



uOttawa

L'Université canadienne
Canada's university

**FACULTÉ DES ÉTUDES SUPÉRIEURES
ET POSTDOCTORALES**



**FACULTY OF GRADUATE AND
POSTDOCTORAL STUDIES**

Philippe Marchand

AUTEUR DE LA THÈSE / AUTHOR OF THESIS

M.Sc. (physique)

GRADE / DEGREE

Département de physique

FACULTÉ, ÉCOLE, DÉPARTEMENT / FACULTY, SCHOOL, DEPARTMENT

**Modèle général de la précipitation aqueuse des solides
à surface rugueuse, appliqué à la ferrihydrite**

TITRE DE LA THÈSE / TITLE OF THESIS

Dr. D. Rancourt

DIRECTEUR (DIRECTRICE) DE LA THÈSE / THESIS SUPERVISOR

CO-DIRECTEUR (CO-DIRECTRICE) DE LA THÈSE / THESIS CO-SUPERVISOR

EXAMINATEURS (EXAMINATRICES) DE LA THÈSE / THESIS EXAMINERS

Dr. I. L'Heureux

Dr. J. Giorgi

Dr. M. Vincier

Gary W. Slater

Le Doyen de la Faculté des études supérieures et postdoctorales / Dean of the Faculty of Graduate and Postdoctoral Studies

**Modèle général de la précipitation aqueuse des solides à surface rugueuse,
appliqué à la ferrihydrite**

Philippe Marchand

Thèse soumise à la
Faculté des études supérieures et postdoctorales
dans le cadre des exigences
du programme de maîtrise en physique

Département de physique
Faculté des sciences
Université d'Ottawa

5 janvier 2009



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-51849-6
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-51849-6

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

Table des matières

Résumé	xiii
Remerciements	xiv
1 Introduction	1
1.1 Pourquoi étudier les oxydes de fer et la ferrihydrite?	2
1.2 Débat sur la structure et la formation de la Fh	4
1.3 Objectif et méthodologie de cette recherche	6
2 Revue des modèles de précipitation	8
2.1 Distribution de taille et équation de continuité	10
2.1.1 Méthode des moments	12
2.1.2 Distribution discrète ou continue	13
2.2 Nucléation	14
2.2.1 Énergie de formation et taille du noyau critique	15
2.2.2 Taux de nucléation	16
2.2.3 Limites de la théorie classique	19

2.2.4	Au-delà de la théorie classique	21
2.3	Croissance cristalline	22
2.3.1	Type de surface	22
2.3.2	Croissance des surfaces rugueuses	23
2.3.3	Croissance des surfaces lisses	26
2.4	Mûrissement d'Ostwald	28
2.5	Agrégation	30
2.6	Calcul du volume transformé	31
3	Modèle microscopique pour la précipitation des nanoparticules	33
3.1	Détermination du taux de croissance des amas	33
3.1.1	Attachement des molécules du soluté à l'amas	34
3.1.2	Diffusion des molécules de soluté	39
3.1.3	Concentration à proximité de l'amas	41
3.2	Noyau critique et taux de nucléation	43
3.2.1	Expression microscopique de la tension superficielle	43
3.2.2	Taille et énergie du noyau critique	45
3.3	Système d'équations différentielles	46
4	Application du modèle à la ferrihydrite	49
4.1	Paramètres physiques caractéristiques de la Fh	50
4.2	Conditions du milieu	56

5	Résolution numérique du modèle	59
5.1	Modèle de nucléation-croissance en unités naturelles	59
5.2	Description du programme et de l'algorithme utilisé	60
6	Résultats des simulations et discussion	64
6.1	Évolution temporelle de la distribution	64
6.2	Espace des paramètres en unités naturelles	70
6.3	Effet des autres variables sur le rayon moyen	90
6.4	Discussion générale des résultats	93
7	Conclusion	97
A	Code source du programme	99
B	Graphique $C(t)$ dans le régime de croissance	113
	Bibliographie	117

Liste des tableaux

4.1	Constantes d'équilibre entre les espèces ferriques aqueuses, d'après Langmuir	54
-----	---	----

Table des figures

2.1	Énergie de formation d'un amas ΔG_n en fonction du nombre de molécules n . . .	17
2.2	Comparaison entre une surface cristalline lisse et rugueuse	23
2.3	Gradient de concentration à proximité de l'amas	25
3.1	Barrière d'énergie libre associée à l'attachement et au détachement d'une molécule de la surface de l'amas	36
4.1	Nombre de liaisons avec le solide pour une molécule à la surface de l'amas . . .	51
4.2	Solubilité de la ferrihydrite en fonction du pH	57
4.3	Différence d'énergie libre lors du détachement d'une molécule du solide en fonction du pH	57
4.4	Tension superficielle de la ferrihydrite calculée en fonction du pH	58
6.1	Distribution radiale des amas pour $C_i' = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$, à différentes valeurs de C_f	66
6.2	Rayon moyen ($\langle r \rangle$) et écart-type (σ_r) de la distribution radiale des amas en fonction du temps	67
6.3	Taux de croissance du rayon moyen ($d \langle r \rangle / dt$) en fonction de la concentration de soluté	68

6.4	Distribution radiale des amas pour différentes valeurs de ω_d	71
6.5	Distribution radiale des amas pour différentes valeurs de ϵ	72
6.6	Distribution radiale des amas pour différentes valeurs de C_i'	75
6.7	Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de C_i'	76
6.8	Logarithme du rayon moyen en fonction du logarithme de C_i'	76
6.9	Distribution radiale des amas normalisée, pour différentes valeurs de C_i'	77
6.10	Relation entre le rayon moyen, l'écart-type et le rayon d'inflexion de la distribution radiale des amas pour différentes valeurs de C_i'	78
6.11	Concentration de soluté (normalisée par C_i) en fonction du temps de précipitation (normalisé par $t_{1/2}$) pour différentes valeurs de C_i'	78
6.12	Rapport du rayon moyen sur le temps de précipitation de la moitié du soluté initial, en fonction de C_i'	79
6.13	Distribution radiale des amas pour différentes valeurs de $\Delta g_S^{0'}$	82
6.14	Rayon moyen et taux de nucléation initial en fonction de $\Delta g_S^{0'}$	83
6.15	Valeur de $\Delta g_S^{0'}$ correspondant au rayon minimal en fonction de C_i'	83
6.16	Concentration de soluté (normalisée par C_i) en fonction du temps de précipitation (normalisé par $t_{1/2}$) pour différentes valeurs de $\Delta g_S^{0'}$	84
6.17	Distribution radiale des amas normalisée, pour différentes valeurs de $\Delta g_S^{0'}$	85
6.18	Rapport de l'écart-type sur le rayon moyen de la distribution radiale des amas, en fonction de $\Delta g_S^{0'}$	86
6.19	Rapport du rayon moyen sur le temps de précipitation de la moitié du soluté initial, en fonction de $\Delta g_S^{0'}$	86
6.20	Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de β	88

6.21	Logarithme du rayon moyen en fonction de $1/\beta$	88
6.22	Relation entre le rayon moyen, l'écart-type et le rayon d'inflexion de la distribution radiale des amas pour différentes valeurs de β	89
6.23	Rapport du rayon moyen sur le temps de précipitation de la moitié du soluté initial, en fonction de β	89
6.24	Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction du pH	91
6.25	Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de la température	91
6.26	Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de K_{Fh}	92
6.27	Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de $v^{1/3}$	92
B.1	Valeur des termes de l'intégrale A.10 selon $\bar{r}$	115
B.2	Logarithme de C en fonction de t pour le régime de croissance	116

Liste des symboles utilisés

a	Rapport entre l'aire de la surface d'un amas et le nombre de liaisons qu'il partage avec les molécules d'eau (m^2)
A_n	Aire de la surface d'un amas de n molécules (m^2)
C	Concentration de soluté (molécules/ m^3)
C_A	Concentration de la solution en contact avec l'amas (molécules/ m^3)
C_{eq}	Solubilité (molécules/ m^3)
C_f	Concentration finale (molécules/ m^3)
C_i	Concentration initiale (molécules/ m^3)
D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
E_{se}	Énergie d'une liaison entre la molécule de soluté et une molécule d'eau (J)
E_{ss}	Énergie d'une liaison entre deux molécules de l'amas (J)
h	Constante de Planck ($\text{J} \cdot \text{s}$)
J_D	Flux de diffusion des molécules de soluté (molécules / ($\text{m}^2 \cdot \text{s}$))
J_n	Flux d'amas passant d'une taille de $n - 1$ molécules à une taille de n molécules (molécules / ($\text{m}^3 \cdot \text{s}$))
J_0	Taux de nucléation stationnaire (molécules / ($\text{m}^3 \cdot \text{s}$))
k_B	Constante de Boltzmann (J/K)

K_{eq}	Constante d'équilibre d'une réaction
K_{Fh}	Constante d'équilibre pour la réaction de dissolution de la ferrihydrite
K_1 à K_4	Constantes d'équilibre pour les réactions entre les espèces ferriques aqueuses
n	Nombre de molécules dans un amas
n_A	Nombre de molécules pouvant s'attacher à un amas
n_S	Nombre de molécules pouvant se détacher d'un amas
n_{max}	Taille du plus grand amas en solution
n^*	Taille du noyau critique
N_A	Nombre d'Avogadro (molécules/mol)
N_{bin}	Nombre de plages utilisées pour la distribution radiale des amas
N_{max}	Taille du plus grand amas dans la résolution numérique du modèle
N_n	Concentration d'amas formés de n molécules (molécules/m ³)
Q	Quotient de réaction
r	Rayon d'un amas (m)
r_{infl}	Point d'inflexion de la distribution radiale des amas (m)
r_n	Rayon d'un amas de n molécules (m)
$\langle r \rangle$	Rayon moyen des amas précipités (m)
t	Temps (s)
$t_{1/2}$	Temps requis pour précipiter la moitié de la quantité initiale de soluté (s)
T	Température (K)
T_{ref}	Température de référence pour les données de solubilité (K)
v	Volume par molécule dans l'amas solide (m ³)
Z	Nombre moyen de liaisons entre une molécule à la surface de l'amas et d'autres molécules de l'amas
Z_o	Nombre moyen de liaisons insatisfaites (ou ouvertes) pour une molécule à la surface de l'amas
Z'	Nombre moyen de liaisons (entre une molécule de soluté et des molécules d'eau) brisées lors de l'attachement à l'amas

β	Ratio entre le nombre de liaisons satisfaites (Z) et insatisfaites (Z_o) pour une molécule à la surface de l'amas
Γ	Facteur de Zeldovich apparaissant dans l'expression du taux de nucléation
δ	Épaisseur de la couche limite de diffusion (m)
Δg_A	Énergie libre d'activation pour l'attachement d'une molécule à l'amas (J)
Δg_D	Énergie libre d'activation pour la diffusion d'une molécule de soluté dans l'eau (J)
Δg_S	Différence d'énergie libre entre une molécule de soluté et une molécule à la surface de l'amas (J)
ΔG_n	Énergie libre de formation d'un amas de n molécules (J)
ΔG^*	Énergie libre de formation du noyau critique (J)
$\Delta \mu$	Différence de potentiel chimique entre deux phases (J)
ϵ	Incertitude relative tolérée dans la résolution numérique du modèle
λ	Libre parcours moyen d'une molécule de soluté (m)
μ	Potentiel chimique (J)
μ_s	Potentiel chimique du solide (J)
μ_{sol}	Potentiel chimique du soluté (J)
ξ	Paramètre représentant la vitesse relative de l'attachement des molécules à l'amas, comparée à la vitesse de diffusion des molécules vers l'amas
σ	Énergie libre de surface (J/m ²)
σ_r	Écart-type de la distribution radiale des amas précipités (m)
τ	Temps de relaxation vers le régime de nucléation stationnaire (s)
ω_d	Fréquence de redissolution des amas sous-critiques (s ⁻¹)
ω_D	Fréquence de diffusion d'une molécule de soluté en périphérie de l'amas (s ⁻¹)
ω_n^+	Fréquence d'attachement d'une molécule à un amas de n molécules (s ⁻¹)
ω_n^-	Fréquence de détachement d'une molécule à un amas de n molécules (s ⁻¹)
ω^*	Fréquence d'attachement d'une molécule au noyau critique (s ⁻¹)

Exposants

- ⁰ Désigne une différence d'énergie libre de référence (pour des concentration unitaires)
- ' À partir du chapitre 5, désigne une grandeur exprimée en unités naturelles

Résumé

La ferrihydrite est un oxyde de fer abondant dans les milieux marins et lacustres, qui peut influencer la disponibilité de certains nutriments et purifier l'eau de métaux toxiques. Toutefois, les mécanismes entraînant sa formation et les raisons pour lesquelles elle est toujours nanoparticulaire sont encore mal connus. À partir de la théorie classique de la nucléation, je développe dans cette thèse un modèle simple pour la précipitation aqueuse de phases faiblement cristallines. Il s'agit d'un système d'équations différentielles représentant l'évolution temporelle de la distribution de taille des amas précipités. En utilisant les paramètres physico-chimiques connus pour la ferrihydrite, ce modèle produit des distributions dont le rayon moyen correspond aux valeurs attendues. Pour mieux comparer les distributions simulées et réelles, je devrai préciser les paramètres physico-chimiques de la ferrihydrite et avoir accès à des mesures plus précises de la distribution de taille des échantillons expérimentaux.

