

Electromigration.

O. Louisnard et J.J. Letourneau

15 mars 2012

Introduction

Les sols naturels sont des milieux poreux, dans lesquels l'eau ne peut s'écouler que par les interstices. Cette eau est relativement difficile à mettre en mouvement du fait qu'elle doit s'écouler dans des pores très fins, si bien que les forces de frottement visqueux sont très élevées, et nécessite des pressions hydrauliques énormes. Pourtant il est fréquent que l'on cherche à déplacer cette eau, par exemple pour assécher un terrain, ou encore pour récupérer des polluants infiltrés dans les pores. On trouve des problématiques similaires dans l'extraction du pétrole, ou encore dans la distribution transdermique de médicaments, la peau étant un milieu poreux.

Une première solution pour mettre le liquide en mouvement est d'y appliquer une surpression en amont, qui pousse le fluide dans les pores jusqu'à une sortie à l'atmosphère. Le gradient de pression doit compenser les pertes de charges et peut être très élevé, et ce d'autant plus que le diamètre des pores sont faibles. C'est le cas notamment des terres argileuses. Une autre méthode, qui peut être appliquée séparément ou en parallèle avec la précédente est d'appliquer un champ électrique assez élevé entre deux électrodes. Le fluide est alors poussé par le phénomène d'électro-osmose, qui sera détaillé plus loin. Ce champ électrique peut avoir également un effet sur la migration des espèces ioniques (par exemple des cations de métaux lourds), car il induit un phénomène de diffusion forcée, également détaillé plus loin.

Ce projet a pour ambition de modéliser et simuler :

1. L'écoulement du fluide engendré par un gradient de pression et/ou un potentiel électrique.
2. Les différents types de transport d'un polluant porté par ce fluide.

Il présente l'avantage de familiariser les étudiants avec une thématique assez mal connue, la physique des interfaces, qui met en jeu des phénomènes électriques. Ce thème est pourtant au coeur de la physique moderne, en particulier dans les nanotechnologies et les colloïdes. Il constitue de plus, bien qu'avec beaucoup d'approximations, un problème de modélisation multiphysique original.

Nous renvoyons le lecteur intéressé à l'excellent ouvrage de Masliyah and Bhattacharjee (2006) pour un traitement détaillé, conciliant lisibilité et rigueur.

1 Modélisation

1.1 Écoulement forcé par gradient de pression

1.1.1 Écoulement de Poiseuille

Rappeler l'expression du débit d'un fluide de viscosité μ s'écoulant de façon laminaire dans un tube de longueur L , de section S , soumis à une surpression Δp en amont par rapport à l'aval.

On pourra utiliser une analyse dimensionnelle pour retrouver le résultat.

$$Q = \frac{\Delta p}{L} \frac{S^2}{8\pi\mu} \quad \text{débit} \quad v_m = \frac{\Delta p}{L} \frac{S}{8\pi\mu} \quad \text{vitesse moyenne}$$

1.1.2 Modélisation de l'écoulement dans un milieu poreux

Un milieu poreux est un ensemble de canaux accessibles au fluide au sein d'une matrice solide (Fig. 1).

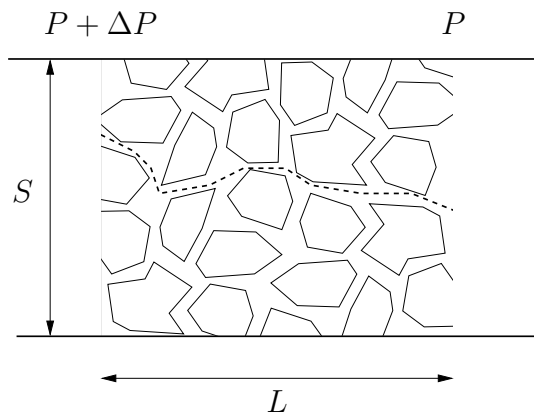


FIGURE 1 – Schéma d'un milieu poreux

On définit la porosité par :

$$\phi = \frac{\text{Volume de pores}}{\text{Volume total}}$$

On peut représenter très grossièrement un milieu poreux par une série de tube capillaires ondulés. La figure 2 montre un tronçon de milieu poreux de longueur L , traversé par un débit de fluide Q . On note L_p la longueur moyenne des pores que le fluide doit traverser pour parcourir toute la longueur L , R_p leur rayon moyen, et $S_p = \pi R_p^2$ leur section droite. On appelle **tortuosité** le nombre sans dimension $\tau = (L_p/L)^2$ (donc toujours > 1).

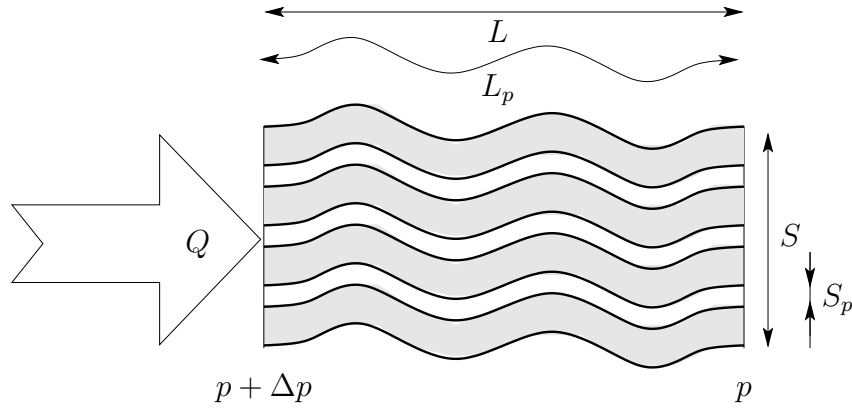


FIGURE 2 – Modélisation d'un milieu poreux par des capillaires ondulés.

1. Exprimer n nombre de capillaires par unité de surface.

Sur une surface S donnée, on a nS tubes. Le volume des pores est donc $nS \times L_p S_p$ et le volume total SL . On a donc :

$$\phi = \frac{nSL_p S_p}{SL} = nS_p \sqrt{\tau} \quad \text{soit} \quad n = \frac{\phi}{S_p \sqrt{\tau}}$$

qui est bien de dimension L^{-2} .

2. Exprimer le débit Q_p , puis la vitesse moyenne v_p dans chaque capillaire à l'aide de la formule de Poiseuille. Cette vitesse est appelée *vitesse de pores*.

D'après la relation précédente :

$$Q_p = \frac{\Delta p}{L_p} \frac{S_p^2}{8\pi\mu} \quad \text{débit} \quad v_p = \frac{\Delta p}{L_p} \frac{S_p}{8\pi\mu} \quad \text{vitesse de pores}$$

3. Ecrire la conservation du débit, montrez que la vitesse apparente $v = Q/S$, appelée *vitesse de filtre*, s'exprime sous la forme :

$$v = \frac{K}{\mu} \frac{\Delta p}{L}$$

où l'on exprimera K en fonction de ϕ , τ et S_p , puis de ϕ , τ et d_p , diamètre des pores.

Quelle est la dimension de K paramètre appelé *perméabilité* du milieu poreux ?

La conservation du débit impose $vS = nS \times Q_p$, soit :

$$vS = nS \times \frac{\Delta p}{L_p} \frac{S_p^2}{8\pi\mu}$$

En remplaçant n par la valeur trouvée plus haut et en utilisant $L_p/L = \sqrt{\tau}$, on obtient :

$$v = \frac{\phi}{S_p \sqrt{\tau}} \frac{\Delta p}{L_p} \frac{S_p^2}{8\pi\mu} = \frac{\phi S_p}{8\pi\tau\mu} \frac{\Delta p}{L}$$

La perméabilité K s'écrit donc dans ce modèle :

$$K = \frac{\phi S_p}{8\pi\tau} = \frac{\phi d_p^2}{32\tau}$$

si on note d_p le diamètre des pores.

4. On a pris des tubes tous alignés dans le même sens dans le raisonnement, ce qui correspondrait à un milieu fortement anisotrope. Comment à votre avis se généralise le résultat pour un milieu poreux isotrope constitué par des capillaires statistiquement orientés dans n'importe quelle direction ?

