qui nécessite moins de temps de calcul comparé à la simulation.
- Quoique finies, les intervalles d'intégrations spatiales des TEI sont toujours plus grands devant ceux des recettes de simulation typiques et ne présentent pas le problème de la taille finie.
- Possibilité d'exploiter les résultats d'une théorie d'équations intégrales comme référence ou données d'entrées à une autre théorie d'équations intégrales (voir relation RHNC).
- Les TEI sont plus précises que autres méthodes tel que la théorie de perturbation.

En parallèle à ces avantages, ces théories possèdent aussi des inconvénients, l'utilisateur des TEI doit être conscient des points suivants :

- Ces théories sont des approximations.
- Leurs limites d'application dépendent du système étudié.
- Problème de la consistance thermodynamique.
- L'existence d'une zone de non solution.
- Dans le cas de potentiels effectifs dépendant de l'état thermodynamique, certaines modifications doivent affecter les processus classiques du formalisme des TEI.

4. 3 Relations de fermeture : Théories des Equations Intégrales

A cause de la difficulté du calcul des fonctions bridge, plusieurs approximations ont été proposées pour obtenir une solution de l'équation intégrale (4.7). Dans la littérature scientifique, il existe plusieurs relations de fermeture (RFs) pour l'équation d'OZ, dont la résolution peut être analytique ou nécessitent des efforts numériques [68-88]. La crédibilité des RFs à fournir de bon résultats de structure et thermodynamique dépendent de la nature du potentiel d'interaction $u(r)$.

4. 3.1. Les approximations de Percus Yevick (PY) et MSA

Une approximation donnée appliqué à un système donné, doit tenir compte de la nature des interactions entre ces composants. Parmi les RFs les plus connues nous citons l'approximation PY proposée par ces auteurs Percus et Yevick en 1958 et qui s'écrit comme :

$$c_{PY}(r) = (1 - e^{\beta u(r)}) g(r). \quad (4.16)$$

Cette approximation reproduit bien les résultats de potentiels d'interactions répulsifs de courte portée alors quelle reproduit pauvrement la structure de potentiels de longues portées. La forme de la fonction bridge de la relation PY est donnée par :

$$B_{PY}(r) = -[g(r) - c(r)] + 1 + \ln[g(r) - c(r)] . \quad (4.17)$$

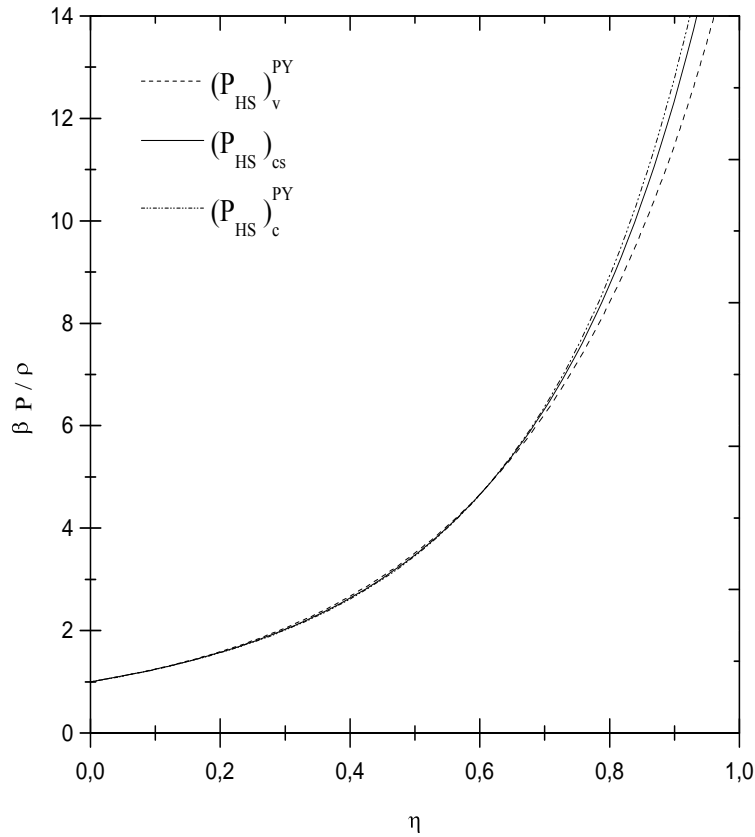


Fig 4.3 Pression réduite $\beta P/\rho$ en fonction de la fraction de remplissage η du potentiel des sphères dures calculé en résolvant l'équation intégrale PY.