Remerciements

Je voudrais d'abord remercier le professeur Denis Rancourt pour l'idée originale de cette recherche sur la précipitation des nanoparticules de ferrihydrite, ainsi que pour ses conseils judicieux et sa révision attentive de ce travail. Le professeur Ivan L'Heureux m'a aussi aidé dans la compréhension des modèles numériques de nucléation-croissance. En outre, les travaux des membres du groupe de recherche sur l'évolution et la structure des sédiments lacustres (LSSE) avec qui j'ai collaboré (Mei-Zhen Dang, Fedora Gonzalez-Lucena, Sean Kelly, Jean-François Meunier, Jean-Paul Prévost, Severin Stojanovic et Pierre-Jean Thibault) m'ont permis de saisir le contexte plus large de mon domaine de recherche.

Je voudrais aussi reconnaître l'appui financier que j'ai reçu pour cette recherche, sous la forme d'une Bourse d'études supérieures du Canada du Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie (CRSNG).

Si tant d'étudiants sont aujourd'hui capables de poursuivre des études supérieures, c'est en grande partie parce que quelques personnes ont un jour eu la vision d'un système universitaire public où la recherche indépendante peut s'épanouir. Je voudrais remercier ces personnes et surtout l'ensemble des étudiant.e.s et des professeur.e.s qui donnent encore de leur temps pour défendre cette vision.

Chapitre 1

Introduction

La ferrihydrite (Fh) est un hydroxyde de fer qui a la particularité de n'exister que sous forme de nanoparticules, dont le diamètre ne dépasse généralement pas 6 nm. [Janney 2000b] La petite taille de ces particules, combinée à leur désordre structural important et à la présence d'impuretés et de vacances chimiques, a compliqué les efforts pour caractériser la Fh, qui était souvent désignée comme « oxyde ferrique hydraté » (*hydrous ferric oxide*) ou comme « hydroxyde ferrique amorphe » avant d'être reconnue comme un minéral au début des années 1970. Dans leur article de revue de 1998, Jambor et Dutrizac présentent une panoplie de modèles suggérés, dont aucun ne semble obtenir un consensus scientifique. [Jambor 1998] Les auteurs d'une étude récente prétendent avoir découvert une structure unique pour la Fh [Michel 2007], mais comme j'expliquerai plus loin (section 1.2), cette proposition est vivement contestée.

Avant d'entrer dans les détails de ce débat sur la nature et la formation de la ferrihydrite, auquel se rattache directement ma recherche présentée dans cette thèse, il serait important de placer cette question dans un contexte plus grand. C'est pourquoi la première partie de cette introduction discute du rôle prépondérant joué par les oxydes de fer, en particulier la ferrihydrite, dans les organismes vivants et leur environnement.

1.1 Pourquoi étudier les oxydes de fer et la ferrihydrite ?

Le fer est l'élément chimique le plus abondant (en masse) de la Terre et le quatrième plus abondant dans la croûte terrestre (après l'oxygène, le silicium et le magnésium) ; environ 7% de la masse de cette dernière est formée d'oxydes de fer. [Weaver 1984] En plus d'être abondant, le fer est un élément multivalent, pouvant agir autant comme donneur et receveur d'électrons dans les réactions d'oxydoréduction.

Le rôle essentiel du fer dans le métabolisme des organismes vivants, incluant l'être humain, est bien documenté (voir, par exemple, [Bernát 1983] et [Symons 1998]). Par exemple, autant l'hémoglobine, une protéine servant au transport de l'oxygène, que de la catalase, une enzyme qui catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau, contiennent des molécules de fer. Une série d'études ont démontré que le fer agit comme facteur limitant à la croissance des colonies océaniques de phytoplancton, qui sont elles-mêmes un des principaux puits de carbone de la planète. [Sunda 2001]

Quand le fer est-il présent sous forme de ferrihydrite dans l'environnement ? Il apparaît que la Fh précipite en milieux aqueux lorsqu'il y a oxydation rapide du Fe^{2+} (soluble) au Fe^{3+} (plutôt insoluble). La formation de nanoparticules de Fh a été observée près de l'interface oxygène-anoxique de la colonne d'eau des lacs. [Tipping 1981, Buffle 1989] La ferrihydrite a aussi été identifiée comme principale composante des dépôts d'oxydes de fer à proximité des cheminées hydrothermales sous-marines [Rancourt 2001b, Gloter 2004, Kennedy 2004] et de certaines zones d'activités volcaniques [Stoffers 1993]. En contrepartie, bien que la ferrihydrite était présumée comme l'oxyde de fer authigénique (formé sur place plutôt que transporté) le plus abondant dans les sédiments aqueux, une étude basée sur la spectroscopie Mössbauer cryogénique d'une variété de sédiments lacustres et marins a montré que ces oxydes étaient principalement constitués de nanoparticules de goethite. [Van der Zee 2003, Van der Zee 2005]

Si les modèles cinétiques - qui seront détaillés dans le chapitre suivant - permettent de prédire que la ferrihydrite précipitera plus rapidement que des oxydes plus cristallins (comme l'hématite et la goethite), ces derniers demeurent thermodynamiquement plus stables. L'hématite peut être

obtenue en chauffant la ferrihydrite. [Towe 1967, Ristic 2007] La dissolution de la ferrihydrite et la reprécipitation du fer produit de l'hématite ou de la goethite, selon les conditions (pH, température) du milieu. [Schwertmann 1983, Cudennec 2006, Liu 2007] Une étude récente a montré que des oscillations d'oxydation-réduction dans un sol pouvaient aussi promouvoir la conversion de matériel désordonné en formes plus cristallines. [Thompson 2006]

La ferrihydrite est aussi associée au stockage du fer dans les organismes vivants, via la protéine ferritine. Celle-ci est formée d'une enveloppe de sous-protéines entourant un noyau de fer, dont la structure est similaire à celle de la Fh. [Chasteen 1999] Ce mode de stockage est nécessaire considérant la toxicité des ions ferreux libres pour l'organisme. En fait, une étude récente a observé des différences dans la structure du noyau ferrique de la ferritine chez les personnes atteintes de la maladie d'Alzheimer. D'après les auteurs de l'étude, ces résultats appuient l'hypothèse qu'un excédent d'ions ferreux dans le cerveau, lié à une dysfonction de la ferritine, contribue à l'apparition de cette maladie. [Quintana 2006]

L'industrie minière produit également de la ferrihydrite. Des minéraux ferreux comme la pyrite (FeS_2) forment une partie importante des résidus miniers. Lorsque ces résidus sont exposés à l'air libre, l'oxydation du fer produit un drainage minier acide. Des recherches ont montrées que la ferrihydrite est l'oxyde de fer principal résultant de la précipitation des ions ferriques lors de la neutralisation d'un drainage minier acide. [Ferris 1989, Jambor 1998] Dans les processus menant à la purification d'un métal par dissolution en solution (hydrométallurgie), le fer peut être séparé du métal voulu par précipitation, formant un résidu de ferrihydrite. [Richmond 2005]

Une conséquence importante, sur le plan chimique, du caractère nanoparticulaire et désordonné de la ferrihydrite est sa grande surface spécifique (plus de $200 \text{ m}^2/\text{g}$) qui expliquerait son efficacité comme sorbant. [Jambor 1998] Les ions susceptibles d'être adsorbés ou coprécipités avec la ferrihydrite incluent des nutriments comme le phosphate [Buffle 1989, Rose 1996] et plusieurs métaux toxiques : le zinc [Trivedi 2004, Jönsson 2006], le plomb [Ford 1999, Stipp 2002], l'arsenic [Rancourt 2001b, Sherman 2003], le cadmium [Spadini 1994] et l'uranium [Davis 2004]. L'incorporation d'ions étrangers durant la précipitation tend à réduire la croissance des nanoparticules de Fh et de retarder la conversion de la Fh en oxydes plus cristallins. [Jambor 1998,

Waychunas 2002] La co-précipitation avec la ferrihydrite est un des mécanismes importants qui influencent la disponibilité du phosphate dans les milieux aquatiques. [Katsev 2006]

Du point de vue technologique, cette capacité d'adsorption permet de concevoir des systèmes de traitement d'eau où les métaux toxiques dissous (ex. : As) sont coprécipités avec la Fh. [Schultz 1987, Root 2007] La ferrihydrite peut ensuite être séparée magnétiquement de la phase aqueuse. [Karapinar 2003] Toutefois, l'arsenic adsorbé pourrait être relâché lorsque la ferrihydrite se transforme en oxydes plus stables, ce qui empêcherait l'usage de la Fh comme moyen de stockage à long terme de ce polluant. [Majzlan 2007]

Dans un autre domaine, une étude récente a montré que l'utilisation de ferrihydrite permettait de réduire de moitié les émissions de méthane produits par une rizière (en permettant aux bactéries réductrices de fer de l'emporter sur les méthanogènes), sans obtenir d'effets toxiques du Fe^{2+} ; d'après les auteurs, cela est possible parce que le Fe^{2+} est réoxydé rapidement. [Jäckel 2005] Cette découverte a des applications potentielles importantes si l'on considère que les rizières - avec l'élevage de ruminants et les dépotoirs - constituent une des principales sources anthropogéniques de ce gaz à effet de serre.

1.2 Débat sur la structure et la formation de la Fh

Étant donné la présence et le rôle chimique important de la ferrihydrite dans les milieux aqueux, il n'est pas étonnant que plusieurs chercheurs aient tenté d'élucider sa structure cristalline, en utilisant principalement la diffraction de rayons X, la spectroscopie Mössbauer et l'absorption de rayons X (EXFAS et XANES).

La méthode la plus répandue pour identifier la ferrihydrite est la diffractométrie de rayons X. Conséquemment, les deux principaux types de ferrihydrite reconnus dans la littérature (2LFh et 6LFh) sont nommés d'après le nombre de pics apparaissant sur un diffractogramme de poudre (*two-line* et *six-line*, respectivement). La 6LFh, avec davantage de pics de diffraction et des pics moins larges, possède une structure cristalline plus ordonnée que la 2LFh. Par ailleurs, en variant les conditions de synthèse de la ferrihydrite, il est possible d'obtenir des patrons de

diffraction intermédiaires entre ceux de la 2LFh ou de la 6LFh. [Schwertmann 1999]

Malgré de nombreux efforts expérimentaux, aucun des modèles cristallins ou des formules chimiques proposés à ce jour pour la Fh ne fait consensus dans le domaine. [Jambor 1998, Janney 2001] D'après l'article de revue de Jambor et Dutrizac, la plupart des modèles s'entendent que les atomes de fer à l'intérieur du minéral possèdent une coordination octaédrale, mais ils doivent ajouter certaines corrections à la structure de base pour expliquer le patron de diffraction de la Fh : par exemple, l'inclusion d'hématite dans la structure [Drits 1993], ou une coordination tétraédrale pour les atomes de fer à la surface du minéral [Zhao 1993].

Selon une étude plus récente utilisant la microscopie électronique à haute résolution (HR-TEM) [Janney 2000a, Janney 2000b, Janney 2001], la 2LFh serait composée de deux structures nanocristallines (hexagonale et cubique), ainsi qu'une certaine quantité de matériel désordonné. La 6LFh serait aussi un mélange de structures cristallines, mais avec une proportion inférieure de matériel désordonné et un plus grand diamètre moyen des nanoparticules (5-6 nm comparativement à un maximum de 3 nm pour la 2LFh).

Un groupe de chercheurs a proposé en 2007 une structure hexagonale unique pour la ferrihydrite, avec 80 p. cent de Fe octaédral et 20 p. cent de Fe tétraédral. [Michel 2007] Leurs résultats s'appuient sur la fonction de corrélation (PDF ou *pair distribution function*) extraite des patrons de diffraction de rayons X de la ferrihydrite, auxquels ils ont appliqué un modèle structural avec plusieurs paramètres ajustables afin d'obtenir la meilleure correspondance. Toutefois, l'article de Michel *et al.* ne présente que les PDF et non les diffractogrammes originaux. Rancourt et Meunier ont réalisé le calcul numérique exact du patron de diffraction correspondant à la structure proposée par Michel *et al.*, pour conclure qu'il n'arrivait pas à reproduire certaines caractéristiques importantes des patrons observés pour la Fh. [Rancourt 2008]

Si la question de la structure cristalline de la Fh n'est pas encore résolue, une autre direction de la recherche actuelle est de comprendre les mécanismes de formation de la ferrihydrite naturelle.