Dans ce cas pour une direction du gradient de pression, seul un tiers des tubes transportera le fluide, et la vitesse sera trois fois plus faible, par conséquent la perméabilité aussi. On aura donc pour un milieu isotrope :

$$K = \frac{\phi S_p}{24\pi\tau} = \frac{\phi d_p^2}{96\tau}$$

1.1.3 Loi de Darcy

En considérant le tube de longueur L comme un morceau infiniment petit de milieu poreux, en déduire la loi de Darcy.

Dans ces conditions la longueur L devient un dx et $\Delta p/L$ s'écrit $-dp/dx$. En généralisant en 3D, on obtient la loi de Darcy :

$$\mathbf{v} = -\frac{K}{\mu} \mathbf{grad} p$$

1.2 Écoulement par électro-osmose

1.2.1 Théorie de la double couche : analyse dimensionnelle

Une surface solide dans un électrolyte (un liquide contenant des ions) acquiert une charge surfacique q_S , et un potentiel électrique ϕ_S . Les ions dans le liquide se réorganisent selon leur signe et les ions de charge opposée à la surface forment une couche plus dense près de cette dernière. L'agitation thermique tend à ré-homogénéiser les ions de telle sorte qu'un état d'équilibre apparaît et forme une couche dite "diffuse" près de la paroi, où les ions d'un signe sont plus concentrés que ceux de l'autre signe.

1. Par une analyse dimensionnelle, exprimer l'évolution du potentiel électrique ψ en fonction de la distance à la paroi x à l'équilibre et du potentiel de surface ψ_S .

Les ingrédients physiques sont l'agitation thermique, des ions de charge multiple de $q = \pm ze$, où e charge de l'électron, un électrolyte de concentration $n_{i\infty}$ donnée en l'absence de paroi. C'est un problème d'électrostatique dans un liquide de permittivité électrique ϵ donnée.

On prendra comme système de dimensions l'énergie E , la charge Q , le nombre de molécules N , les autres étant inchangées. Ne pas prendre les potentiels dans

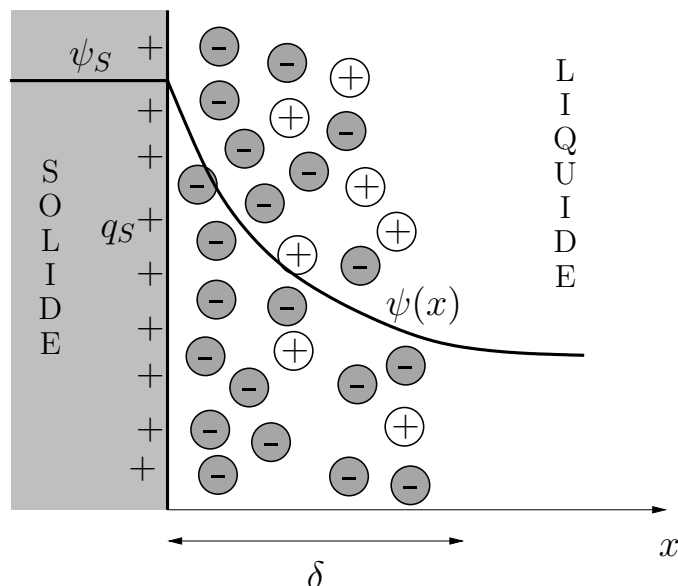


FIGURE 3 – Couche ionique diffuse au voisinage d'un solide. Cette couche et la charge du surface du solide constituent la double couche.

les variables de base.

Les paramètres physiques sont :

x	Distance au solide	x
k_B	Constante de Boltzmann	$E\theta^{-1}N^{-1}$
T	Température	θ
ϵ	Permittivité électrique	$Q^2E^{-1}L^{-1}$
q	Charge d'un ion	QN^{-1}
$n_{i\infty}$	Concentration moléculaire	NL^{-3}
ψ, ψ_S	Potentiels	EQ^{-1}

On a $n = 8, m = 5$ et donc on peut former trois groupes adimensionnels.

On prend comme variables de base celles qui restent une fois les potentiels et x enlevés, soit $n_{i\infty}, k_B, T, \epsilon, q$.

Donc :

$$\begin{bmatrix} \Pi_1 \\ \Pi_2 \\ \Pi_3 \end{bmatrix} = n_{i\infty}^a k_B^b T^c \epsilon^d q^e \begin{bmatrix} \Psi \\ \Psi_S \\ x \end{bmatrix}$$

Pour le potentiel on obtient le système :

$$\begin{aligned} N : a - b - e &= 0 \\ L : -3a - d &= 0 \\ E : b - d + 1 &= 0 \quad \text{soit} \quad a = d = 0, b = c = -1, e = 1 \\ \theta : -b + c &= 0 \\ Q : 2d + e - 1 &= 0 \end{aligned}$$

On trouve donc donc $\Pi_1 = \frac{q\psi}{k_B T}$ et $\Pi_2 = \frac{q\psi_S}{k_B T}$. Pour Π_3 , on obtient :

$$\begin{aligned} N : a - b - e &= 0 \\ L : -3a - d - 1 &= 0 \\ E : b - d &= 0 \quad \text{soit} \quad a = 1/2, b = c = d = -1/2, e = 1 \\ \theta : -b + c &= 0 \\ Q : 2d + e &= 0 \end{aligned}$$

On trouve donc donc $\Pi_3 = \left(\frac{q^2 n_{i\infty}}{k_B T \epsilon} \right)^{1/2} x$. L'analyse dimensionnelle montre donc que :

$$\frac{q\psi}{k_B T} = f \left[\frac{q\psi_S}{k_B T}, \left(\frac{q^2 n_{i\infty}}{k_B T \epsilon} \right)^{1/2} x \right]$$

2. En déduire un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'ions au voisinage du solide (longueur de Debye). Donnez-en un ordre de grandeur numérique dans l'eau pure à 25°C à pH 7, et dans une solution de CuSO_4 à $10^{-3}M$

La couche a clairement pour épaisseur l'inverse du préfacteur de x , soit :

$$\delta = \left(\frac{k_B T \epsilon}{q^2 n_{i\infty}} \right)^{1/2}$$

Toutes les données sont en annexe. Attention aux conversions :

$$n_{i\infty} = C_{i\infty, \text{mol/l}} \times 1000 \times \mathcal{N}_a.$$

Dans le premier cas $q = e$, dans le second $q = 2e$. On obtient respectivement 1.4 μm et 6.8 nm.

3. Par une autre analyse dimensionnelle, trouvez une relation entre la densité de charge de surface q_S et le potentiel de surface ψ_S .

Les paramètres physiques sont :

k_B	Constante de Boltzmann	$E\theta^{-1}N^{-1}$
T	Température	θ
ϵ	Permittivité électrique	$Q^2 E^{-1} L^{-1}$
q	Charge d'un ion	QN^{-1}
q_S	Charge surfacique	QL^{-2}
$n_{i\infty}$	Concentration moléculaire	NL^{-3}
ψ_S	Potentiel de surface	EQ^{-1}

On a $n = 7$, $m = 5$ et donc on peut former deux groupes adimensionnels. On peut reprendre celui sur le potentiel tel quel, ce qui nous impose les mêmes variables de base $n_{i\infty}$, k_B , T , ϵ , q qu'à la question précédente.

Donc il reste à former :

$$\Pi_2 = n_{i\infty}^a k_B^b T^c \epsilon^d q^e q_S$$

Le système obtenu a la même matrice qu'à la question précédente et donc

$$\begin{aligned} N : a - b - e &= 0 \\ L : -3a - d - 2 &= 0 \\ E : b - d &= 0 \\ \theta : -b + c &= 0 \\ Q : 2d + e + 1 &= 0 \end{aligned} \quad \text{soit} \quad a = b = c = d = -1/2, e = 0$$

On trouve $\Pi_2 = \frac{q_S}{(n_{i\infty} k_B T \epsilon)^{1/2}}$

L'analyse dimensionnelle montre donc que :

$$\frac{q_S}{(n_{i\infty} k_B T \epsilon)^{1/2}} = f \left[\frac{q\psi_S}{k_B T} \right]$$

Dans le cas de la théorie de Gouy-Chapman, on obtient $f(z) = 2\sqrt{2} \sinh(z/2)$

On se doute que f est de l'ordre de l'identité

1.2.2 Théorie de la double couche : questionnaire de compréhension

Pour répondre aux questions ci-dessous **il est indispensable de lire attentivement l'annexe A.**

1. Les ions d'un électrolyte sont-ils uniformément répartis dans un capillaire ?

Non c'est la base de tout.