Dans le cas de potentiel des sphères dures, cette théorie peut être résolue analytiquement, donnant des expressions inconsistantes de la pression obtenue à travers les équations de viriel, $(P_{HS})_v^{PY}$ et de la compressibilité isotherme, $(P_{HS})_c^{PY}$. C'est résultats ont été réécrite par Carnahan et Starling (CS) [2] donnant la pression à travers la combinaison linéaire de plusieurs équations (voir Fig4.3), soit :

$$(P_{HS})_{cs} = \frac{1}{3}(P_{HS})_v^{PY} + \frac{2}{3}(P_{HS})_c^{PY} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (4.18)$$

où $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ est la taux de remplissage du système des sphères dures de diamètre σ et de densité ρ .

Une autre approximation a été proposée en 1966 par Lebowitz et Percus, il s'agit de la MSA (Mean Spherical Approximation). Cette approximation concerne les fluides formés de particules sphériques qui interagissent via des potentiels répulsives pour une certaine distance caractéristique r_m et qui prennent différentes formes au-delà de cette distance. A partir de la distance r_m , souvent égale au diamètre σ des particules, jusqu'à ∞ la fonction $c(r)$ est proportionnelle au potentiel d'interaction soit,

$$c_{MSA}(r) = -\beta u(r) \quad r > \sigma. \quad (4.19)$$

4. 3.2 Les approximations HNC et RHNC

L'approximation des chaînes hypertrisées (connue en anglais par Hypernetted Chain) HNC est obtenue en approximant la fonction pont comme :

$$B(12) = B(r) \equiv 0, \quad (4.20)$$

ceci est équivalent à écrire l'équation (4.7) comme

$$g(r) = \exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r)]. \quad (4.21)$$

La HNC contient plus d'intégrales de configuration que la relation PY, le résultat de la linéarisation de la HNC donne la relation MSA qui adopte la forme PY pour le cas du potentiel des sphères dures. La HNC donne des résultats de structures plus exactes pour des potentiels de longue portée que la PY. Ceci n'est pas toujours le cas pour des potentiels de courte portée tel que le fluide des sphères dures. Contrairement à la PY, la résolution de la HNC nécessite des efforts numériques. Plus d'explication sur les traitements numériques sont données dans l'annexe B. L'énergie libre par excès peut être calculée, dans le cas de l'approximation HNC, en utilisant la relation suivante

$$\beta f_{HNC}^{exe} = -\frac{1}{2\rho} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \rho^2 \tilde{h} \left[\frac{\tilde{h}}{2} - (\tilde{h} - \tilde{c}) \right] + \ln[1 + \rho \tilde{h}] - \rho \tilde{h} \right\} + \frac{1}{2} (\beta / \rho \chi_T - 1), \quad (4.22)$$

ici \tilde{h} et \tilde{c} représente respectivement les transformés de Fourier des fonctions h et c et χ_T et le coefficient de compressibilité isotherme.

Une autre version, considérée comme une amélioration de la HNC a été proposée par Lado [35], il s'agit de la RHNC (Reference Hypernetted–Chain) et qui se base sur l'idée du système de référence. Dans la RHNC, le potentiel d'interaction $u(r)$ est divisé en une partie de référence $u_0(r)$ et $\Delta u(r)$ considéré comme une perturbation à $u_0(r)$, soit:

$$u(r) = u_0(r) + \Delta u(r), \quad (4.23)$$

ceci nous permet d'écrire $\gamma(r) = \gamma_0(r) + \Delta\gamma(r)$, la RHNC s'écrit comme:

$$c_{\text{RHNC}}(r) = g_0(r) \left[e^{\Delta\gamma(r) - \beta\Delta u} \right] - \gamma(r) - 1. \quad (4.24)$$

Le principe de la RHNC est le suivant : connaissons la structure d'un système de référence caractérisé par l'interaction $u_0(r)$, nous pouvons déterminer la structure du système $u(r)$ considéré comme une perturbation du système de référence. En plus, contrairement aux autres relations de fermetures, la HNC et la RHNC admettent des relations simples et analytiques du potentiel chimique et de l'énergie libre [35].