Les techniques de production de la ferrihydrite synthétique ont été bien documentées par Schwertmann et Cornell : à partir d'une solution acide d'ions Fe^{3+} à la température ambiante, il s'agit soit d'augmenter le pH par l'ajout d'une base (ce qui produit généralement de la 2LFh,

soit d'augmenter la température (ce qui produit généralement de la 6LFh). [Schwertmann 2000] D'après la théorie classique de la nucléation, qui sera présentée en détail dans le chapitre suivant, ces deux méthodes ont pour effet de réduire rapidement la barrière énergétique pour la formation spontanée de cristaux solides, aussi appelée « nucléation homogène ». Nous verrons plus loin que la nécessité d'une sursaturation (concentration / solubilité) d'ions ferriques élevée pour la formation de ferrihydrite [Loan 2005] est compatible avec la théorie de la nucléation homogène, tout comme la cohabitation de plusieurs structures nanocristallines. [Janney 2000a]

Quant à la ferrihydrite naturelle, des recherches ont été effectuées pour déterminer quel rôle les bactéries pouvaient avoir dans sa formation. D'après la caractérisation de la ferrihydrite dite « biotique » réalisée par Rancourt et ses collaborateurs à partir de différentes méthodes (diffraction de rayons X, spectroscopie Mössbauer et microscopie électronique), les mécanismes de formation dans lesquels les bactéries jouent le rôle de substrat ou de catalyseur doivent être rejetés. [Rancourt 2005] Les auteurs affirment que la ferrihydrite naturelle est probablement aussi produite par nucléation homogène, bien que l'incorporation de matériel provenant des bactéries durant la croissance cristalline puisse bloquer partiellement ou totalement cette croissance.

1.3 Objectif et méthodologie de cette recherche

Sachant que la précipitation d'un solide en milieu aqueux produit une quantité de cristaux de différentes tailles, il est possible de déterminer la distribution d'une variable de taille (ex. : rayon, volume) parmi la population de cristaux. La distribution de taille du précipité étant liée aux équations cinétiques décrivant la précipitation, il est donc possible d'établir un lien entre un mécanisme de réaction et une caractéristique physique du produit de cette réaction, sans même connaître la structure interne exacte du précipité. Cette méthode est avantageuse dans le cas de la ferrihydrite, dont la structure cristalline est encore mal définie. Ce lien entre mécanismes de formation et propriétés d'un minéral est très utile en géochimie environnementale, puisqu'il permet d'extraire d'une distribution de taille expérimentale certaines informations sur le milieu dans lequel ce minéral s'est formé.

Le but de cette recherche est donc d'établir les propriétés caractéristiques de la distribution de taille des nanoparticules de ferrihydrite calculée à partir d'un modèle cinétique simple.

Le chapitre 2 fait la revue des différentes théories proposées pour modéliser la précipitation en milieu aqueux et fournit les principaux concepts utilisés au chapitre 3, où je présente un modèle décrivant la nucléation homogène et la croissance de nanocristaux à partir des mêmes paramètres physiques microscopiques de base. Dans les chapitres 4 et 5, ce modèle est appliqué à la ferrihydrite, en choisissant des valeurs appropriés des propriétés du solide et des conditions du milieu (chapitre 4), puis en développant le programme pour le calcul numérique de la distribution de taille des nanoparticules du précipité (chapitre 5).

Dans le chapitre 6, j'utilise les résultats de ces calculs numériques pour déterminer certaines caractéristiques universelles (indépendantes de la valeur des paramètres utilisés) de ces distributions, en plus de les comparer aux données expérimentales connues pour la précipitation de la ferrihydrite.

Chapitre 2

Revue des modèles de précipitation

Depuis sa première formulation par J.W. Gibbs [Gibbs 1876], le processus de nucléation est utilisé dans la description cinétique de nombreuses transitions de phase, qu'il s'agisse de la condensation d'un gaz, de la solidification d'un liquide ou de la précipitation d'un soluté.

La nouvelle phase forme avec la phase originale une interface à laquelle on peut associer une énergie libre spécifique σ (aussi appelée tension superficielle). L'énergie associée à la surface représente une « barrière » à la formation de la nouvelle phase. Pour des conditions thermodynamiques données, un amas de molécules dans la nouvelle phase doit atteindre une certaine taille (dite « critique ») afin que la croissance de cette nouvelle phase soit favorable sur le plan énergétique. [Markov 2003] Les amas de cette taille portent le nom de « noyaux critiques » et le terme « nucléation » désigne le processus menant à leur formation.

La thermodynamique veut qu'un amas dépassant la taille critique soit davantage susceptible de croître. Bien qu'il s'agisse d'une affirmation statistique et non du comportement d'un amas individuel, la théorie classique de la nucléation est basée sur l'approximation que chaque amas critique se met à croître de façon irréversible. L'évolution de la nouvelle phase est ainsi divisée en deux étapes distinctes (nucléation et croissance). [Nielsen 1964]

Pour Raymond Defay et Ilya Prigogine, cette division du processus en deux étapes distinctes est nécessaire, puisque chacune demande une conceptualisation thermodynamique différente.

Pour les amas inférieurs à la taille critique, le problème peut être traité comme un équilibre entre les populations d'amas de différentes tailles en solution, sans nécessairement préserver chaque amas individuel. Pour les amas stables, supérieurs à la taille critique, il est plus facile de traiter l'équilibre d'un amas individuel avec la solution, considérés comme deux phases distinctes. [Defay 1951]

Lorsqu'on parle par exemple d'une température de fusion (dans le cas de l'équilibre solide-liquide) ou d'une solubilité (dans le cas de l'équilibre soluté-solide), il s'agit de grandeurs macroscopiques définissant un équilibre entre deux phases de taille infinie, de sorte que la contribution énergétique de l'interface soit négligeable. L'existence d'une taille critique signifie toutefois qu'il est possible de dépasser ces points d'équilibre (ex. : un liquide dont la température est en deça du point de fusion, où un soluté dont la concentration dépasse sa solubilité) sans observer de transition de phase. La nouvelle phase n'apparaîtra macroscopiquement que lorsqu'un nombre suffisant de noyaux critiques seront formés et commenceront à croître de façon irréversible.

Considérons la précipitation d'un cristal à partir de molécules en solution. Lorsque la sursaturation (le ratio entre concentration et solubilité) est très élevée, les collisions aléatoires entre molécules du soluté produisent assez de noyaux critiques pour initier la croissance du précipité. Ce type de nucléation est dit homogène, car la formation de noyaux critiques se produit spontanément, sans nécessiter la présence de sites particuliers favorisant la nucléation. [Dirksen 1991, Markov 2003]

L'existence de tels sites de nucléation permet d'expliquer l'observation de précipités à des niveaux de sursaturation trop faible pour que la nucléation homogène produise une quantité significative de noyaux critiques. La paroi d'un contenant où un grain de poussière en suspension, par exemple, peuvent constituer des sites adéquats de nucléation alors décrite comme hétérogène. Cette capacité s'explique en considérant que la tension superficielle pour l'interface séparant le nouveau cristal et le site de nucléation hétérogène est inférieure à celle pour l'interface entre le cristal et la solution. La barrière énergétique associée à la nucléation se voit ainsi réduite. [Markov 2003] Ce phénomène est fréquemment observé dans la nature, par

exemple le rôle joué par les poussières en suspension dans l'atmosphère sur la formation des nuages. [Dufour 1963]

Quant à la nucléation homogène, elle se produit fréquemment dans des conditions expérimentales contrôlées pour produire des sursaturations élevées. Un exemple historique est la précipitation contrôlée de bromure d'argent pour utilisation dans les films photographiques. [Margolis 1974]

S'il est impossible de survoler dans quelques pages l'ensemble des connaissances actuelles liées à la nucléation et à la croissance des cristaux en solution, la suite de ce chapitre présente les principaux résultats antérieurs qui ont été utilisés dans l'élaboration de mon modèle numérique pour la précipitation de matériaux nanoparticulaires faiblement cristallins (ce modèle fait l'objet du chapitre suivant).

Le choix d'étudier strictement la nucléation homogène est cohérent avec l'hypothèse énoncée précédemment au sujet de la formation de la ferrihydrite. Pour ce qui est de la croissance cristalline, ce chapitre revoit les différentes lois proposées pour le calcul du taux de croissance. Afin de compléter cette revue, je discuterai brièvement d'autres phénomènes inclus dans certains modèles de précipitation - le mûrissement d'Ostwald et l'agrégation des amas - bien qu'ils ne fassent pas partie de mon modèle pour les raisons détaillées dans le chapitre suivant.

2.1 Distribution de taille et équation de continuité

Puisque les amas solides précipitant à partir d'une solution sont formés par une série de collisions aléatoires, le précipité est formé en général d'amas de différentes tailles. La distribution de la population d'amas en fonction d'une ou plusieurs variables représentant la taille de l'amas permet de caractériser un précipité donné (l'expression anglaise est *particle size distribution*, mais le terme « amas » est utilisé dans ce document pour éviter l'ambiguïté du mot « particule »).

La production industrielle de cristaux présentant des caractéristiques (moyenne et écart-type) précises a motivé l'élaboration d'un formalisme pour représenter ces distributions de taille. Au

début des années 1960, Randolph et Larson proposent une fonction de distribution radiale :

$$dN(r) = n(r) dr, \quad (2.1)$$

où $dN(r)$ représente le nombre d'amas (par unité de volume en solution) dont la longueur caractéristique se situe entre r et $r + dr$. En utilisant le principe de conservation du nombre d'amas, ils obtiennent ensuite une équation aux dérivées partielles représentant l'évolution temporelle de la distribution $n(r, t)$. Le modèle de Randolph et Larson suppose que le cristalliseur est parfaitement agité et que les flux de solution à l'entrée et à la sortie sont constants. [Randolph 1962]

Quelques années plus tard, Hulburt et Katz généralisent l'approche de Randolph et Larson de la façon suivante : n devient la densité d'amas dans un espace de phase regroupant un nombre quelconque de coordonnées externes (position de l'amas x_i) et internes (longueurs caractéristiques de l'amas r_j). L'équation de continuité dans cet espace de phases devient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial(v_i \cdot n)}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial(G_j \cdot n)}{\partial r_j} = h, \quad (2.2)$$

où v_i représente la vitesse selon la coordonnée externe x_i , G_j représente le taux de croissance de la coordonnée interne r_j et h est la fonction « source » correspondant à la création (par exemple, par nucléation) ou la disparition (par exemple, par agrégation) d'amas en un point donné de l'espace de phase. Ces fonctions, ainsi que n , dépendent généralement du temps et de toutes les coordonnées externes (positions, vitesses) ou internes (telles que le rayon de l'amas). [Hulburt 1964]

La forme générale de l'équation de continuité (2.2) s'avère utile lorsque la concentration et les variables environnementales (température, pH) varient selon la position. Si l'on suppose que la solution est homogène, ce qui évite d'avoir à traiter des coordonnées externes, que la distribution d'amas peut s'exprimer en fonction d'une seule coordonnée interne r et que la seule source d'amas est la nucléation, l'équation 2.2 devient :

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial\{G[C(t), r] \cdot n(r, t)\}}{\partial r} = B[C(t), r], \quad (2.3)$$

où les taux de croissance (G) et de nucléation (B) varient notamment selon C (la concentration de molécules individuelles en solution) et r , sans exclure leur dépendance sur d'autres variables environnementales.

Cette équation doit être couplée à une équation différentielle pour la variation de C , basée sur la conservation de la quantité de matière. [Hulburt 1964, Margolis 1974]

Si toutes les variables environnementales pertinentes sont maintenues à une valeur constante pour la durée de la précipitation, les équations de continuité et de conservation de la matière suffisent à prédire l'évolution temporelle de la distribution de taille des amas, pourvu qu'on connaisse la forme des fonctions $B[C(t), r]$ et $G[C(t), r]$. Les sections suivantes de ce chapitre examinent différents modèles formulés pour décrire la nucléation et la croissance des cristaux. Toutefois, je mentionnerai d'abord d'autres méthodes pour calculer l'évolution de la distribution de taille des amas n .

2.1.1 Méthode des moments

Le traitement numérique de la distribution de taille des particules selon l'équation 2.3 ci-dessus est compliqué par l'ajout de l'équation de conservation de la matière, puisque cette dernière est une équation intégral-différentielle - la variation temporelle de C correspond à une intégrale sur r de la quantité de soluté utilisée pour la croissance des cristaux d'un certain rayon.

Ce problème peut être évité par l'approche de Chacron et L'Heureux [Chacron 1999], qui définissent trois variables liées respectivement au nombre d'amas par unité de volume, leur rayon moyen et leur aire moyenne, soit les moments d'ordre 0, 1 et 2 de la distribution de taille des amas. Ces trois moments forment avec la concentration de soluté un système de quatre équations différentielles ordinaires, qui peut être résolu rapidement à une très bonne précision. Cette méthode est donc avantageuse lorsqu'il suffit de connaître les moments (jusqu'au deuxième ordre) de la distribution de taille plutôt que la distribution elle-même.

2.1.2 Distribution discrète ou continue

Les résultats précédents de cette section sont basés sur la distribution d'une variable continue (la longueur caractéristique ou le rayon d'un amas). En réalité, puisqu'un amas croît par l'ajout de molécules individuelles, son rayon ne peut prendre qu'un ensemble de valeurs discrètes. L'approximation d'un continuum devient meilleure lorsque l'amas contient un grand nombre de molécules, mais qu'en est-il des noyaux critiques formés d'une centaine de molécules ou moins ?