2. Quelles sont les grandes lois physiques permettant de déterminer cette répartition ?

Distribution de Boltzmann et équation de Poisson.

3. Qu'est ce que le potentiel zêta ? Est-il différent du potentiel de surface ψ_S calculé par la théorie.

C'est la même chose si on néglige le rayon des ions. Il y a une différence sinon, cf. théorie de Stern.

4. Que représente son signe ?

C'est le signe des charges de surface.

5. Un ordre de grandeur de la densité de charges surfacique est de une charge élémentaire par 5 nm^2 . Donnez un ordre de grandeur du potentiel de surface pour les deux électrolytes mentionnés précédemment.

Je trouve 380 mV pour l'eau et 73 mV pour la solution de sulfate de cuivre.

1.2.3 Electro-osmose : questionnaire de compréhension

Pour répondre aux questions ci-dessous **il est indispensable de lire attentivement l'annexe B.**

1. Quelle est l'origine physique de l'électro-osmose ?

Une différences de concentration entre charges positives et négatives près de la paroi. Un champ électrique longitudinal provoque donc une force nette sur le liquide près de la paroi, qui entraîne le liquide voisin par frottement visqueux.

2. Qu'est-ce qui détermine le sens du mouvement du fluide ?

D'après les dessins, c'est la charge de surface (ou le potentiel ζ) et le sens du champ électrique. Si charge de surface positive, le liquide se déplace dans le sens du gradient de potentiel.

3. Les argiles sont des solides dont la surface se charge négativement. Le fluide dans les pores va-t-il vers les potentiels électriques croissants ou décroissants ?

Donc vers les potentiels décroissants.

4. Quelle est l'expression de la vitesse acquise par l'électrolyte dans un pore cylindrique par électroosmose ?

cf. annexe et question suivante

1.2.4 Électro-osmose en milieu poreux

En raisonnant comme dans la première partie, trouvez une loi analogue à la loi de Darcy, donnant l'expression de la vitesse de filtre engendrée par un gradient de potentiel dans un milieu poreux.

On repart de l'équation de Boltzmann-Smoluchowski donnant la vitesse suivant l'axe z d'un capillaire en fonction du potentiel ζ :

$$w_{\text{EO}} = \frac{\epsilon \zeta}{\mu} \frac{dV}{dz}$$

On pose $\Delta V = V(z = L) - V(z = 0)$ et donc pour un capillaire ondulé, les lignes de champ suivent l'axe du capillaire. On a donc $dV/dz = \Delta V/L_p$. Par le même raisonnement que précédemment, la conservation du débit donne $v_{\text{EO}}S = nS \times w_{\text{EO}}S_p$

$$v_{\text{EO}}S = nS \times \frac{\epsilon \zeta}{\mu} \frac{\Delta V}{L_p} S_p$$

soit, en remplaçant n par sa valeur :

$$v_{\text{EO}} = \frac{\phi}{S_p \sqrt{\tau}} \frac{\epsilon \zeta}{\mu} \frac{\Delta V}{L_p} S_p = \frac{\phi}{\tau} \frac{\epsilon \zeta}{\mu} \frac{\Delta V}{L}$$

En généralisant à un milieu poreux isotrope, on a un facteur 3, et en assimilant $\delta V/L$ à $\mathbf{grad} V$, on obtient finalement :

$$v_{\text{EO}} = \frac{\phi}{3\tau} \frac{\epsilon \zeta}{\mu} \mathbf{grad} V$$

1.2.5 Ordres de grandeur

Comparer les vitesses engendrées par le gradient de pression et par le gradient de potentiel. De quel paramètre important dépend ce rapport ? Qu'en concluez vous pour le choix de l'une ou l'autre des méthodes ? Discutez ce point le plus profondément possible.

Le plus important ici est de voir l'effet de la taille des pores. Des petits pores rendent la méthode hydraulique difficile car la perte de charge croît énormément quand R_p diminue. En revanche, l'électro-osmose est indépendante de la taille des pores, c'est ce qui est intéressant dans la méthode.

On peut former le nombre adimensionnel :

$$\Pi_0 = \frac{\text{Convection hydraulique}}{\text{Convection électro-osmotique}} = \frac{\frac{\phi}{\tau} \frac{d_p^2}{96\mu} \frac{\Delta p}{L}}{\frac{\phi}{\tau} \frac{\epsilon \zeta}{3\mu} \frac{\Delta V}{L}} = \frac{d_p^2 \Delta p}{32\epsilon |\zeta| \Delta V}$$

On voit que ce nombre adimensionnel décroît avec le carré de R_p , donc à mesure que la taille des pores diminue, l'électro-osmose prend le dessus. C'est le but... Cette techno est intéressante pour les pores très petits, notamment dans le cas des argiles. En prenant $\Delta p/L = 10$ bar/m et $\Delta V/L$ de l'ordre de 100 V/m, des rayons de pores entre 0.1 μm et 1 μm , on trouve Π_0 entre 0.5 et 60. On voit donc que selon la taille des pores, l'une ou l'autre techno est préférable.

1.3 Équations pour l'écoulement

D'après ce qui précède, écrire la vitesse du fluide engendrée par un gradient de pression et un gradient de potentiel.

$$\mathbf{v} = -\frac{\phi}{\tau} \frac{d_p^2}{96\mu} \mathbf{grad} p + \frac{\phi}{\tau} \frac{\epsilon \zeta}{3\mu} \mathbf{grad} V \quad (1)$$

Il faut donc calculer la pression p et le potentiel V en tout point.

1.3.1 Équation pour le potentiel

Expliquer sous quelles conditions ce dernier est donné par une équation de Laplace :

$$\nabla^2 V = 0$$

En théorie le potentiel est donné par une équation de Poisson $\nabla^2 V = -\rho/\epsilon_0$, où ρ est la distribution volumique de charges. Si on considère un petit volume de milieu poreux, et que le champ ne déplace pas significativement les charges dans le milieu, il y a dans ce volume autant de charges négatives que de positives (cela est faux dans la double couche mais pour cette dernière on parle d'une échelle de quelques centaines de nanomètre). Par conséquent on considère que $\rho \simeq 0$ et on a bien une équation de Laplace.

1.3.2 Équation pour la pression

Écrire l'équation de la conservation de la masse de fluide, en supposant celui-ci incompressible, et en déduire l'équation que doit vérifier la pression p .

L'équation de conservation en incompressible s'écrit $\text{div } \mathbf{v} = 0$. En remplaçant \mathbf{v} par sa valeur dans (1), et en utilisant le fait que $\nabla^2 V = 0$, on obtient

$$\nabla^2 p = 0$$

On arrive donc au résultat hyper-simple : potentiel et pression vérifient des équations de Laplace. Une fois ces deux équations résolues avec les conditions frontières ad'hoc, on en déduit le champ de vitesses par l'équation (1).

1.3.3 Description des frontières

Décrire physiquement les différents types possibles de frontières.

- les entrées et sorties de fluide
- la surface des électrodes créant le champ électrique
- la surface sol-air
- les parois de la cuve si le milieu poreux est traité dans un bac ou confiné par des parois construites sur site naturel.

1.3.4 Conditions aux frontières pour le potentiel

Écrire les conditions aux limites pour le potentiel sur chacune des ces surfaces.

On impose le potentiel sur chaque électrode. Sur les autre surfaces, on écrira que le champ électrique normal est nul ce qui impose $\mathbf{grad } V \cdot \mathbf{n} = 0$. C'est à peu près vrai car tant l'air que les murs de confinement sont des isolants.

1.3.5 Conditions aux frontières pour la pression

Écrire les conditions aux limites pour la pression sur chacune des ces surfaces

Pression amont imposée sur l'entrée, pression aval sur la sortie (on prendra 0 en sortie et on raisonnera en relatif) Attention la surface libre est aussi une sortie le fluide peut transpirer à la surface si on ne couvre pas. Dans ce cas on peut mettre aussi une condition $p = 0$, et imaginer une sur verse pour récupérer le fluide.

Sur toutes les surfaces solides, il faut écrire la condition d'étanchéité $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0$. Sur les parois solides autres que les électrodes, comme on a déjà $\mathbf{grad} V \cdot \mathbf{n} = 0$, cela revient, d'après (1), à $\mathbf{grad} p \cdot \mathbf{n} = 0$.