4. 4 Problème de la condition de la consistence thermodynamique

Sachant que les TEI, exprimées à travers des relations de fermetures, ne sont autre que des approximations, les fonctions de structure obtenues de ces dernières présentent eux aussi des amplitudes thermodynamiques approchées. Cela signifie que les structures peuvent ne pas satisfaire les amplitudes thermodynamiques exactes. Dans ce cas, on dit alors que l'équation intégrale n'est pas consistante du point de vue thermodynamique. Contrairement a la PY, la HNC donne des résultats satisfaisants de la consistence thermodynamique pour des potentiels répulsifs de longue portée que pour des densités modérées, mais la structure des proches voisins (gouvernées par les forces de volume exclue ou les forces d'attraction due aux fluctuations des moments dipolaires induits ou permanents par exemple) reste pauvre. Cela nous ramène à dire que ces théories ne sont pas consistante du point de vue de la thermodynamique ou consistante mais pour des intervalles de températures et densités définis et réduits. *L'origine de cette inconsistance provient de la troncature des diagrammes de la série infinie de pont.* Ainsi nous comprenons que l'inconsistance reflète le degré d'exactitude d'une approximation donnée. En effet ceci explique pourquoi certaines approximations sont complètement inconsistantes et pourquoi autres sont partiellement consistantes.

Pour un fluide simple, nous avons vu que connaissant la structure de paires $g(r)$ du potentiel de paires $u(r)$, il est possible de calculer l'énergie interne, la pression du viriel et la compressibilité selon les équations (1.19), (1.20), (1.21). En effet, le coefficient de compressibilité isotherme peut être calculé à travers trois voies différentes, les résultats

obtenues à travers chaque chemin porte un indice –C (les résultats obtenue de l'équation de la compressibilité), V de l'équation du viriel, E de l'énergie interne- soit

- Directement de l'équation de viriel, équation (1.20) donne

$$(\chi)_V = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \rho \int_0^\infty dr u'(r) g(r) r^3 \quad (4.25a)$$

- Par intégration par rapport à ρ de l'équation de la compressibilité, équation (1.21), le long d'une isotherme

$$(\chi)_V = \frac{1}{\rho} \int [1 + \rho \tilde{h}(0; \rho, T)]^{-1} d\rho \quad (4.25b)$$

- Par une dérivation le long d'une isotherme de l'énergie libre f , obtenue précédemment à travers une intégration de l'énergie interne, équation (1.19) par rapport à β le long d'une isochore, soit

$$u = \left[\frac{\partial \beta f}{\partial \beta} \right]_{V,N} \Rightarrow (\chi)_E = 1 + \left(\frac{\partial \beta f}{\partial \rho} \right)_{T,N} \quad (4.25c)$$

Une équation intégrale utilisée pour reproduire la fonction $g(r)$ est dite thermodynamiquement consistante que si elle accomplit la condition suivante :

$$(\chi)_V = (\chi)_C = (\chi)_E \quad (4.26)$$

Le problème de la consistance thermodynamique des théories des équations intégrale ouvre la porte pour le développement de nouvelles relations de clôture plus sophistiquées. Ces dernières relations doivent avoir la capacité de non seulement générées la structure mais aussi de prédire des amplitudes macroscopiques plus rigoureuses et qui se rapprochent le plus des données expérimentales: il s'agit des relations de fermeture auto-consistantes.

Vue que le fond de l'inconsistance est relié à la troncature de la fonction pont, la philosophie des relations auto consistantes se base sur la recherche de nouvelles formes de la fonctionnelle B_{12} qui dépendent d'un ou plusieurs paramètres. Ces paramètres sont déterminés à travers des processus d'optimisation numériques et ceci en imposant aux solutions que donne une relation donnée des contraintes physiques et qui traduisent d'une façon ou d'une autre la Condition de Consistance Thermodynamique (CCT). Dans la

littérature scientifique, il existe plusieurs RFs de ce type, tel que la relation de Roger-Young (RY) et la relation de Verlet Modifié(VM).