Dans un article sur la croissance de cristaux de silice, Matsoukas et Gulari font l'hypothèse d'un noyau critique minimal, ne contenant que deux molécules. Plutôt que de suivre l'évolution d'une distribution $n(r, t)$ (comme celle vue plus haut), ils considèrent une série de fonctions $n_i(t)$, soit le nombre de cristaux formés de i molécules, par unité de volume et au temps t . Pour $i > 2$, l'évolution de cette distribution discrète suit la série d'équations [Matsoukas 1989] :

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{i-1}n_{i-1}n_1 - k_i n_i n_1, \quad (2.4)$$

où k_i est la constante associée à la réaction d'attachement d'une molécule à un amas de i molécules. En approximant i par une variable continue, l'équation (2.4) prend bel et bien la forme d'une équation de continuité :

$$\frac{\partial n(i, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \{k(i)n(1) \cdot n(i)\}}{\partial i}. \quad (2.5)$$

L'équation de Matsoukas et Gulari (2.4) néglige l'existence d'une réaction inverse qui permet le détachement de molécules de l'amas. Pour inclure cette réaction, il faut modifier l'équation 2.4 de la façon suivante, avec k_i^+ et k_i^- qui représentent respectivement les constantes associées aux réactions d'attachement et de détachement d'une molécule de l'amas contenant i molécules :

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{i-1}^+ n_{i-1} n_1 - k_i^- n_i - k_i^+ n_i n_1 + k_{i+1}^- n_{i+1}. \quad (2.6)$$

Afin de faciliter le passage à une variable continue, l'équation (2.6) peut être reformulée ainsi :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{(k_{i-1}^+ n_1 + k_{i-1}^-)n_{i-1} - 2(k_i^+ n_1 + k_i^-)n_i + (k_{i+1}^+ n_1 + k_{i+1}^-)n_{i+1}}{2} + \frac{(k_{i-1}^+ n_1 - k_{i-1}^-)n_{i-1} - (k_{i+1}^+ n_1 - k_{i+1}^-)n_{i+1}}{2}, \quad (2.7)$$

qui correspond clairement à la discrétisation de :

$$\frac{\partial n(i, t)}{\partial t} = -\frac{\partial \{[k^+(i)n(1) - k^-(i)] \cdot n(i)\}}{\partial i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \{[k^+(i)n(1) + k^-(i)] \cdot n(i)\}}{\partial i^2}. \quad (2.8)$$

Si i était une coordonnée spatiale ordinaire, les deux termes de l'équation 2.8 correspondraient respectivement à l'advection et à la diffusion. Manfred Kahlweit, par exemple, présente l'équation 2.8 et souligne l'analogie du dernier terme avec la diffusion, sans pour autant expliquer l'origine de cette équation avec l'expression discrète exacte (équation 2.7). [Kahlweit 1970]

Puisque je chercherai dans les chapitres suivants à modéliser la précipitation de nanoparticules, j'utiliserai un système d'équations différentielles ordinaires similaires à l'équation 2.7. Ce choix permet d'éviter à la fois l'erreur associée à l'approximation continue et les difficultés numériques associées à une équation aux dérivées partielles couplée à une équation intégral-différentielle.

2.2 Nucléation

Le problème central des théories de la nucléation revient à déterminer à la fois la taille des noyaux critiques - ceux qui ont une probabilité égale de croître ou de se dissoudre - et le taux auquel ces noyaux critiques sont formés en solution.

Bien qu'elle ait été énoncée il y a plus de 75 ans, la théorie dite « classique » de la nucléation [Volmer 1926, Becker 1935] demeure aujourd'hui le point de départ de la plupart des articles de revue et livres dans le domaine. [Stumm 1992, Lasaga 1998, Markov 2003, Maris 2006]

Je résumerai donc dans cette section l'approche classique pour le calcul de la taille, de l'énergie et du taux de formation des noyaux critiques. Je noterai certains problèmes de la théorie classique,

ainsi que les nouvelles approches proposées pour y remédier. Si la théorie de la nucléation est discutée ici dans le contexte de la précipitation d'un solide à partir de molécules en solution, la plupart des concepts se généralisent à d'autres changements de phase.

2.2.1 Énergie de formation et taille du noyau critique

D'après la théorie classique, la formation d'un précipité est vue comme un échange de matière entre une solution de concentration uniforme et un amas solide de densité uniforme, séparés par une interface infiniment mince. [Defay 1951] Cette représentation, connue sous le nom d'approximation capillaire [Lothe 1962], semble peu réaliste pour des amas de petite taille et elle est à la source de la plupart des critiques de la théorie classique qui seront présentées plus loin.

Si μ_{sol} et μ_s représentent les potentiels chimiques respectifs à l'intérieur des phases uniformes « soluté » et « solide », leur différence $\Delta\mu = \mu_s - \mu_{sol}$ est reliée au quotient de réaction Q et à la constante d'équilibre K_{eq} de la réaction de précipitation à l'échelle macroscopique [Langmuir 1997] :

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{Q}{K_{eq}} \right), \quad (2.9)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. D'après l'approximation d'une solution idéale, les concentrations peuvent remplacer les activités dans l'expression de Q et K_{eq} . Si le soluté est composé d'un seul type de molécules dont la concentration est C et la solubilité est C_{eq} , l'équation 2.9 prend la forme :

$$\Delta\mu = -k_B T \ln \left(\frac{C}{C_{eq}} \right). \quad (2.10)$$

L'équation 2.10 représente bien le changement d'énergie par molécule passant d'une solution uniforme à un solide uniforme, mais elle ne prend pas en compte la variation d'énergie de l'interface. Soit dn un nombre infinitésimal de molécules passant de la solution à l'amas, σ la tension superficielle spécifique à cette solution et dA la variation d'aire de l'interface solution-amas, la variation infinitésimale de l'énergie libre de ce système (dG) à température et pression

constantes s'écrit :

$$dG = \Delta\mu dn + \sigma dA \quad (2.11)$$

et son intégrale correspond à l'énergie de formation ΔG_n d'un amas de n molécules à partir des molécules individuelles en solution :

$$\Delta G_n = n\Delta\mu + \sigma A_n. \quad (2.12)$$

L'équation 2.11 ignore les contributions énergétiques qui pourraient provenir des autres amas (ex. : l'entropie de mélange). D'après Arne Nielsen, un des premiers chimistes à élaborer une théorie complète de la précipitation, cette approximation d'un amas « isolé » est raisonnable si la distance entre différents amas dépasse de plus de dix fois leur diamètre. [Nielsen 1980]

La relation entre dA et dn dépend de la géométrie du précipité, mais je me limiterai ici au cas (fréquent) où $A \propto n^{2/3}$. Dans ce cas, si le premier terme de l'équation 2.11 est négatif, c'est-à-dire où la solution est sursaturée d'après (2.10), ce terme dominera éventuellement le terme proportionnel à la surface, qui est toujours positif. Sachant qu'une valeur négative de dG correspond à une réaction chimique favorable sur le plan énergétique, la position du maximum de la fonction ΔG_n (2.12) correspond à la taille du noyau critique (notée n^*) et ΔG_{n^*} (aussi notée ΔG^*) est l'énergie de formation de ce noyau critique (voir Figure 2.1). Dans le cas où le premier terme de l'équation 2.11 est positif, dG est strictement positive et la précipitation ne peut pas se produire spontanément à l'échelle macroscopique.

2.2.2 Taux de nucléation

Contrairement aux calculs de la section précédente, basés sur la formation d'un seul amas isolé de précipité, il faut considérer une population d'amas de différentes tailles pour déterminer l'expression classique du taux de nucléation.

Soit N_n la concentration d'amas formés de n molécules (en particulier, $N_1 \equiv C$, la concentration de molécules individuelles du soluté). Pour simplifier le traitement des unités, j'exprime les

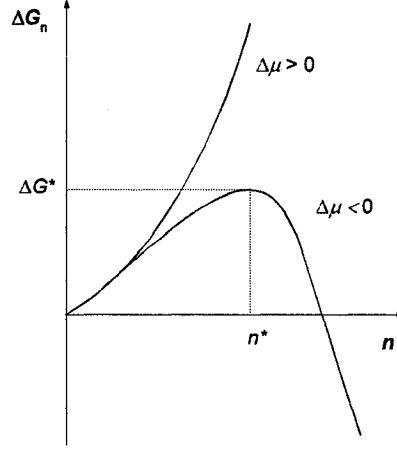


FIG. 2.1 – Énergie de formation d'un amas ΔG_n en fonction du nombre de molécules n , avec la taille (n^*) et l'énergie de formation (ΔG^*) du noyau critique

concentrations en molécules/m³ dans toutes les équations (sauf indication contraire).

Le passage suivant reproduit les principales étapes du calcul du taux de nucléation stationnaire tel que décrit dans le manuel d'Ivan Markov. [Markov 2003] Celui-ci reprend la plupart des éléments du calcul original de Becker et Döring [Becker 1935] et des améliorations qui lui ont été apportées par Zeldovich [Zeldovich 1943].

Ce calcul ne considère que les réactions où une seule molécule à la fois s'attache ou se détache d'un amas, de la forme (A représente une molécule quelconque) :



Les collisions entre amas sont jugées beaucoup moins probables, puisqu'au stade de la nucléation, les molécules individuelles sont beaucoup plus nombreuses en solution et leur diffusion est plus rapide.

Soit ω_n^+ (respectivement, ω_n^-) la fréquence d'attachement (respectivement, de détachement) d'une molécule à un amas de n molécules donné. Le « flux » net d'amas passant de $n - 1$ à n molécules, J_n , correspond à :

$$J_n(t) = \omega_{n-1}^+ N_{n-1}(t) - \omega_n^- N_n(t). \quad (2.14)$$

Avant que la précipitation ne débute, $N_n = 0$ pour $n > 1$. Après un certain temps caractéristique, le système atteint un régime stationnaire où les N_n demeurent constants pour $2 \leq n \leq n^*$ et où les noyaux critiques sont formés en solution à un taux constant J_0 .

Markov suppose que la concentration C est constante pour le calcul du taux de nucléation stationnaire J_0 . La validité de cette approximation dépend de deux conditions : que la quantité de soluté « consommée » avant d'atteindre le régime stationnaire soit négligeable et que la diffusion du soluté soit assez rapide pour maintenir la concentration à proximité des amas en croissance égale à celle du reste de la solution.

La valeur de J_0 s'obtient en égalant tous les J_n (équation 2.14) à J_0 pour $2 \leq n \leq n_{max}$, où n_{max} est un nombre arbitraire supérieur à n^* :

$$J_0 = C \left[\sum_{n=1}^{n_{max}-1} \left(\frac{1}{\omega_n^+} \frac{\omega_2^- \omega_3^- \cdots \omega_n^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_{n-1}^+} \right) \right]^{-1}. \quad (2.15)$$

Markov démontre dans le cas de la condensation que :

$$\frac{\omega_2^- \omega_3^- \cdots \omega_n^-}{\omega_1^+ \omega_2^+ \cdots \omega_{n-1}^+} = \exp \left(\frac{\Delta G_n}{k_B T} \right) \quad (2.16)$$

et affirme que ce résultat est valable pour les autres formes de nucléation.

Lorsqu'on remplace la somme de l'équation 2.15 par une intégrale, les valeurs de n qui contribuent significativement à l'intégrale sont situées près de n^* , une région dans laquelle ω_n^* varie peu et peut être assimilé à une constante $\omega^* \equiv \omega_{n^*}^+$. Le résultat de cette approximation est :

$$J_0 = \omega^* \Gamma C \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T} \right), \quad (2.17)$$

avec le facteur de Zeldovich :

$$\Gamma = \sqrt{\frac{\Delta G^*}{3\pi k_B T (n^*)^2}}. \quad (2.18)$$

Ce facteur était absent dans l'expression originale de Becker et Döring. Il correspond à l'effet des termes différents de n^* dans l'équation 2.15.

Avant de conclure cette section, deux aspects de l'équation 2.17 méritent une attention spéciale. D'abord, on peut dériver des équations de la section précédente la relation $\Delta G^* \propto [\ln(C/C_{eq})]^{-2}$, ce qui signifie que le taux de nucléation homogène possède une forte dépendance sur le degré de sursaturation C/C_{eq} . En fait, la courbe J_0 vs. C peut être approximée *localement* par la forme :

$$J_0 = kC^{n^*} \quad (2.19)$$

utilisée par certains auteurs [Margolis 1974, Söhnel 1982]. Puisque J_0 varie de plusieurs ordres de magnitude pour des variations modestes de la sursaturation, on peut identifier une « sursaturation critique » au-dessous de laquelle la nucléation se produit si lentement qu'on la considère absente. Nielsen et Söhnel définissent ce seuil à un taux de 1 noyau critique par cm^3 par seconde, mais il s'agit d'un choix purement arbitraire. [Nielsen 1971]

Quant au taux d'attachement d'une molécule au noyau critique (ω^* dans l'équation 2.17), son calcul dépend du modèle considéré pour l'interface eau-solide, un problème identique à celui posé par la croissance d'un cristal en milieu aqueux. Malgré ce fait, le lien entre les taux de nucléation et de croissance est rarement mentionné dans la littérature. Des articles de revues sur la précipitation [Nielsen 1964, Garside 1985, Dirksen 1991] utilisent un modèle très simplifié pour le facteur pré-exponentiel de l'équation 2.17 en parallèle avec une théorie plus complexe pour la croissance cristalline. Cette absence, dans les articles consultés, d'une formulation commune pour deux phénomènes aussi proches liés que la nucléation et la croissance est une des motivations pour le développement du modèle simple présenté dans le prochain chapitre.