Pour les électrodes, c'est un peu plus subtil car le gradient de potentiel n'y est pas nul. La condition $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0$ s'y écrit :

$$0 = -\frac{\phi R_p^2}{\tau 8\mu} \mathbf{grad} p \cdot \mathbf{n} + \frac{\phi \epsilon \zeta}{\tau \mu} \mathbf{grad} V \cdot \mathbf{n}$$

soit :

$$\mathbf{grad} p \cdot \mathbf{n} = \frac{8\epsilon\zeta}{R_p^2} \mathbf{grad} V \cdot \mathbf{n}$$

Ça ne pose aucun problème sous COMSOL, on écrit la formule dans les conditions de Neumann pour la pression, en utilisant la notation $V_x * n_x + V_y * n_y$ pour coder $\mathbf{grad} V \cdot \mathbf{n}$.

Enfin, on peut imaginer des électrodes formées par des grilles métalliques qui laissent passer le fluide (je sais que ça existe pour l'électrochimie). C'est particulièrement intéressant pour la cathode vers laquelle se dirige le flux électro-osmotique. Dans ce cas il s'agit d'une sortie et on impose $p = 0$.

1.4 Simulation à réaliser

On considérera (Fig. 4) dans un premier temps un bac rectangulaire de $1\text{ m} \times 40\text{ cm}$ limité par des parois solides à gauche, à droite et au fond, rempli de kaolinite (un type d'argile). A la surface, on prendra successivement une paroi solide, puis une surface libre exposée à l'atmosphère. Les électrodes sont considérées comme des rectangles de 2 cm de largeur sur 25 cm de hauteur et attachées au fond du bac à une distance de 20 cm des parois latérales.

L'entrée d'eau est placée en bas à gauche et la sortie en haut à droite. Les sections d'entrée et sortie font 6 cm .

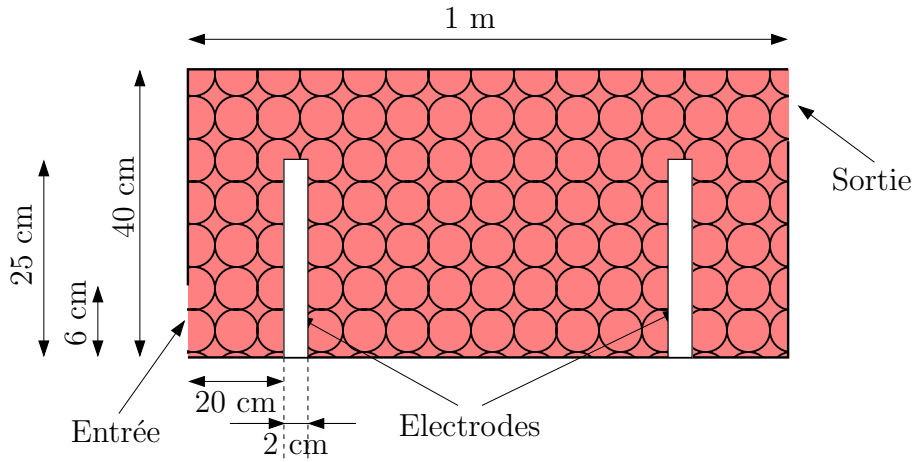


FIGURE 4 – Géométrie du problème

Effectuer la modélisation du problème avec les données typiques données en annexe C, et en faisant varier le rayon des pores entre 100 nm et $1\text{ }\mu\text{m}$.

Attention : les contraintes suivantes sont imposées et leur respect contribuera à la note.

- Toutes les grandeurs devront être définies comme des constantes COMSOL. Aucune valeur numérique ne sera introduite directement, que ce soit dans les boîtes de dialogue “sous-domaine”, “frontières” ou “post-traitement”. Le tableau contenant les constantes ainsi définies devra être inclus dans le rapport final.
- Toutes les expressions mathématiques devront être définies dans des expressions COMSOL (scalaires, de sous-domaines, de frontières, d'intégration, ...). Le ou les tableaux contenant ces expressions devra également être rendu.
- Vous devrez représenter la pression, les iso-potentiels, les lignes de courant correspondant au mouvement total, les champs de vecteurs respectifs de l'électro-osmose et hydrauliques, dans la mesure du possible sur la même figure.
- On vérifiera si la conservation de la masse est respectée. La démarche sera clairement expliquée et les résultats numériques inclus dans le rapport.
- Le maillage devra être visualisé et affiné si nécessaire, selon les résultats de la question précédente. *Attention, malgré tout, on ne dépassera en aucun cas 20000 éléments.*

2 Modélisation des phénomènes de transport

On s'intéresse maintenant au problème de décontamination proprement dit. On suppose qu'un cation polluant (par exemple Cd^{2+}) est initialement présent uniformément dans le sol, et on cherche à le faire migrer vers une sortie, d'une part en introduisant de l'eau pure sous pression par une entrée et d'autre part en utilisant un potentiel électrique.

On pourra par exemple prendre la configuration représentée figure 5. L'eau est injectée par l'entrée en bas à gauche, sort par la surface supérieure d'une part, et par la cathode perméable d'autre part. L'anode est imperméable ainsi que toutes les autres surfaces.

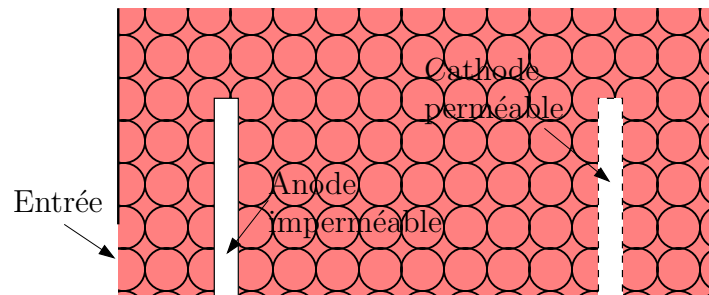


FIGURE 5 – Un exemple de problème de décontamination

Le but de cette partie est d'écrire l'équation régissant le transport du cation, que l'on notera A. Sa concentration locale (en mol/m^3) est notée C_A et son coefficient de diffusion de A dans l'eau est noté D .

2.1 Flux convectif

Le fluide contenant l'espèce A est animé d'un champ de vitesse local \mathbf{v} (calculé dans la première partie). Rappeler l'expression de la densité de flux convectif.

Il s'écrit juste $C_A \mathbf{v}$, où \mathbf{v} contient les deux contributions, hydraulique et électrophorèse.

2.2 Flux diffusif et flux électrophorétique

Outre la convection, pour laquelle l'espèce A est simplement entraînée par le mouvement du fluide, l'espèce A subit deux types de flux :

- le flux diffusif donné par la loi de Fick,
- le flux électrophorétique¹ : si l'espèce A est un ion, un champ électrique engendre un mouvement relatif par rapport au liquide. Un anion partira vers l'anode, un cation vers la cathode.

1. En général, ce terme est plutôt utilisé pour décrire le déplacement de particules solides dans le champ électrique.

Ces deux flux sont de même nature, au sens où ils constituent un mouvement **relatif** de l'ion par rapport au liquide. Leur expression est classiquement obtenue de la façon suivante :

- en décrivant l'ensemble des forces exercées sur l'ion,
- en supposant que l'ion se déplace à vitesse constante \mathbf{w} par rapport au liquide, auquel cas la somme de ces forces doit être nulle.
- en écrivant finalement le flux molaire $\mathbf{J}_A = C_A \mathbf{w}$.

2.2.1 Les forces exercées sur les ions

On utilisera les notations suivantes :

- indicera par A les grandeurs relatives à l'espèce A constituée par les ions,
- on notera \mathbf{w} la vitesse relative d'un ion par rapport à la solution
- on notera μ_A le potentiel chimique de l'espèce A .

On trouve tout d'abord la force moyenne résultant des différents chocs sur les autres ions ou molécules. Cette force peut être décomposée en :

- une force de frottement de type visqueux que l'on écrit :

$$\mathbf{F}_D = -\mathbf{w}/f,$$

où f est appelé mobilité de l'ion.