4. 5 Relations de fermeture auto-Consistante

4. 5.1 Relations de Roger Young (RY) et de Verlet Modifiée

En pratique, les paramètres sont optimisés dans le but de forcer totalement ou partiellement la consistance thermodynamique. Parmi les relations les plus connues, nous citons la relation hybride de Roger Young (RY) [89] définie comme :

$$g_{RY}(r) = \exp(-\beta u(r)) \left[1 + \frac{\exp(f(r) \gamma(r)) - 1}{f(r)} \right], \quad (4.27)$$

où $f(r) = 1 - e^{\alpha_0 r}$. La relation (4.27) se réduit à la PY lorsque $\alpha_0 \rightarrow 0$ et à la HNC lorsque $\alpha_0 \rightarrow \infty$. La condition utilisée pour fixer la valeur du paramètre α_0 est évidemment la relation de la consistance thermodynamique en égalisant la compressibilité isotherme de viriel et de fluctuation. Une autre approximation sur la fonction pont, écrite spécialement pour le traitement de systèmes dominés par des forces répulsives entre particules, a été proposée par Verlet, cette dernière, connue par le nom de relation de Verlet Modifié (VM) [90], s'écrit comme:

$$B_{VM}(r) = \frac{\gamma^2(r)}{2 [1 + \alpha_1 \gamma(r)]} \quad (4.28)$$

ou α_1 est un paramètre d'optimisation. Notons que cette relation de fermeture à été reformulée, dans plusieurs travaux, pour le traitement de systèmes plus réaliste.

4. 5.2 La Relation de fermeture auto-consistante SC2VM

Dans le but de rechercher de nouvelles relations de fermeture auto-consistante, tous les efforts doivent être focalisés sur la consistance thermodynamique globale du système formé par les équations d'OZ et la RF. L'originalité de ce travail réside dans l'application pour la première fois de la relation de fermeture SC2VM pour l'étude des propriétés d'équilibre des systèmes colloïdaux chargés décrits par le potentiel DLVO. Lomba et ces collaborateurs [36] ont proposé une relation de fermeture considérée comme une des plus rigoureuse TEI écrite pour des systèmes dont les interactions sont gouvernées par des forces répulsives entre sphères dures, cette dernière porte le nom de double *Self Consistent Verlet Modified cloture* (SC2VM). La relation SC2VM est une forme paramétrée de l'équation de Verlet Modifiée,

elle vérifie une double condition de consistance thermodynamique locale. La fonction bridge de la relation SC2VM s'écrit comme :

$$B_{SC2VM}(r) = - \frac{\Phi(r; \varphi) \gamma^2(r)}{2 [1 + \alpha \gamma(r)]}, \quad (4.29)$$

avec

$$\begin{cases} \alpha = \vartheta(1.1 - \varphi\sigma^3/3) \\ \Phi(r; \varphi) = 1 + [1 + \tanh(r - \sigma)] \frac{\varphi - 1}{2}. \end{cases} \quad (4.30)$$

Cette RF s'écrit en terme de deux paramètres φ et ϑ . Dans un calcul numérique, φ est optimisé de telles sortes à forcer la consistance entre les compressibilités isothermes de viriel et de fluctuation alors que le paramètre ϑ est définie en exigeant une consistance entre le potentiel chimique et la pression de viriel via la relation de Gibbs Duhem.

Vue le caractère particulier du potentiel DLVO qui peut être dans certains cas un potentiel dépendant de la densité et dans autres cas un potentiel simple indépendant de la densité (voir chapitre cinq), l'application directe de la relation de fermeture SC2VM à ce potentiel est une tâche difficile. Pour cette raison, la relation SC2VM doit être reformulée. Les étapes suivies pour adopter la relation de fermeture SC2VM, seront exposées à travers les applications présentées dans le chapitre suivant.