2.2.3 Limites de la théorie classique

Comme il a été mentionné précédemment, le calcul de la variation d'énergie libre associée au changement de phase dans la théorie classique de la nucléation (équation 2.11) est basé sur l'approximation capillaire : deux phases uniformes, séparées par une interface d'épaisseur nulle et de tension superficielle σ constante. Depuis les débuts de la théorie classique, cette approximation a été identifiée comme une de ses limites principales. [Walton 1962]

La tension superficielle est généralement définie par la dérivée partielle de l'énergie libre en fonction de l'aire de l'interface, en maintenant les autres grandeurs constantes (en particulier le nombre de molécules n_i formant chacune des phases) [Lasaga 1998] :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{n_i, \dots} \quad (2.20)$$

Dans le cas d'un précipité en solution, l'équation 2.20 peut être conceptualisée ainsi : imaginons la scission du solide en deux parties. La variation d'énergie du système total, divisée par l'aire de la nouvelle interface créée, correspondrait à σ . [Stumm 1992]

En général, la valeur de σ pourrait dépendre de la taille et de la forme du solide. Sa mesure effectuée sur un système macroscopique ne s'applique pas nécessairement aux noyaux critiques dont la taille se mesure souvent en nanomètres. Walton exprime le problème ainsi : « Pour des amas aussi petits, non seulement il est risqué d'utiliser l'énergie de surface macroscopique pour le calcul de l'énergie de formation, mais le concept d'énergie de surface lui-même peut être remis en question. Par exemple, si un amas contient six atomes ou moins, tous les atomes se retrouvent à la surface. »¹ [Walton 1962]

Plusieurs modèles ont été proposés pour lier la tension de surface à la taille des amas, notamment pour la réaction de condensation [Kirkwood 1949], sans toutefois reproduire les résultats expérimentaux. [Walton 1969]

Une autre approche consiste à estimer l'erreur encourue par l'utilisation d'une tension superficielle indépendante de la taille de l'amas. Benson et Shuttleworth ont calculé que pour un amas de 13 atomes - un atome et ses 12 plus proches voisins dans un réseau compact cubique à faces centrées - et un potentiel de Lennard-Jones entre ces atomes, la tension superficielle est inférieure d'environ 15% à sa valeur macroscopique. [Benson 1951]

L'absence de prédictions théoriques fiables pour la tension superficielle entraîne un problème lorsque vient le temps de valider la théorie classique. Nielsen et Söhnle vont jusqu'à affirmer que « nous ne connaissons aucun moyen d'obtenir une valeur de la tension superficielle, excepté

¹Traduction libre de l'anglais

la nucléation homogène ».² [Nielsen 1971] La détermination expérimentale de la tension superficielle peut être obtenue par une méthode d'approximations successives, en choisissant une valeur de test de σ , puis en comparant le taux de nucléation obtenu par simulation numérique au taux de nucléation mesuré, ce qui permet de corriger l'approximation initiale. [Granasy 2002]

2.2.4 Au-delà de la théorie classique

Lothe et Pound ont préféré utiliser la mécanique statistique pour calculer l'énergie d'un amas sur une base microscopique, à partir de sa fonction de partition. [Lothe 1962] Ils concluent notamment que l'énergie de translation et de rotation de l'amas, des contributions importantes à la fonction de partition dans les phases fluides, avaient été négligées par la théorie classique. Toutefois, comme d'autres modèles microscopiques précurseurs [Dunning 1969], celui de Lothe et Pound concerne la condensation et ne fournit pas d'expressions équivalentes pour des changements de phase plus complexes, comme la précipitation.

Pour la formation d'un solide à partir de sa phase liquide (solidification), une théorie basée sur le concept de fonctionnelle de densité [Oxtoby 1988] a mené à l'abandon graduel de la théorie classique de la nucléation pour ces problèmes. Cette théorie est basée sur une fonction de densité qui varie de façon continue à l'interface ; la variation d'énergie causée par la nucléation peut être représentée comme une fonctionnelle de la fonction densité. La théorie de la fonctionnelle de densité élimine l'idée simpliste d'une interface infiniment mince entre deux phases uniformes. Toutefois, l'expression mathématique choisie pour la fonctionnelle - l'énergie de surface est représentée par un terme proportionnel au carré du gradient de densité - semble arbitraire. Même s'il est possible d'ajuster les paramètres de la théorie pour décrire la solidification, la méthode n'est pas facilement généralisable à d'autres changements de phase et n'apporte pas une meilleure compréhension fondamentale des phénomènes.

Ceci montre que si la théorie classique de la nucléation, de par sa simplicité, s'applique à un grand nombre de systèmes, toute représentation plus détaillée des changements de phase doit considérer les particularités physiques propres à chaque système. Dans le cas de la précipitation,

²Traduction libre de l'anglais

je n'ai pas été en mesure de retrouver des modèles analytiques dépassant la théorie classique de la nucléation. Puisque la structure cristalline de la ferrihydrite est aussi mal définie (voir l'introduction), la théorie classique de la nucléation - où la connaissance de l'interface requise se limite à la valeur de la tension superficielle - demeure le meilleur choix pour l'étude de la précipitation de cet oxyde de fer.

Il serait trop long de regarder en détail les autres techniques visant à comprendre la nucléation qui sont davantage basés sur des simulations numériques, par exemple les algorithmes de dynamique moléculaire (reproduisant les trajectoires exactes des molécules) ou de Monte-Carlo (calculant les quantités thermodynamiques macroscopiques à partir d'un nombre suffisant d'interactions microscopiques aléatoires). Discutant de ces techniques, Ruckenstein et Djikaev mentionnent les tentatives récentes pour améliorer leur efficacité : puisque la nucléation est un phénomène statistiquement rare à l'échelle moléculaire, les temps de calcul nécessaires pour obtenir des données intéressantes peuvent être excessifs. [Ruckenstein 2005] Les personnes davantage intéressées par des calculs *ab initio* des phénomènes à l'interface eau-solide, basés sur la mécanique quantique, peuvent consulter l'article de revue d'Antonio Lasaga. [Lasaga 1990]

2.3 Croissance cristalline

Les modèles présentés plus haut pour l'évolution de la distribution de taille des amas (Section 2.1) et la nucléation (Section 2.2) supposent une connaissance préalable des taux d'attachement et de détachement d'une molécule individuelle à un amas de la nouvelle phase. Cette section discute des modèles cinétiques de l'interface soluté-solide permettant d'obtenir ces taux de réaction.

2.3.1 Type de surface

Le taux de croissance d'un cristal dépend d'abord de la nature de sa surface. Qualitativement, on distingue les surfaces *lisses*, formées d'une couche d'atomes à peu près complète, des surfaces *rugueuses*, qui présentent de nombreux « trous » et « bosses » (voir Figure 2.2). En général,

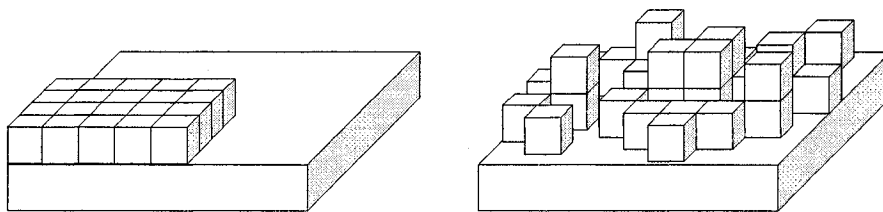


FIG. 2.2 – Comparaison entre une surface cristalline lisse (à gauche) et rugueuse (à droite)

tout cristal dont la température n'est pas nulle possède un certain degré de rugosité. Pour formaliser ce concept, plusieurs auteurs parlent d'une entropie de surface α , égale à l'énergie de liaison moyenne entre deux atomes à la surface divisée par une mesure de l'énergie thermique ($k_B T$). [Garside 1985, Lasaga 1990] En fait, l'expression « entropie de surface » est quelque peu trompeuse, puisqu'une valeur faible de α correspond à une surface plus désordonnée.

La transition d'un type de surface à l'autre n'est pas continue : il existe une température au-delà de laquelle une surface lisse devient rugueuse. [Burton 1951, Lasaga 1990] Cette transition de phase est analogue à celle entre un état magnétique ordonné et désordonné et peut être étudiée par les mêmes méthodes, notamment des algorithmes de type Monte-Carlo. [Lasaga 1990] Ces travaux ne s'appliquent cependant qu'à la transition entre deux états d'équilibre. Si la précipitation se produit plus rapidement que les processus permettant à la surface d'atteindre son état d'équilibre, les arguments thermodynamiques ne permettront pas nécessairement de prédire la rugosité de la surface.

Je poursuis cette revue en traitant séparément de la croissance des deux types de surface.

2.3.2 Croissance des surfaces rugueuses

D'après Nielsen, le processus d'attachement d'une molécule de soluté au cristal passe par quatre étapes : le transport en solution, l'adsorption, la diffusion à la surface du cristal et l'attachement à un site approprié sur le cristal. [Nielsen 1981] Dans le cas d'une surface rugueuse, on peut supposer qu'il existe en tout temps une quantité de sites d'attachement sur le cristal et que les déplacements dans la couche d'adsorption (diffusion à la surface) sont négligeables. Ainsi,

le taux global sera déterminé par la vitesse du transport de la solution au voisinage du cristal (diffusion ou convection) et par le taux d'attachement au cristal d'une molécule déjà dans son voisinage. Si l'une des deux étapes est beaucoup plus lente que l'autre, elle déterminera entièrement le taux de croissance.

La première et plus simple expression du taux de croissance d'un cristal de rayon r a été proposée par McCabe :

$$\frac{dr}{dt} = k(C - C_{eq}), \quad (2.21)$$

où la valeur de k est indépendante de C ou r . [McCabe 1929] La loi de McCabe constitue pour certains auteurs une approximation valable dans le cas où l'attachement à la surface est l'étape la plus lente. À partir des paramètres physiques du cristal et de la solution, Markov dérive l'expression suivante pour k :

$$k = f_0 v a \left(\frac{a}{\delta}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right), \quad (2.22)$$

où f_0 est une constante de fréquence, v et a représentent respectivement le volume et le diamètre d'une molécule, δ est la distance moyenne entre deux sites d'attachement sur la surface et ΔU représente l'énergie d'activation pour l'attachement d'une molécule en solution à un site de croissance sur le cristal. [Markov 2003]

Le problème de détermination du taux de croissance lorsque la diffusion est l'étape la plus lente a été traité en détail par Nielsen. Pour un cristal sphérique de rayon r , on obtient par résolution de l'équation de diffusion (loi de Fick) l'expression :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv(C - C_{eq})}{\delta}, \quad (2.23)$$

où δ représente l'épaisseur de la couche d'eau stationnaire autour du cristal. Même lorsque la solution est agitée rapidement, il demeure toujours une certaine couche immobile par rapport au cristal, que les molécules de soluté doivent traverser par diffusion pure. Nielsen utilise l'approximation $\delta = r$ pour des petits cristaux (moins de $10 \mu m$) et que δ est presque constante pour des cristaux plus grands. Ceci signifie notamment qu'agiter la solution influence peu le

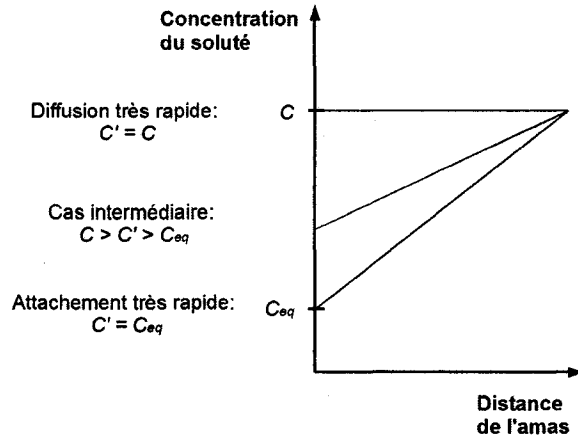


FIG. 2.3 – Gradient de concentration à proximité de l'amas

taux de croissance de nanocristaux (pour lesquels $\delta = r$). Nielsen affirme que ce résultat est dû à une très faible vitesse relative des plus petits cristaux par rapport au solvant. [Nielsen 1980]

Une précision doit être apportée au sujet du mécanisme qui détermine le taux de croissance. À prime abord, on pourrait dire que le mécanisme le plus lent détermine la vitesse du processus au complet et qu'il faut utiliser l'équation 2.21 ou 2.23, selon le cas. Toutefois, les équations 2.21 et 2.23 sont seulement valides dans la limite où un mécanisme est beaucoup plus rapide que l'autre.

Pour être plus précis, souligne Nielsen, il faut considérer la quantité C' , qui représente la concentration de la solution en contact avec l'amas. [Nielsen 1980] Le terme entre parenthèses dans l'équation 2.23 serait $(C - C')$ et le terme correspondant dans l'équation 2.21 devient $(C' - C_{eq})$. Durant la croissance, C' prendra la valeur pour laquelle les vitesses des deux étapes (diffusion et attachement) seront les mêmes, une condition qui permet de déterminer C' . Si la diffusion est beaucoup plus rapide que l'attachement, C' s'approche de C et on retrouve l'équation 2.21 ; si l'attachement est très rapide, C' s'approche de C_{eq} et on retrouve l'équation 2.23 (voir Figure 2.3).