- une force motrice opposée au gradient de potentiel chimique μ_A .

$$\mathbf{F}_P = -\mathbf{grad} \mu_A,$$

où le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_A = \mu_A^0 + k_B T \log x_a$$

- Enfin la force électro-statique sur l'ion s'écrit :

$$\mathbf{F}_E = -ze \mathbf{grad} V$$

Écrire que la somme des forces vaut 0, et en déduire la vitesse relative de l'ion par rapport au liquide. On utilisera la relation de Stokes-Einstein liant la mobilité f et le coefficient de diffusion

$$\mathbf{w} = f \left(-k_B T \frac{\mathbf{grad} x_A}{x_A} - ze \mathbf{grad} V \right)$$

soit avec la relation d'Einstein $f = D/(k_B T)$. et en utilisant les définitions du nombre de Faraday et de la constante des gaz parfaits :

$$\mathbf{w} = \left(-D \frac{\mathbf{grad} x_A}{x_A} - \frac{DzF}{\mathcal{R}T} \mathbf{grad} V \right)$$

En déduire les expressions des deux flux. Dans la suite, on notera $\mathbf{J}_{\mathbf{A}_D}$ le flux diffusif et $\mathbf{J}_{\mathbf{A}_E}$ le flux électrophorétique.

Il reste à multiplier par la concentration C_A pour avoir le flux molaire et on obtient donc :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{A}_D} + \mathbf{J}_{\mathbf{A}_E} = -DC \mathbf{grad} x_A - \frac{DzF}{RT} C_A \mathbf{grad} V$$

On remarquera que les deux phénomènes sont proportionnels à la diffusivité D , ce qui vient du fait que la résistance à la diffusion des ions est la même quelle que soit la force motrice. Il existe d'autres phénomènes de diffusion de matière forcés, par un gradient de pression, un gradient de température (thermophorèse) ...

Si l'espèce est suffisamment diluée, ce qui est le cas d'un polluant ou d'un traceur, la concentration totale C est indépendante des variations spatiales de concentration A et on obtient simplement :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{A}_D} = -D \mathbf{grad} C_A$$

parfois appelée "deuxième loi de Fick". Enfin, on montre que le coefficient de diffusion effectif dans un milieu poreux D_p est plus faible que celui dans le liquide pur D . On prendra comme expression

$$D_p = \frac{\phi}{\tau} D$$

2.3 Ordres de grandeurs

L'espèce A est donc transportée de 3 manières, la convection résultant elle-même de deux phénomènes différents. Comparer, en formant et évaluant les nombres adimensionnels pertinents :

1. la diffusion de Fick à la diffusion électrophorétique
2. la convection électro-osmotique à la diffusion électrophorétique.
3. la convection hydraulique à la diffusion électrophorétique.
4. la convection hydraulique à la diffusion de Fick (comment s'appelle le nombre adimensionnel dans ce cas?)
5. la convection électro-osmotique à la diffusion de Fick

On pourra en profiter pour, si ce n'est déjà fait, rentrer les valeurs numériques comme des constantes dans COMSOL, et calculer ces nombres adimensionnels aussi comme des constantes COMSOL (n'oubliez pas que COMSOL utilise la syntaxe MATLAB)

$$\begin{aligned}\Pi_1 &= \frac{\text{Fick}}{\text{Electrophorèse}} = \frac{|\mathbf{J}_{\mathbf{A}_D}|}{|\mathbf{J}_{\mathbf{A}_E}|} = \frac{\Delta C_A \mathcal{R}T}{L} \frac{1}{|z|F C_A V_0/L} = \frac{\mathcal{R}T}{|z|F V_0} \\ &= \frac{\text{Energie d'agitation thermique}}{\text{Energie potentielle électrique}}\end{aligned}$$

Ce nombre est clairement très petit devant 1. On peut aussi l'écrire δ/L avec

$$\delta = \frac{\mathcal{R}T}{|z|F E_0},$$

E_0 étant le champ électrique V_0/L . On peut donc s'attendre à une couche de diffusion très petite devant L quelque part.

$$\Pi_2 = \frac{\text{Convection electro-osmose}}{\text{Electrophorèse}} = \frac{C_A v_{EO}}{|\mathbf{J}_{\mathbf{A}_E}|} = \frac{C_A \frac{\phi}{\tau} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r |\zeta|}{3\mu} \frac{\Delta V}{L}}{\frac{D_p z F}{\mathcal{R}T} C_A \frac{\Delta V}{L}} = \frac{\mathcal{R}T}{3\mu D z F} \epsilon |\zeta|$$

Ce nombre est de l'ordre de 1, donc les deux phénomènes contribuent également.

$$\begin{aligned}\Pi_3 &= \frac{\text{Convection hydraulique}}{\text{Electrophorèse}} \\ &= \frac{\text{Convection hydraulique}}{\text{Convection électro-osmose}} \times \frac{\text{Convection electro-osmose}}{\text{Electrophorèse}} = \Pi_0 \Pi_2\end{aligned}$$

Comme le second est de l'ordre de 1 d'après ci-dessus, c'est de l'ordre de grandeur du rapport des deux convections et dépend donc de la taille des pores. C'est en général grand, donc la convection hydraulique l'emporte, sauf pour des pores de $0.1 \mu\text{m}$, où c'est de l'ordre de 1.

$$\Pi_4 = \frac{\text{Convection hydraulique}}{\text{Diffusion de Fick}} = \frac{v_H L}{D_p} = \frac{\frac{\phi}{\tau} \frac{d_p^2}{96\mu} \frac{\Delta p}{L} C_A}{D_p \frac{C_A}{L}} = \frac{d_p^2 \Delta p}{96\mu D}$$

C'est le nombre de Péclet classique. Très grand quelle que soit la taille des pores donc diffusion de Fick à nouveau négligeable. Cela va poser un problème numérique et il faudra prendre une diffusivité beaucoup plus grande que ce qu'elle est pour pouvoir converger (concrètement un nombre de Peclet supérieur à 1000 compromet la simul). Dans la pratique en simulation on ajoute de la diffusion artificielle sur chaque élément en calculant un nombre de Péclet sur chaque maille. Cela est tout fait dans les différents modes physiques de COMSOL, mais pas en mode EDP, où il faudrait le faire à la main (c'est très délicat)

$$\Pi_5 = \frac{\text{Convection électro-osmose}}{\text{Diffusion de Fick}} = \frac{v_{EO} L}{D_p} = \frac{\Pi_4}{\Pi_0}$$

Très grand en vertu de ce que précède. Même problème pour la convergence

En conclusion on en déduit que Fick est très petit dans toutes les conditions, et on pourrait ne pas le simuler, mais malheureusement ça ne convergerait pas, donc au contraire on l'augmentera (voir section suivante). La convection hydraulique l'emporte tout le temps sauf pour des pores très petits, et l'électro-osmose et l'électrophorèse sont du même ordre de grandeur.

2.4 Équation de conservation de A

1. Rappeler l'équation de conservation de A dans le cas général, puis en supposant l'absence de réactions chimiques

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{J}_{AD} + \mathbf{J}_{AE} + C_A \mathbf{v}) = R_A$$

C'est l'équation qu'on va résoudre, avec $R_A = 0$ en l'absence de réaction chimique, et en introduisant le champ de vitesses $\mathbf{v}_H + \mathbf{v}_{EO}$ calculé précédemment.

2. Montrer que l'équation peut s'écrire

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div}(-D_p \mathbf{grad} C_A) + \left(-D_p \frac{zF}{RT} \mathbf{grad} V + \mathbf{v}\right) \cdot \mathbf{grad} C_A = 0 \quad (2)$$

En développant l'équation précédente :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div}\left(-D_p \mathbf{grad} C_A - D_p \frac{zF}{RT} C_A \mathbf{grad} V + C_A \mathbf{v}\right) = 0$$

On voit que la forme de l'équation tient dans le formalisme "EDP forme coefficient" de COMSOL, avec la parenthèse représentant un flux. Le problème est qu'on aura besoin d'écrire, pour toutes les sorties de fluide, une condition dite de "flux convectif" qui est en fait une condition de flux conductif nul $\mathbf{grad} C_A \cdot \mathbf{n} = 0$. Or, la condition de Neumann de COMSOL s'écrit :

$$(\text{la parenthèse}) \cdot \mathbf{n} = 0$$

Il faut donc n'avoir que le terme de Fick dans la parenthèse.