La difficulté de l'application des TEI à la suspension colloïdale (système original complet), nous a stimulé à utiliser la description DLVO que nous avons couplé par la théorie de renormalisation de la charge dans le cas où des phénomènes non linéaires se manifestent, donnant ainsi un système OCM réduit (conjuguais). Les deux systèmes, original et réduit possèdent la même structure (car ils possèdent la même fonction intégrale de configuration) mais ne possèdent pas forcément les mêmes amplitudes des grandeurs thermodynamiques. Ceci présente un défi aux TEI auto consistantes appliquées au système conjuguais dont le facteur commun avec le système original est la fonction de corrélation directe $h_{cc}(r)$. En effet, la CCT appliquée au système OCM détermine la fonction $h_{cc}(r)$ en utilisant des critères qui logiquement doivent traduire la thermodynamique des particules du système original (colloïdes et microions) et non pas des objets effectifs. Autrement dit, *l'implémentation aveugle de la CCT classique au système OCM (en exigeant à la compressibilité issue du théorème de fluctuation d'être égale à celle calculée du théorème de viriel du OCM) n'est pas raisonnable*. Selon notre connaissance pour résoudre le problème de la CCT dans le cas où le potentiel utilisé est de type DLVO (effectif dépendant de la densité) deux méthodes sont possibles.

- i) La première méthode sauvegarde la forme (4.26) de la CCT mais effectue des modifications sur les expressions des équations d'état [2]. L'équation de l'énergie interne doit être remplacée par l'équation (1.23) et l'équation de viriel donnée par (1.20) doit être remplacée par (1.24). L'équation de la compressibilité isotherme (1.21) doit être remplacée par une autre expression $\chi(\rho, T)$ qui n'a pas été donnée à cause de sa complexité, plus d'information sur la forme de $\chi(\rho, T)$ est trouvée dans ref [26]. La dépendance des grandeurs thermodynamiques de ρ tient compte de l'effet des processus de réduction du système original par le OCM sur ces grandeurs.
- ii) La deuxième méthode, plus facile que la première, reformule la CCT de telle sorte à pouvoir exploiter les informations récoltées de la résolution de l'équation de PB approchée. Dans notre travail, nous avons utilisé la deuxième méthode. En examinant les différentes contributions de la pression totale P du système original et de la pression P_{OCM} du système OCM, la deuxième méthode relie les premières dérivées partielles par rapport à la densité colloïdale ρ_c de P et de P_{OCM} . En effet les résultats du deuxième test effectué dans [37], par Dobnikar et ses collaborateurs ont montré que puisque les deux systèmes (original et conjugués) possèdent la même structure, ces derniers doivent posséder la même valeur de la compressibilité isotherme, ceci peut être traduit par la relation :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial \rho_c} \right|_{T, sel} = \left. \frac{\partial P_{OCM}}{\partial \rho_c} \right|_{T, Potentiel}, \quad (4.31)$$

où $P = P_{col} + P_{micro}$ provient de la contribution des colloïdes P_{col} et des microions P_{micro} .

En supposant que le potentiel est indépendant de la densité ρ_c , l'intégration de l'équation (4.31) donne $P \simeq P_{OCM}$. Cette situation est fréquente dans le cas où les ions du sel ajoutés dominent l'écrantage. Ce régime sera observé à travers le comportement de la charge effective donné dans le chapitre suivant (fig.5.4 et 5.9). Par contre, lorsque les cations dominent l'écrantage, le potentiel dépend de ρ_c (cas de faible salinité par exemple), l'équation (4.31) continue à être correcte mais P cesse de coïncider avec P_{OCM} . La quantité $\left. \frac{\partial P}{\partial \rho_c} \right|_{T, sel}$ peut être écrite en terme de paramètres renormalisés issus de la résolution de l'équation de PB pour un modèle donné. Dans ce cas, $P = P_{col} + P_{micro} \simeq P_{micro}$ car $P_{col} \ll P_{micro}$ puisque la majeure contribution de la pression provient des microions. Pour le modèle de Jellium renormalisé et le modèle de Jellium-m, l'équation $\beta P_{micro} = Z_{eff} \rho_c$ est une bonne approximation de l'équation d'état, pour $c_s = 0$ (voir chapitre 3) et par suite la compressibilité est reliée à l'inverse de la charge effective $\chi_{micro} \simeq 1/Z_{eff}$. Dans le cas du modèle des cellules, Dobnikar et ses collaborateurs ont trouvé que l'équation $\beta P_{micro} = Z_{eff} \rho_c$ n'est pas exacte mais il existe une concordance qualitative entre χ_{micro} et $1/Z_{eff}$ ce qui nous permet de décrire $\chi_{micro} \simeq 1/Z_{eff}$.