Dans le chapitre suivant, j'utiliserai cette méthode pour déterminer la valeur de C' en fonction de C et des paramètres de mon modèle.

2.3.3 Croissance des surfaces lisses

Avant de poursuivre, il serait utile de préciser ce qui constitue un « site approprié » pour l'attachement de molécules de soluté au cristal. Markov mentionne l'importance de certains sites (dénnotés par le mot anglais *kink*) dans le processus de croissance.

Un *kink* est un site à la surface du cristal dont la moitié des liens sont faits avec le solide et l'autre moitié avec le milieu ambiant. Cela signifie que la variation d'énergie correspondant au détachement d'une molécule d'un *kink* est égale à la variation d'énergie microscopique pour dissoudre le solide en entier, divisée par le nombre de molécules. Aussi, dans un système à l'équilibre, les probabilités qu'une molécule s'attache ou se détache d'un *kink* sont égales. [Markov 2003]

Une surface cristalline rugueuse à l'équilibre présente un certain nombre de *kinks* dont la densité peut être obtenue par un calcul thermodynamique. [Burton 1951] Dans la limite d'une surface tout à fait lisse, il n'existe aucun site permettant la formation d'une nouvelle couche cristalline.

Pour une surface qui croît rapidement, dans le cas de la ferrihydrite par exemple, le nombre de *kinks* pourrait être différent de sa valeur à l'équilibre. Toutefois, une propriété de ces sites demeure importante dans toutes les situations : l'attachement d'une molécule à un site dont la moitié des liens sont faits avec le solide crée un autre site identique, ce qui préserve le nombre de sites propices à la croissance.

La formation d'une nouvelle couche sur la surface (lisse) d'un cristal constitue un problème de nucléation en deux dimensions. Dans le cas limite où la formation du noyau en 2D est beaucoup plus lente que la croissance de ce noyau pour recouvrir toute la face cristalline, il suffit de déterminer le taux de nucléation (croissance mononucléaire). En général, plusieurs noyaux sont formés à la surface et croissent simultanément (croissance polynucléaire). L'expression suivante :

$$\frac{dr}{dt} = 4\pi Dv^{1/3} (C - C_{eq})^{2/3} \exp\left(\frac{-\Delta G'^*}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

représente le taux de croissance polynucléaire. [Nielsen 1969] Dans cette équation, $\Delta G'$ représente l'énergie de formation du noyau en 2D : comme pour le cas 3D, cette énergie dépend de la sursaturation du soluté et le taux de nucléation sera négligeable en deçà d'une certaine valeur

critique de la sursaturation.

Deux observations ont semblé contredire le mécanisme de nucléation 2D : la croissance des cristaux peut être observée à des sursaturations beaucoup plus basses que la sursaturation critique et le taux de croissance observé est parabolique selon C , plutôt que linéaire (équation 2.21) ou exponentiel (équation 2.24).

Ces deux problèmes ont été résolus par la théorie de Burton, Cabrera et Frank, qui considèrent que la croissance à faible sursaturation puisse être due à la présence de « dislocations vis » (en anglais, *screw dislocations*) sur la face du cristal. De telles dislocations ont la propriété que l'attachement d'un atome conserve la présence d'un site de croissance et la structure croît sans arrêt à la manière d'une pyramide. En comparaison, la couche de molécules formée par un noyau en 2D finira par recouvrir toute la face et les sites de croissance sont perdus jusqu'à la formation du prochain noyau.

Le taux de croissance dérivé par Burton, Cabrera et Frank (BCF) [Burton 1951] n'est pas strictement parabolique. Des auteurs subséquents expriment la solution comme suit :

$$\frac{dr}{dt} = k \left(\frac{\Omega^2}{\Omega_c} \right) \tanh \left(\frac{\Omega_c}{\Omega} \right), \quad (2.25)$$

où k est une constante, $\Omega = C/C_{eq}$ et Ω_c est un seuil de sursaturation dépendant des paramètres physiques du problème. [Garside 1985] Pour des sursaturations petites par rapport à ce seuil, l'équation 2.25 devient approximativement parabolique en Ω . La théorie BCF concorde ainsi avec les observations de croissance cristalline pour des sursaturations faibles.

Dans leur article original, Burton, Cabrera et Frank ne tentent pas d'expliquer la façon dont les dislocations vis sont formées en premier lieu. Plus récemment, Martins et Rocha ont développé un modèle pour la « nucléation en spirale » dont le résultat ressemble aux dislocations vis de la théorie BCF. Ce modèle permet notamment de prédire la barrière énergétique associée à la nucléation d'une spirale (plusieurs noyaux en 2D d'aire décroissante qui sont superposés). [Martins 2007]

En connaissant les propriétés du cristal (ex. : tension de surface, volume moléculaire) et de la

solution (ex. : température), on peut faire un diagramme du mécanisme de croissance dominant pour des valeurs de r et C/C_{eq} données. D'après les résultats de Nielsen, la diffusion détermine le taux de croissance pour des amas assez grands ou des sursaturations assez élevées, tandis que les dislocations vis sont déterminantes dans la limite inverse. Pour des petits cristaux et une sursaturation élevée, la croissance polynucléaire est le mécanisme dominant. [Nielsen 1961]

Les modèles cinétiques de Nielsen et BCF sont toujours utilisés pour la croissance des cristaux à partir d'une solution. [Mohan 2002, Cundy 2005, Martins 2006, Lioliou 2007] Les plus récents progrès dans le domaine de la croissance de cristaux concernent souvent les méthodes numériques ; par exemple, Kwon et ses collaborateurs ont utilisé la méthode des éléments finis pour simuler directement la diffusion des molécules de soluté dans la couche d'adsorption du cristal et leur attachement à des couches cristallines en forme d'escalier (*step growth*). [Kwon 2007] La méthode des éléments finis permet de varier la densité des points d'intégration numérique dans l'espace, afin d'augmenter la précision dans les régions d'intérêt (dans ce cas-ci, il s'agit de l'extrémité des « marches » à la surface du cristal).

Si ces modèles pour la croissance d'une surface lisse sont bien développés, ils sont basés sur plusieurs calculs thermodynamiques qui présupposent que la surface est approximativement dans un état d'équilibre. Comme j'ai indiqué plus haut, la surface ne sera pas à l'équilibre si l'attachement des molécules est très rapide par rapport au réarrangement des atomes à la surface. En fait, je supposerai que l'approximation d'une surface à l'équilibre ne s'applique pas à la précipitation rapide de solides faiblement cristallins, comme la ferrihydrite.

2.4 Mûrissement d'Ostwald

L'équation 2.11 dérivée plus haut, qui correspond à la variation d'énergie pour l'ajout infinitésimal de matière à un amas, permet de déduire la taille du noyau critique. Il est aussi possible d'isoler la concentration de soluté correspondant à $dG = 0$ pour un amas de taille donnée. En supposant que les amas formant le précipité sont sphériques, la concentration $C_{eq}(r)$ en

équilibre avec un amas de rayon r est donnée par :

$$C_{eq}(r) = C_{eq} \exp\left(\frac{2\sigma v}{rk_B T}\right), \quad (2.26)$$

où v est le volume par molécule du solide. La solubilité C_{eq} correspond bien à la concentration en équilibre avec un cristal macroscopique ($r \rightarrow \infty$).

L'équation 2.26 est connue sous le nom d'équation de Gibbs-Thomson. [Dunning 1973] Si on remplace la solubilité macroscopique C_{eq} par $C_{eq}(r)$ dans l'expression du taux de croissance (par exemple, l'équation 2.21), on s'attend à ce que les plus petits amas, moins solubles, se dissolvent afin que les plus grands continuent à croître. Ce phénomène devient important lorsque la plus grande partie du soluté a été consommée par la croissance cristalline et porte le nom de mûrissement d'Ostwald (*Ostwald ripening*), en l'honneur du chimiste Wilhelm Ostwald qui en fit la découverte à la fin du XIX^e siècle.

L'équation de Gibbs-Thomson est basée sur les mêmes suppositions que la théorie classique de la nucléation et est donc sujette aux mêmes critiques que cette dernière. Même si la nucléation, la croissance et le mûrissement peuvent se chevaucher dans le temps durant une réaction de précipitation donnée [Dunning 1973], ils se distinguent par leur effet sur le nombre total d'amas (toutes tailles confondus) : cette quantité augmente durant la phase où la nucléation prédomine, reste plus ou moins stable durant la phase de croissance et diminue durant le mûrissement. Par ailleurs, le niveau de sursaturation moins élevé durant le mûrissement est associé à une échelle de temps plus longue.

L'article original de Lifshitz et Slyozov (LS) demeure une référence pour le traitement analytique de la phase de mûrissement. [Lifshitz 1961] Le modèle LS utilise une équation de continuité pour l'évolution de la distribution de taille des amas (équation 2.3), avec le taux de croissance G déterminé par la diffusion (équation 2.23 modifiée pour inclure la dépendance de C_{eq} sur la taille de l'amas). Lifshitz et Slyozov fixent le terme de nucléation B à zéro, puisque la concentration durant la phase de mûrissement est assez faible pour négliger la formation de nouveaux amas. Ils supposent également que la couche de diffusion entourant un amas n'entre pas en contact avec les couches de diffusion des amas les plus proches.

En normalisant la distribution de la taille des amas en fonction du rayon du noyau critique, qui varie lui-même avec le temps, le modèle LS prédit une forme asymptotique universelle de cette distribution. Dans ce régime asymptotique, le rayon moyen des amas varie selon $t^{1/3}$ tandis que le nombre d'amas varie selon t^{-1} . Vingt ans après cet article original, Marqusee et Ross ont étendu le modèle LS aux cas où les champs de diffusion des amas se superposent. [Marqusee 1984]

Le résultat asymptotique du modèle LS a été contesté notamment par Kahlweit. Celui-ci considère que l'équation de continuité devrait inclure un terme de « diffusion », proportionnel à la dérivée seconde de la distribution de taille des amas $n(r)$. Comme il a été discuté précédemment (équation 2.8), ce terme apparaît lorsque le taux de détachement des molécules de l'amas (inverse de la croissance) est significatif. D'après Kahlweit, cet ajustement corrige certaines singularités non-physiques qui apparaissent dans la solution du modèle LS. [Kahlweit 1976]

Dans la dérivation du modèle de nucléation-croissance de la ferrihydrite au chapitre suivant, j'ignorerai la dépendance possible de la concentration à l'équilibre sur r pour les amas plus grands que le noyau critique, qui est à la source du mûrissement d'Ostwald. Par contre, un certain type de mûrissement apparaît dans ce modèle, lorsque la taille du noyau critique augmente et que des amas devenus sous-critiques se dissolvent.

2.5 Agrégation

Jusqu'à maintenant, j'ai ignoré les réactions impliquant l'agrégation de deux ou plusieurs amas (les termes « agrégation » et « agglomération » sont utilisés dans la littérature pour discuter du même processus).

La fréquence d'agrégation de deux amas de rayon r_i et r_j est proportionnelle au produit $n(r_i)n(r_j)$, où $n(r)$ est la distribution des amas selon leur rayon, telle que définie à la section 2.1. Le facteur de proportionnalité ou coefficient d'agrégation dépend du modèle cinétique choisi. [Zukoski 1990, Laloue 2007]

Certains auteurs de travaux sur l'agrégation (par exemple, [Madras 2004]) préfèrent exprimer

la distribution des amas d'après la masse des amas correspondant à un rayon donné $m(r)$ plutôt que leur nombre $n(r)$. Ceci est dû au fait que le nombre d'amas n'est pas conservé par l'agrégation alors que la masse totale du précipité est toujours conservée.

Dans le modèle de von Smoluchowski [Smoluchowski 1917], encore utilisé aujourd'hui, le coefficient d'agrégation est déterminé par la diffusion des amas dans la solution. Si le coefficient d'agrégation est déterminé par la réaction d'agrégation comme telle, il faudrait tenir compte des forces d'attraction et de répulsion entre les amas. Les principales forces attractives sont du type de Van der Waals, alors que la force répulsive est due aux charges à la surface de l'amas, qui varient selon le pH de la solution. Au pH correspondant au point de charge nulle (*point of zero charge*), la force répulsive disparaît et des amas en suspension colloïde peuvent s'agréger spontanément.