A cet effet, en utilisant la formule $\text{div}(a\mathbf{w}) = a \text{div} \mathbf{w} + \mathbf{grad} a \cdot \mathbf{w}$, on peut réécrire l'équation ci-dessus sous la forme :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \text{div}(-D_p \mathbf{grad} C_A) + \left(-D_p \frac{zF}{RT} \mathbf{grad} V + \mathbf{v}\right) \cdot \mathbf{grad} C_A = 0$$

qui tient encore dans le formalisme "EDP forme coefficient".

3. Ce problème est un problème instationnaire (dépendant du temps), et on devra spécifier un temps final à la simulation. Quel est l'ordre de grandeur t_f de ce temps ? Par la suite, on travaillera avec un temps adimensionnel t/t_f qui variera donc en gros entre 0 et 1.

Pour le temps final, l'analyse dimensionnelle a montré que la convection était prépondérante. Le temps final est donc de l'ordre de :

$$t_f = \min\left(\frac{L}{v_H}, \frac{L}{v_{EO}}\right) \quad \text{avec} \quad v_H = \frac{\phi}{\tau} \frac{d_p^2}{96\mu} \frac{\Delta p}{L} \quad \text{et} \quad v_{EO} = \frac{\phi}{\tau} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r |\zeta|}{3\mu} \frac{\Delta V}{L}$$

4. Montrer que l'équation ci-dessus est programmable sous COMSOL avec la forme "EDP forme coefficient". Identifier les coefficients.

Si on veut travailler avec un temps adimensionnel $t^* = t/t_f$ de l'ordre de 1, on peut donc réécrire l'équation sous la forme :

$$\frac{1}{t_f} \frac{\partial C_A}{\partial t^*} + \text{div}(-D_p \mathbf{grad} C_A) + \left(-D_p \frac{zF}{RT} \mathbf{grad} V + \mathbf{v}\right) \cdot \mathbf{grad} C_A = 0$$

La détermination des coefficients COMSOL s'ensuit, on doit donc prendre :

d_a	$\frac{1}{t_f}$
c	D_p (en fait il faudra prendre un D augmenté)
β	$-D_p \frac{zF}{RT} \mathbf{grad} V + \mathbf{v}$

tous les autres coefficients devant être nuls (*attention f est en général mis à 1 par défaut*).

5. En réalité si le nombre de Péclet est trop élevé (donc le coefficient de diffusion trop faible), la simulation ne convergera pas.

Pourquoi ? (on imaginera comment varie le profil de concentration dans l'espace et dans le temps en 1D à la limite d'un Péclet infini).

En l'absence de diffusion, une discontinuité de concentration sera convectée quasiment telle quelle, sans amortissement. On a alors des gradients de concentration très élevés. Notons que même en l'absence de discontinuité initiale, celles-ci apparaissent numériquement.

Pour remédier à cela, on utilisera, *uniquement dans la flux diffusif de Fick*, un coefficient de diffusion arbitraire D_{eff} , de façon à avoir un Péclet de l'ordre de 1000. On remplacera donc D_p par D_{eff} dans la loi de Fick.

2.5 Conditions aux frontières

On trouvera les frontières suivantes :

1. Entrée
2. Frontière perméable autorisant la sortie de fluide
3. Frontière imperméable mais pas électrode
4. Electrode imperméable

Ecrire la condition frontière de Dirichlet ou de Neumann associée à l'EDP (2) pour chaque type de frontière.

1. **A l'entrée** on impose une concentration nulle, puisqu'on envoie de l'eau pure donc Dirichlet $C = 0$.
2. **Sur une frontière perméable** on dit que le flux diffusif est négligeable. Tout le transport de l'espèce A est assuré par convection et éventuellement électrophorèse. Donc il faut écrire $\mathbf{grad} C_A \cdot \mathbf{n} = 0$, soit du Neumann homogène. C'est pour pouvoir faire ça qu'on a mis l'EDP sous la forme demandée.

3.

4. **Sur une frontière imperméable**, le flux total normal est nul donc $\mathbf{N}_A \cdot \mathbf{n} = 0$, soit en écrivant tous les termes :

$$\left(-D_{\text{eff}} \mathbf{grad} C_A - D_p \frac{zF}{RT} C_A \mathbf{grad} V + C_A \mathbf{v} \right) \cdot \mathbf{n} = 0$$

où D_{eff} est la diffusivité artificielle choisie pour avoir un Peclet de l'ordre de 1000.

Or d'après la première partie, on a déjà imposé la vitesse normale nulle sur une frontière imperméable, donc $\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0$, et il ne reste que les deux autres termes.

Si la frontière imperméable n'est pas une électrode on a déjà imposé $\mathbf{grad} V \cdot \mathbf{n} = 0$ et il ne reste alors que $\mathbf{grad} C_A \cdot \mathbf{n} = 0$, donc c'est du Neumann homogène

Par contre, **si la frontière imperméable est une électrode**, $\mathbf{grad} V \cdot \mathbf{n}$ n'est plus nul et il faut garder les deux termes soit :

$$\left(D_{\text{eff}} \mathbf{grad} C_A + D_p \frac{zF}{RT} C_A \mathbf{grad} V \right) \cdot \mathbf{n} = 0$$

C'est une condition mixte ou dite de Robin, qui tient dans ce que COMSOL appelle aussi Neumann. Il faut donc prendre

q	$D_p \frac{zF}{RT} \mathbf{grad} V \cdot \mathbf{n}$	(on rappelle que $\mathbf{grad} V \cdot \mathbf{n}$ se code : $V_x \cdot n_x + V_y \cdot n_y$)
g	0	

Ce dernier point peut paraître un peu technique mais je vous jure que si on ne met pas la bonne condition ça ne converge pas (je pense à cause d'une accumulation de matière artificielle à la frontière)

2.6 Programmation sous COMSOL

Ajouter le mode "EDP forme coefficient" en appelant la variable concentration C . Pour cela aller dans le menu **Multiphysique** -> **Navigateur de modeles**, choisir le mode, tapez "C" dans la boîte **Variables dépendantes**, puis cliquez sur **Ajouter**.

Ensuite définir les coefficients de l'équation, ceux des conditions aux limites, et la condition initiale sur C . Attention pour pouvoir définir d_a , aller d'abord dans le menu **Resoudre** -> **Paramètres des solveurs**, choisir le solveur **Temporel**, et fermer.

On définira toutes les variables dépendant des solutions (par exemple les vitesses \mathbf{v}_H , \mathbf{v}_{EO} et \mathbf{v}) dans **Options** -> **Expressions** -> **Expressions scalaires**.

Enfin, pour des soucis de mise au point et de comparaisons des différentes techniques, il est conseillé de définir en constantes des flags valant 0 ou 1, pour activer ou désactiver l'électromigration et/ou l'électrophorèse. On multipliera ces flags par les expressions respectives de ces phénomènes partout où ils interviennent.

2.7 Simulation

La simulation s'effectuera en deux temps : on calculera d'abord seulement le champ de vitesse en résolvant les deux équations de Laplace de la partie 1, puis le champ de concentration.

Résolution du champ de vitesses

- aller dans le menu **Resoudre** -> **Paramètres des solveurs** et choisir le solveur **Stationnaire**. Fermer
- aller dans le menu **Resoudre** -> **Gestionnaire de simulation**
- dans l'onglet **Condition initiale**, dans le menu **Condition initiale**, laissez toujours le premier item cliqué et dans le menu **Valeur des variables non résolues...**, cocher **Utiliser le réglage basé sur les conditions initiales**
- dans l'onglet **Résoudre pour**, cocher seulement p et V .
- Lancer la simulation.

Résolution du champ de concentration

- aller dans le menu **Resoudre** -> **Paramètres des solveurs** et choisir le solveur **Temporel**. Donner le temps initial (0), le temps final (de l'ordre de 1 si adimensionnel) et le pas d'observation (ne pas prendre plus de 20 points), le tout au format liste MATLAB. Fermer.
- aller dans le menu **Resoudre** -> **Gestionnaire de simulation**
- dans l'onglet **Condition initiale**, cliquer **Enregistrer la solution** et dans le menu **Valeur des variables non résolues...**, cocher **Solution enregistrée**
- dans l'onglet **Résoudre pour**, cocher seulement C .
- dans l'onglet **Post-traitement pour**, cocher p , V et C .
- Lancer la simulation.

Si vous ne changez rien aux champ de pression et de potentiel, mais que vous souhaitez changer un paramètre de l'équation de transport ou une condition frontière relative à cette dernière, vous pouvez relancer la deuxième phase sans retourner dans ces menus. Par ailleurs le séquençement des deux phases est automatisable à l'aide de l'onglet **Script** dans le menu **Resoudre** -> **Gestionnaire de simulation**. Consultez la doc ou votre intervenant en TD.

3 Travail à faire

1. Il est conseillé de désactiver l'électro-osmose et l'électrophorèse dans un premier temps pour mettre au point le modèle. La simulation doit aller assez vite, un temps de calcul de plus de 2 minutes est anormal. Si c'est le cas, arrêtez-la et augmentez le coefficient de diffusion de Fick (ce qui revient à diminuer le Peclet.
Vérifiez la conservation de la masse de A, et affinez éventuellement le maillage.
2. Activez successivement l'électro-osmose puis l'électrophorèse. Commentez les résultats.
3. Affichez les profils de concentration à deux temps intermédiaires et au temps

final dans chacun des cas.

4. Sujet libre, si tout a bien marché : imaginez une situation de pollution réelle et placez les entrées-sorties de fluide, ainsi que les électrodes de façon pertinente.

A Théorie de la double couche

A la surface de tout solide, même dans le vide, il y a toujours une séparation des charges positives et négatives, dont les origines sont diverses : impuretés dans le réseau cristallin ou interactions avec des espèces chargées présentes dans le liquide. Cette charge peut être permanente, comme dans le cas de la silice par exemple, où la charge est toujours négative, ou variable selon la solution avec laquelle le solide est en contact.

Quel que soit le mécanisme, la charge de surface du solide attire les ions de signe opposés dans la solution, formant ce que l'on appelle une **double couche**, schématisé sur la figure 6. Dans le cas de la figure la charge du solide est positive et elle attire donc les anions de la solution, qui sont donc plus présents que les cations au voisinage de la surface. Mais l'agitation thermique tend à re-mélanger les deux, de telle sorte que l'on obtient ce que l'on appelle une couche diffuse au voisinage de la surface, constituée d'une sur-concentration d'anions décroissant progressivement lorsque l'on s'éloigne de la surface. Bien entendu, loin de la paroi solide, on retrouve les anions et les cations en nombre égal, pour assurer l'électroneutralité de la solution.

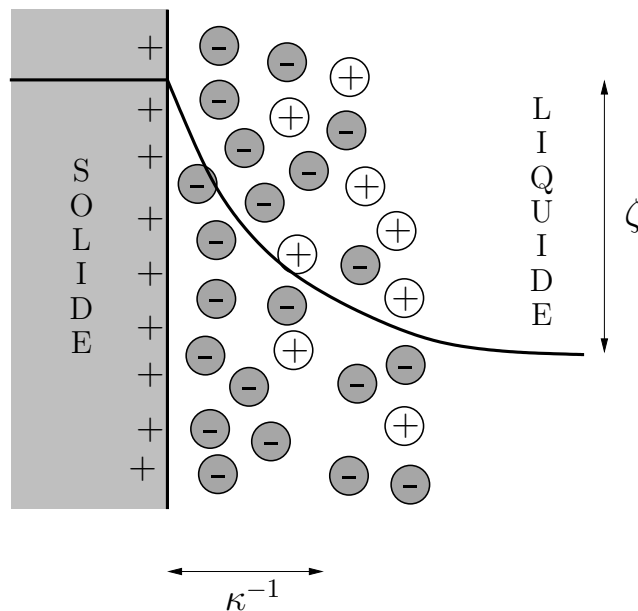


FIGURE 6 – Couche ionique diffuse au voisinage d'un solide

Mais on sait que toute distribution de charges produit un champ électrique et donc un gradient de potentiel. Ainsi la couche diffuse induit une variation du potentiel électrique notable dans le liquide au voisinage du solide, s'éteignant peu à peu à mesure que l'on s'en éloigne (voir figure). Le potentiel de surface du solide, typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines de mV, est noté ψ_S . A peu de choses près, ce potentiel est appelé aussi "potentiel zêta"², noté ζ . On remarquera d'après la figure que ce potentiel est de même signe que la charge de surface du solide.

Ce problème de physique statistique peut être traité analytiquement, avec divers raffinements depuis la théorie originale de Helmholtz (1878). Les ingrédients principaux en sont les suivants :

2. Ce potentiel existe également au voisinage de toutes particule sphérique, et est mesurable au moyen d'appareils spéciaux appelés "zeta-mètres".

- La concentration locale $n_i(x)$ en ions i de charge z_i , soumis au potentiel électrique $\psi(x)$ à une distance x de la paroi est donnée par la distribution de Boltzmann

$$n_i(x) = n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{k_B T}\right)$$

où $n_{i\infty}$ est la concentration en ions i infiniment loin de la paroi (c'est donc celle dans la solution), et k_B est la constante de Boltzmann.

- Le potentiel $\psi(x)$ créé par cette distribution de charges volumique ρ_f est donné par l'équation de Poisson, qui s'écrit³ en 1D :

$$\epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\rho_f$$

L'association des deux conduit à l'équation dite de Poisson-Boltzmann :

$$\epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\sum_i z_i e n_{i\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (3)$$

- (i) Cette équation se simplifie grandement dans le cas d'une paire d'ions de même valence (NaCl, CuSO₄), auquel cas $z^+ = -z^- = z$. C'est la théorie de **Gouy-Chapman** (1900). L'équation précédente s'écrit alors :

$$\epsilon \frac{d^2 \psi}{dx^2} = 2ze n_{i\infty} \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right)$$

dont la solution avec les conditions frontières $\psi(0) = \Psi_S$ et $\psi(\infty) = 0$ s'écrit :

$$\Psi(x) = 2 \ln \left[\frac{1 + e^{-\kappa x} \tanh(\Psi_S/4)}{1 - e^{-\kappa x} \tanh(\Psi_S/4)} \right]$$

avec Ψ potentiel adimensionnel, et κ sonnés par :

$$\Psi = \frac{ze\psi}{k_B T} \quad \text{et} \quad \kappa = \left(\frac{2ez^2 n_{i\infty}}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2}$$

On voit que Ψ représente l'énergie électrique rapportée à l'énergie thermique de l'ion à une distance x de la surface, et κ^{-1} est une longueur caractéristique de décroissance du potentiel. C'est l'épaisseur de la couche diffuse, appelée **longueur de Debye**.

- (ii) Une autre simplification peut être intéressante pour des potentiels de surface faibles. L'énergie électrique est alors très inférieure à l'énergie thermique et donc $z_i e \psi / k_B T \ll 1$. On peut donc écrire, dans (3), $\exp(-z_i e \psi / k_B T) \simeq 1 - z_i e \psi / k_B T$ et l'équation de Poisson-Boltzmann se simplifie en :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi$$

avec

$$\kappa = \left(\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i z_i^2 n_{i\infty} \right)^{1/2}$$

C'est la **théorie de Debye-Hückel**, qui présente l'intérêt de fournir une solution dans le cas d'électrolytes asymétriques (le cation et l'anion n'ont pas la même charge).

3. On peut traiter le problème en cylindriques, notamment dans le cas de capillaires qui nous intéresse ici, ou en sphériques pour traiter le cas de particules solides chargées dans un liquide. Nous présentons la méthode en 1D, car les calculs sont plus abordables.

On peut réécrire la longueur de Debye sous une forme plus sympathique, faisant intervenir les concentrations molaires (en mol/l), en notant que $e = F/\mathcal{N}_a$, $k_B = R/\mathcal{N}_a$ et $n_{i_\infty} = 1000C_{i_\infty, \text{mol/l}}/\mathcal{N}_a$.

$$\kappa = \left(\frac{2000F^2}{\epsilon \mathcal{R}T} \right)^{1/2} \sqrt{I} \quad \text{m}^{-1} \quad (4)$$

où :

- $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_{i_\infty, \text{mol/l}}$ est la force ionique
- F la constante de Faraday

Le potentiel ζ correspond donc au potentiel $\psi_S = \psi(0)$ dans les développements ci-dessus. Ce n'est qu'une approximation qui suppose que les charges sont ponctuelles, ce qui en réalité n'est pas le cas. Les ions ont une taille finie et une variation de potentiel supplémentaire apparaît sur une échelle de l'ordre du rayon ionique près de la paroi. La théorie de Stern prend en compte cette couche supplémentaire.