Je n'élaborerai pas davantage sur ces concepts, puisque l'agrégation d'amas ne fait pas partie du modèle de nucléation-croissance qui sera développé au chapitre suivant. Une explication détaillée de la chimie des phases solides en solution se trouve notamment dans la monographie de Werner Stumm. [Stumm 1992]

2.6 Calcul du volume transformé

Dans plusieurs phénomènes de changement de phase, la fraction du volume transformé (X , c'est-à-dire le rapport entre le volume de la nouvelle phase et le volume total du système) évolue dans le temps en suivant l'équation d'Avrami, nommée d'après Melvin Avrami qui l'a introduite à la fin des années 1930 [Avrami 1939, Avrami 1940, Avrami 1941] :

$$X = 1 - \exp(-kt^n). \quad (2.27)$$

Les valeurs de k et n dans l'équation 2.27 dépendent du système étudié. Par exemple, Markov [Markov 2003] dérive l'équation d'Avrami dans le cas de la solidification d'un liquide. Soit un

amas sphérique de la phase solide nucléé au temps t' , son volume au temps t sera de :

$$V'(t, t') = \frac{4\pi}{3} \left(\int_{t'}^t G(\tau - t') d\tau \right)^3, \quad (2.28)$$

où G est le taux de croissance du rayon, exprimé comme fonction explicite du temps.

En contrepartie, si l'on choisit un point arbitraire P dans le volume total, ce point fera partie du volume transformé au temps t à condition que, pour un temps $t' < t$, un amas solide soit nucléé dans le volume sphérique $V'(t, t')$ autour de P . En supposant que le taux de nucléation J_0 est constant dans le volume non-transformé, Markov obtient le résultat :

$$X = 1 - \exp \left(-J_0 \int_0^t V(t, t') dt' \right). \quad (2.29)$$

Si le taux de croissance G est constant, l'équation 2.29 prend la forme de l'équation d'Avrami avec $n = 4$.

Dans le cas de la précipitation d'un cristal à partir d'une solution aqueuse, la fraction du soluté consommé est analogue à la fraction du volume transformé. Toutefois, il ne sera pas possible dans mon modèle de reproduire une dérivation du type présenté ci-haut, pour au moins deux raisons. D'une part, la diffusion des molécules de soluté sera considérée comme assez rapide pour maintenir une concentration uniforme, donc le soluté consommé par la croissance des cristaux ne créera pas un « vide » local de volume V' . D'autre part, le taux de croissance du rayon dépendra de C , donc il sera impossible d'exprimer G comme fonction explicite du temps si $C(t)$ est inconnue, la connaissance de $C(t)$ étant précisément le but de l'équation d'Avrami.

Chapitre 3

Modèle microscopique pour la précipitation des nanoparticules

Dans ce chapitre, je dérive les taux de nucléation et de croissance de minéraux nanoparticulaires faiblement cristallins, comme la ferrihydrite, pour obtenir le système d'équations différentielles correspondant à l'évolution de la distribution de taille de ces amas solides. Les deux phénomènes nucléation et croissance - sont décrits à partir d'un ensemble restreint de paramètres physiques dont le sens est clair dans la représentation microscopique de la précipitation ; la simplicité et la cohérence de cette description constituent des avantages majeurs de ce modèle.

3.1 Détermination du taux de croissance des amas

Soit un amas solide formé à partir de molécules individuelles en solution aqueuse. Dans ce contexte, le terme « molécule » doit être compris dans un sens large : un atome ou groupe d'atomes en solution qui partage la stoechiométrie du solide étudié et qui peut s'attacher à sa surface. Ce modèle se limite aux cas où le précipité est formé d'un seul type de molécules.

Je suppose d'abord que les amas sont sphériques, ce qui correspond à la forme générale observée pour les nanoparticules de ferrihydrite. [Janney 2000b] Cette approximation semble aussi

raisonnable pour tous les amas dont la croissance se produit rapidement par rapport à l'atteinte d'un équilibre thermodynamique et pour lesquels les collisions entre les molécules de soluté et l'amas se font sans direction privilégiée dans l'espace.

Le volume moléculaire solide v , défini par le rapport entre le volume d'un amas et le nombre de molécules qu'il contient, est considéré ici comme un paramètre caractéristique du solide étudié, indépendant de la taille de l'amas ou d'autres conditions du milieu. Le rayon r_n d'un amas sphérique de n molécules est donné par :

$$r_n = \sqrt[3]{\frac{3nv}{4\pi}}. \quad (3.1)$$

Je suppose de plus que la surface de l'amas est rugueuse, c'est-à-dire qu'il s'y trouve toujours une certaine densité de sites permettant l'attachement de molécules du soluté. Comme il a été discuté au chapitre précédent, la croissance cristalline dans ce cas se déroule en deux étapes principales : diffusion et attachement à l'amas. Les deux étapes seront d'abord traitées séparément, puis combinées en une expression pour le taux de croissance.

3.1.1 Attachement des molécules du soluté à l'amas

Le but de cette section est de déterminer la fréquence ω_n^+ à laquelle une molécule en périphérie d'un amas solide de n molécules s'attache à cet amas, ainsi que la fréquence ω_n^- pour la réaction inverse (détachement d'une molécule du même amas). Je me servirai de la théorie du complexe activé (voir par exemple [Lasaga 1998]) pour calculer ces fréquences.

Pour un amas donné, le nombre n_A de molécules de soluté susceptibles de s'y attacher en une étape élémentaire (sans collisions intermédiaires avec des molécules d'eau) peut être déterminé en multipliant la concentration de la solution en périphérie de l'amas, C_A , par le volume d'une coquille sphérique entourant cet amas et de largeur égale au libre parcours moyen λ d'une molécule de soluté :

$$n_A = \frac{4\pi}{3} [(r_n + \lambda)^3 - r_n^3] C_A \approx 4\pi r_n^2 \lambda C_A. \quad (3.2)$$

Tel qu'indiqué dans l'équation 3.2, je choisis de négliger les termes en λ^2 et λ^3 , afin de simplifier les équations qui suivront. Même si l'expression résultante n'est exacte que dans la limite $\lambda \ll r$, il faut se rappeler que d'autres approximations plus importantes ont déjà été faites, notamment celle de l'amas sphérique.

Le nombre de molécules susceptibles de se détacher de l'amas correspond au nombre n_S de molécules à sa surface, estimé en multipliant l'aire de l'amas ($4\pi r_n^2$) par la densité des molécules à sa surface ($v^{-2/3}$) :

$$n_S = \frac{4\pi r_n^2}{v^{2/3}}. \quad (3.3)$$

Je justifie d'abord l'équation 3.3 pour une surface plane. Le solide peut être mentalement divisé en cubes de volume v , qui contiendront en moyenne une molécule chacun. Une surface plane quelconque coupant ce solide interceptera un nombre de cubes égal à l'aire de la surface divisée par $v^{2/3}$ et, en autant que la densité du solide soit relativement uniforme, ce nombre de cubes sera égal au nombre de molécules à la surface.

Le fait d'introduire du désordre dans une surface plane lisse ne modifie pas nécessairement n_S : en surélevant et en rabaissant certains sites à la surface pour rendre la surface rugueuse (voir Figure 2.2), le nombre total de sites reste constant. Dans ce cas cependant, l'aire de l'amas apparaissant dans l'expression 3.3 ne représente pas l'aire de tous les creux et bosses à la surface, mais plutôt l'aire d'une surface lisse équivalente. Cette distinction ne devrait pas causer d'erreurs en autant que le reste du modèle soit consistant avec la définition précise utilisée pour l'aire de la surface d'un amas.

Je dois souligner ici que ce raisonnement basé sur une surface plane néglige la courbure locale de la surface de l'amas ; il s'agit d'une simplification importante qui sera de nouveau utilisée dans ce modèle.

D'après la théorie du complexe activé, la fréquence ω_n^+ (respectivement, ω_n^-) s'obtient en multipliant n_A (respectivement, n_S) par la fréquence f^+ (respectivement, f^-) à laquelle une molécule franchit la barrière d'énergie libre associée à la réaction d'attachement (respectivement, de détachement). Le sommet de cette barrière correspond à l'énergie de l'état instable intermédiaire

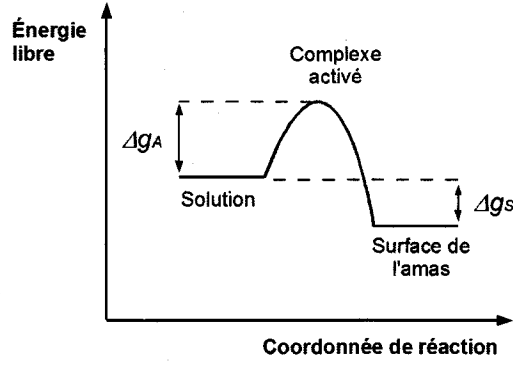


FIG. 3.1 – Barrière d'énergie libre associée à l'attachement et au détachement d'une molécule de la surface de l'amas

(appelé complexe activé) entre les états initial et final d'une réaction, tel qu'illustré par la Figure 3.1.

Dans le cas étudié ici, l'état initial correspond à un amas de taille $n - 1$ et une molécule de soluté en périphérie de l'amas, tandis que l'état final correspond à un amas de taille n , ce que j'ai représenté au chapitre précédent par la réaction suivante (A représente une molécule individuelle de soluté) :



Soit Δg_A la différence d'énergie libre entre le complexe activé et l'état initial et soit Δg_S la différence d'énergie libre entre l'état initial et l'état final. Cette dernière doit être positive afin que l'amas puisse croître spontanément. Les équations pour f^+ et f^- sont :

$$f^+ = \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T} \right) \text{ et} \quad (3.5)$$

$$f^- = \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-(\Delta g_A^0 + \Delta g_S^0)}{k_B T} \right), \quad (3.6)$$

où h est la constante de Planck. Par convention, l'exposant 0 désigne une énergie libre de référence (pour des concentrations unitaires). Concrètement, cela signifie que Δg_A^0 , par exemple, représente la portion de Δg_A qui est indépendante de la concentration. La dérivation en détail de ces facteurs de fréquence pour une réaction chimique quelconque se retrouve dans le livre de Lasaga. [Lasaga 1998]

En multipliant les équations 3.2 et 3.5, puis en remplaçant r_n par sa valeur (équation 3.1), on obtient ω_n^+ :

$$\omega_n^+ = \sqrt[3]{36\pi} \lambda v^{2/3} n^{2/3} C_A \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (3.7)$$

De la même façon, je combine les équations 3.3, 3.6 et 3.1 pour obtenir ω_n^- :

$$\omega_n^- = \sqrt[3]{36\pi} n^{2/3} \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-(\Delta g_A^0 + \Delta g_S^0)}{k_B T}\right). \quad (3.8)$$

Il serait intéressant ici de déterminer plus précisément ce que représente Δg_S^0 (la différence d'énergie libre de référence entre les réactifs et les produits de la réaction 3.4). À température T et pression P constantes, la différence d'énergie libre ΔG est définie comme :

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S, \quad (3.9)$$

où ΔE , ΔV et ΔS correspondent respectivement aux différences d'énergie interne, de volume et d'entropie. Si la variation du volume du système pour la réaction d'attachement est négligeable, et si la variation d'entropie se limite à la perte de l'entropie de mélange de l'état soluté (qui est fonction de la concentration et n'apparaît donc pas dans la variation d'énergie libre de référence Δg_S^0), on peut estimer Δg_S^0 par la variation de l'énergie interne.

Je suppose que la molécule de soluté s'attache à l'amas solide de façon à partager en moyenne Z liaisons avec les molécules de l'amas. Je suppose aussi que ces Z nouvelles liaisons remplacent Z' liaisons entre la molécule de soluté et les molécules d'eau, ainsi qu'un nombre égal Z' de liaisons entre les molécules de l'amas et l'eau. Dans ce cas, l'attachement résulte en une soustraction nette de $2Z'$ liaisons d'énergie E_{se} entre les molécules du soluté et les molécules d'eau, une addition nette de Z liaisons d'énergie E_{ss} entre deux molécules du soluté. Je néglige ici la variation d'énergie du solvant durant la réaction. La différence d'énergie entre l'état initial et l'état final est donc de :

$$\Delta g_S^0 = 2Z'E_{se} - ZE_{ss}. \quad (3.10)$$

Une grande limite de l'équation 3.10 provient du fait qu'elle ignore la variation de Δg_S^0 selon

le rayon de l'amas r . Toutefois, considérant qu'un amas de très petite taille aura davantage de liaisons par molécule avec la phase aqueuse, il faut que Z (et donc Δg_S^0 , puisque l'énergie de liaison E_{ss} est négative) augmente avec r . C'est cette approximation qui empêche mon modèle de décrire le phénomène de mûrissement d'Ostwald, discuté au chapitre précédent.