C'est en fait la charge de surface qui règle le potentiel de surface. Un ordre de grandeur pour fixer les idées est de une charge électronique par 5 nm^2 . Mais cette densité de charge de surface peut dépendre de la solution elle-même, notamment du pH si la surface présente des groupes acides ou basiques.

Une relation intéressante entre le potentiel de surface et la charge de surface peut être obtenue facilement en poursuivant les calculs précédents. Dans le cadre de la théorie de Gouy-Chapman, on obtient :

$$q_S = 2(2\epsilon k_B T n_{i_\infty})^{1/2} \sinh(\Psi_S/2) \quad \text{où (rappel)} \quad \Psi_S = \frac{ze\psi_S}{k_B T}$$

Connaissant q_S et la concentration des ions en solution, on peut donc avoir une estimation de ψ_S , qui est aussi ζ dans l'approximation considérée ici.

B Application à l'électro-osmose

Si on considère maintenant un pore cylindrique rempli de liquide et que l'on applique un champ électrique extérieur $\mathbf{E} = -\mathbf{grad} V$ dans le sens du pore, les charges électriques présentes dans le liquide près de la paroi vont subir une force motrice $-q \mathbf{grad} V$ de la part de ce champ. Mais comme dans la couche diffuse, les charges d'un signe sont prédominantes, elles vont l'emporter et entraîner l'ensemble du liquide près de la paroi. Par frottement visqueux, il va entraîner tout le fluide dans le pore. **C'est l'électro-osmose.**

Pour un capillaire cylindrique de rayon a on peut obtenir le champ de vitesses en résolvant les équations de Navier-Stokes comme dans le cas d'un écoulement de Poiseuille, mais avec un terme en plus lié à la force électrique sur les charges :

$$0 = -\frac{dp}{dz} + \mu \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) + \rho_f(r) E_z \quad \text{où} \quad E_z = -\frac{dV}{dz}$$

où $\rho_f(r)$ est la densité volumique de charge associée à la disposition des ions, calculable par la méthode de la section précédente. Dans le cadre de la théorie de

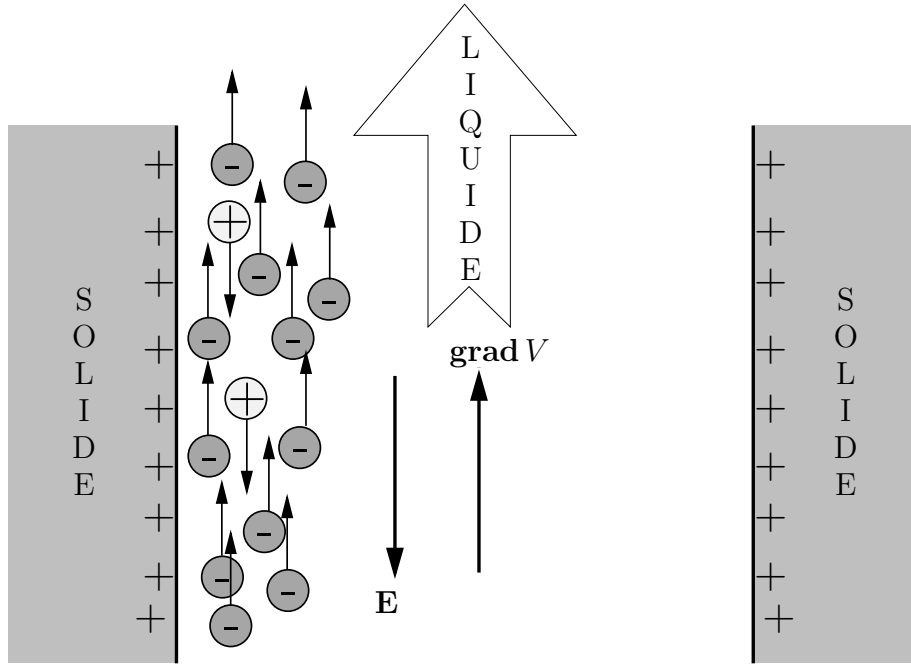


FIGURE 7 – Origine de l'électro-osmose

Debye-Hückel, on peut obtenir une solution en cylindriques

$$w(r) = \underbrace{\frac{a^2}{4\mu} \left[1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right] \frac{\Delta p}{L}}_{w_p(r)} - \underbrace{\frac{\epsilon\zeta}{\mu} \left[1 - \frac{I_0(\kappa r)}{I_0(\kappa a)} \right]}_{w_{EO}(r)} E_z$$

Le premier terme est le terme de Poiseuille bien connu, le second est lié à l'électro-osmose. La fonction I_0 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce. qui apparaît à cause de la géométrie cylindrique).

A la limite où la longueur de Debye est très faible devant le rayon du pore ($\kappa a \gg 1$), la solution est particulièrement simple : le profil de vitesses est quasiment uniforme et égal à :

$$w_{EO} \simeq -\frac{\epsilon\zeta}{\mu} E_z = \frac{\epsilon\zeta}{\mu} \frac{dV}{dz}$$

C'est l'équation de Helmholtz-Smoluchowski. Attention ζ est une grandeur signée, du même signe que la charge de surface (voir l'exemple des figures 6 et 7).

C Données numériques

- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$
- Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
- Porosité : $\phi = 0.55 - 0.7$ typ. 0.6
- Tortuosité : $\tau = 1.12 - 1.65$ typ. 1.14
- Potentiel zêta : $\zeta = - 30 \text{ mV}$.
- Permittivité diélectrique relative de l'eau $\epsilon_r = 78.5$
- Champ électrique typ. 200 V/m

D Nomenclature

C_A	concentration molaire en A
C	concentration totale
D	coefficient de diffusion
D_p	coefficient de diffusion apparent dans le milieu poreux
D_{eff}	coefficient de diffusion artificiel
e	valeur absolue de la charge de l'électron = 1.6×10^{-19} C
F	constante de Faraday = 96485 C.mol $^{-1}$ on rappelle la relation $F = \mathcal{N}_a e$
f	mobilité de l'ion
\mathbf{J}_{AD}	Densité de flux diffusif molaire
\mathbf{J}_{AE}	Densité de flux électrophorétique
k_B	constante de Boltzmann = 1.38×10^{-23} J/K/molécule on rappelle la relation $\mathcal{R} = \mathcal{N}_a k_B$
\mathcal{N}_a	nombre d'Avogadro = 6.02×10^{23}
\mathbf{N}_A	Flux total de A
p	pression
Δp	surpression amont
q	charge de l'ion
R_p	rayon moyen des pores
\mathcal{R}	constante des gaz parfait
\mathbf{v}	champ de vitesse dans le liquide
\mathbf{v}_{H}	champ de vitesse hydraulique dans le liquide
\mathbf{v}_{EO}	champ de vitesse électro-osmotique dans le liquide
V	potentiel
z, z_i	valence des ions
x_a	fraction molaire de A
z	valence de l'ion (sans dimension = q/e). Vaut par exemple -2 pour SO_4^{2-}
ϵ_0	permittivité diélectrique du vide = 8.85×10^{-12} F.m $^{-1}$
ϵ	permittivité diélectrique du liquide
ϵ_r	= ϵ/ϵ_0 permittivité diélectrique relative du liquide
ψ	champ électrique (dans la théorie de la double couche)
Ψ	champ électrique adimensionnel (dans la théorie de la double couche)
ϕ	porosité du milieu poreux
κ	inverse de l'épaisseur de la couche diffuse
μ	viscosité du liquide
μ_A	potentiel chimique de l'espèce A dans le liquide
τ	tortuosité du milieu poreux
ζ	potentiel zêta

Références bibliographiques

- N. Costarramone. *Mise en oeuvre au laboratoire et au stade pilote de la décontamination électrocinétique d'un sol dans le cas d'une pollution fluorée*. PhD thesis, Université de Pau et des pays de l'Adour, Pau, 1996.
- R. J. Hunter. *Foundations of colloid science*. Oxford University Press, 2001.
- J. H. Masliyah and S. Bhattacharjee. *Electrokinetic and colloid transport phenomena*. Wiley, 2006.
- V. Pomès. *Etude du transport électrocinétique d'une espèce non-réactive dans un milieu poreux modèle*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, 2000.