La valeur de Δg_S^0 peut aussi être reliée à la solubilité C_{eq} , un paramètre macroscopique du solide précipité. Pris individuellement, un amas de n molécules est en équilibre avec la solution si les réactions d'attachement et de détachement (réaction 3.4) se produisent à la même vitesse, autrement dit si $\omega_n^+ = \omega_{n+1}^-$. D'après les équations 3.7 et 3.8, cette condition est équivalente à :

$$n^{2/3} \lambda v^{2/3} C_A = (n+1)^{2/3} \exp\left(\frac{-\Delta g_S^0}{k_B T}\right). \quad (3.11)$$

Pour un précipité macroscopique, $(n+1)/n \approx 1$ et la concentration C_A satisfaisant l'équation 3.11 correspond à la solubilité C_{eq} :

$$C_{eq} = \frac{1}{\lambda v^{2/3}} \exp\left(\frac{-\Delta g_S^0}{k_B T}\right). \quad (3.12)$$

Cette équation est bien connue en chimie des solutions, bien qu'elle soit souvent écrite sans préfacteur. [Lasaga 1998] Pourtant, ce préfacteur (ici $[\lambda v^{2/3}]^{-1}$) est essentiel pour la concordance des unités. Il constitue d'ailleurs une valeur naturelle de la concentration « unitaire » nécessaire à la définition des énergies libres de référence. Ceci me permet d'obtenir une équation équivalente à 3.8 :

$$\omega_{n+1}^- = \sqrt[3]{36\pi} \lambda v^{2/3} n^{2/3} C_{eq} \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (3.13)$$

En approximant n comme une variable continue, son taux de croissance net sera égal à $\omega_n^+ - \omega_{n+1}^-$:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_n^+ - \omega_{n+1}^- = \sqrt[3]{36\pi} \lambda v^{2/3} n^{2/3} (C_A - C_{eq}) \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (3.14)$$

De plus, je peux déduire de l'équation 3.1 :

$$\frac{dr}{dn} = \frac{v^{1/3}}{\sqrt[3]{36\pi} n^{2/3}}, \quad (3.15)$$

ce qui signifie que le taux de croissance du rayon d'un amas est de :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{dn} \frac{dn}{dt} = \lambda v (C_A - C_{eq}) \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (3.16)$$

Si $C = C_A$ (c'est-à-dire, si la diffusion est très rapide), cette dernière équation correspond à la loi de McCabe discutée précédemment (équation 2.21). Les dérivations de cette section m'ont donc permis de déterminer les conditions physiques pour lesquelles une relation simple (la loi de McCabe) constitue une bonne approximation du phénomène de croissance. Je peux aussi calculer la valeur de la constante k de McCabe pour mon modèle de croissance :

$$k = \lambda v \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (3.17)$$

En supposant que λ est égal au diamètre moléculaire (une approximation commune que j'utiliserai plus loin), cette expression est très similaire à celle de Markov (équation 2.22). Si le facteur de fréquence f_0 est donné par $k_B T/h$ et que l'énergie d'activation ΔU est égale à Δg_A^0 , mon modèle correspond au cas où $\delta = a$ dans l'expression de Markov pour k . Cela signifie qu'il y a autant de sites d'attachement que de molécules à la surface, une condition cohérente avec le concept de surface idéalement rugueuse.

3.1.2 Diffusion des molécules de soluté

En général, la réaction de précipitation crée un déficit de soluté dans une certaine région autour de l'amas solide. Cette couche limite de diffusion (*diffusion boundary layer*), d'une épaisseur notée δ , est le lieu d'un gradient de concentration. Cette couche est généralement considérée comme stationnaire même lorsque la solution est agitée. [Nielsen 1980] Si l'épaisseur de la couche limite est petite, on peut estimer que le gradient est linéaire et égal à :

$$\left| \frac{\partial C}{\partial \rho} \right| = \frac{C - C_A}{\delta}, \quad (3.18)$$

où C est la concentration loin de l'amas et ρ correspond à la distance du centre de l'amas (coordonnées sphériques). Comme il a été mentionné au chapitre précédent, Nielsen a déterminé

que $\delta \approx r$, où r est le rayon de l'amas, si r est inférieur à $10 \mu\text{m}$ environ. Puisque ce modèle sera appliqué à des cristaux de quelques nanomètres de rayon, je me servirai de cette approximation dans les calculs qui suivent. Il me suffit maintenant de déterminer à quelle vitesse les molécules de soluté sont transportées à travers cette couche limite de diffusion.

Le mouvement d'une molécule de soluté vers un site voisin en solution est caractérisé par une barrière d'énergie libre Δg_D séparant deux sites de même énergie libre. La distance entre deux sites correspond au libre parcours moyen λ . D'après la théorie du complexe activé, la fréquence f_D à laquelle une molécule de soluté passera à un des sites voisins est égale à :

$$f_D = \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta g_D^0}{k_B T} \right), \quad (3.19)$$

où l'exposant 0 , comme dans le reste de ce chapitre, représente la différence d'énergie libre de référence.

Le coefficient de diffusion microscopique D peut être relié directement à f_D et λ (voir par exemple [Lasaga 1998]). Je reproduis ici les étapes principales menant à ce résultat (l'équation 3.23 ci-dessous), avant de m'en servir pour déterminer la fréquence à laquelle des molécules individuelles atteignent la périphérie de l'amas par diffusion.

Le point de départ est l'équation d'Einstein, qui établit un lien entre le coefficient de diffusion D et la distance carrée moyenne (en une dimension, par exemple x) parcourue par une molécule de soluté durant un temps τ :

$$\langle X^2 \rangle = 2D\tau. \quad (3.20)$$

Dans le cas de la diffusion en trois dimensions, l'équation 3.20 s'applique à chacun des trois axes et la distance carrée moyenne correspond à :

$$\langle R^2 \rangle = \langle X^2 \rangle + \langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle = 6D\tau. \quad (3.21)$$

Quant au processus microscopique de diffusion décrit plus haut, il est équivalent à une marche aléatoire en trois dimensions, avec λ comme longueur de pas et f_D^{-1} comme temps moyen entre

deux pas. Pour un grand nombre de pas n_p , le théorème de la limite centrée donne la relation suivante :

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{\tau} = \frac{\sum_1^{n_p} \lambda^2}{\sum_1^{n_p} f_D^{-1}} = \lambda^2 f_D. \quad (3.22)$$

Il suffit ensuite de comparer les équations 3.21 et 3.22, puis de substituer la valeur de f_D obtenue précédemment (équation 3.19), pour obtenir le résultat recherché :

$$D = \frac{\lambda^2}{6} \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta g_D^0}{k_B T} \right). \quad (3.23)$$

La magnitude du flux de diffusion J_D (molécules de soluté transportées à travers une unité de surface, par unité de temps) est reliée à celle du gradient de concentration par la première loi de Fick :

$$|J_D| = D \left| \frac{\partial C}{\partial \rho} \right|. \quad (3.24)$$

En y substituant les équations 3.18 et 3.23, j'obtiens le flux de diffusion en périphérie d'un amas de n molécules :

$$|J_D| = \frac{\lambda^2}{6r_n} (C - C_A) \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta g_D^0}{k_B T} \right), \quad (3.25)$$

qui peut ensuite être multiplié par l'aire de l'amas pour obtenir le taux ω_D auquel les molécules de soluté atteignent la région voisine immédiate de cet amas :

$$\omega_D = \sqrt[3]{\frac{2\pi^2}{9}} \lambda^2 v^{1/3} n^{1/3} (C - C_A) \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta g_D^0}{k_B T} \right). \quad (3.26)$$

3.1.3 Concentration à proximité de l'amas

Comme j'ai déjà mentionné en faisant la revue des théories cinétiques de la croissance cristalline (section 2.3.2), la vitesse des deux étapes (diffusion et attachement des molécules de soluté) est requise pour déterminer le taux de croissance, excepté dans les cas limites où une étape est beaucoup plus lente. Dans cette section, j'utilise les résultats des dérivations précédentes pour évaluer les cas intermédiaires, où la concentration en proximité de l'amas C_A se situe entre C et C_{eq} .

Afin d'observer une croissance nette de l'amas solide, il est nécessaire que $C \geq C_A \geq C_{eq}$. Puisque la diffusion et l'attachement des molécules de soluté constituent deux réactions en série, leurs vitesses s'équilibreront après un bref temps de relaxation. Cela signifie qu'en régime stationnaire, le taux de diffusion des molécules est égal au taux net d'attachement :

$$\omega_D = \omega_n^+ - \omega_{n+1}^- \quad (3.27)$$

Cette condition devient, après substitution des équations 3.7, 3.13 et 3.26 :

$$\sqrt[3]{\pi} \lambda (C - C_A) \exp\left(\frac{-\Delta g_D^0}{k_B T}\right) = \sqrt[3]{162} v^{1/3} n^{1/3} (C_A - C_{eq}) \exp\left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T}\right), \quad (3.28)$$

ce qui permet de conclure que :

$$C_A = \frac{C + \xi C_{eq}}{1 + \xi}, \quad (3.29)$$

avec

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{162}{\pi}} \frac{v^{1/3}}{\lambda} n^{1/3} \exp\left(\frac{\Delta g_D^0 - \Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (3.30)$$

On peut vérifier que cette expression de C_A produit les résultats physiques attendus dans la limite où la diffusion est très rapide : $\Delta g_D^0 \ll \Delta g_A^0$, $\xi \ll 1$ et $C_A = C$, aussi bien que dans la limite où l'attachement des molécules au solide est très rapide : $\Delta g_D^0 \gg \Delta g_A^0$, $\xi \gg 1$ et $C_A = C_{eq}$.

Il suffit de substituer la valeur de C_A déterminée par l'équation 3.29 dans l'équation du taux d'attachement ω_n^+ (3.7). Cette méthode permet le traitement de situations plus générales où aucune des deux étapes (diffusion et attachement) n'est beaucoup plus rapide que l'autre.

Cette idée d'égaliser les taux des deux étapes pour déterminer C_A remonte à Nielsen [Nielsen 1980], bien que l'expression exacte pour C_A (équations 3.29 et 3.30) dépend des spécificités de mon modèle. Au chapitre suivant, j'appliquerai l'équation 3.30 aux paramètres physiques relatifs à la ferrihydrite pour justifier numériquement l'idée que l'attachement des molécules de soluté à l'amas est l'étape déterminant le taux de croissance de ce minéral (autrement dit, que $C_A \approx C$).

3.2 Noyau critique et taux de nucléation

3.2.1 Expression microscopique de la tension superficielle

Il a été mentionné au chapitre précédent que la tension superficielle σ , qui joue un rôle prépondérant dans la théorie classique de la nucléation, peut difficilement être mesurée autrement qu'à partir des expériences de nucléation. Plutôt que d'utiliser σ comme paramètre ajustable (comme, par exemple, dans [Privman 1999]), je calcule ici sa valeur à partir des paramètres microscopiques et des suppositions déjà introduites à la section précédente.

Afin de varier l'aire de l'interface amas-solution sans affecter les autres paramètres thermodynamiques, imaginons la scission réversible de cet amas en deux parties. Par ce processus, nous aurons brisé un certain nombre n_l de liaisons entre deux molécules de soluté. Nous créons ainsi $2n_l$ liaisons insatisfaites (ou ouvertes) à l'interface qui seront remplacées par $2(Z'/Z)n_l$ liaisons entre une molécule de soluté et une molécule d'eau (en utilisant le même raisonnement que lors du calcul de Δg_S^0). L'aire de l'interface amas-solution a été augmentée de $2n_l a$ où a représente le rapport entre l'aire de l'interface et le nombre de liaisons ouvertes.

Par la définition de σ , cela signifie que :

$$\sigma = \frac{2(Z'/Z)n_l E_{se} - n_l E_{ss}}{2n_l a} = \frac{2Z' E_{se} - Z E_{ss}}{2Z a}. \quad (3.31)$$

Plus tôt, j'ai exprimé l'aire de la surface de l'amas comme $4\pi r_n^2$, sachant qu'il s'agit de l'aire d'une surface idéale (non-rugueuse). Puisque j'utiliserai la même aire pour le calcul de a , l'énergie de surface donnée par le produit σA devrait être indépendante de cette approximation.

Finalement, je peux calculer a en divisant l'aire moyenne par molécule à la surface ($v^{2/3}$, déterminée lors de la dérivation de l'équation 3.3) par le nombre moyen de liaisons ouvertes par molécules à la surface (que je nomme Z_o) :

$$a = \frac{v^{2/3}}{Z_o}, \quad (3.32)$$

puis en utilisant ce résultat dans 3.31 :

$$\sigma = \frac{Z_o}{2Zv^{2/3}} (2Z'E_{se} - ZE_{ss}). \quad (3.33)$$

En comparant les équations 3.10 et 3.33, j'obtiens la relation :

$$\sigma = \frac{\Delta g_S^0}{2\beta v^{2/3}}, \quad (3.34)$$

où β est le ratio entre le nombre moyen liaisons satisfaites (Z) et le nombre moyen de liaisons insatisfaites (Z_o), pour une molécule à la surface :

$$\beta = \frac{Z}{Z_o}. \quad (3.35)$$

L'équation 3.34 me permet d'établir un lien entre la tension superficielle et la solubilité, puisque j'ai précédemment déterminé la relation entre Δg_S^0 et C_{eq} (équation 3.12). Ces deux équations sont aussi cohérentes avec les données expérimentales de Nielsen et Söhnle, qui montrent une corrélation négative entre $\log C_{eq}$ et σ pour une série de sels en solution aqueuse. [Nielsen 1971]

Je note toutefois que cette expression microscopique pour σ , puisqu'elle est dérivée de façon analogue à Δg_S^0 , néglige la composante entropique de l'énergie de surface.

En plus d'offrir une certaine cohérence entre la description des processus de nucléation et de croissance, la description de mon modèle en termes de paramètres microscopiques (i.e. Δg_S^0 et β) a des avantages pratiques dans certaines circonstances. D'abord, elle permet d'évaluer la valeur de la tension superficielle lorsque celle-ci n'est pas disponible expérimentalement, mais que la solubilité et le paramètre β sont connus ou peuvent être estimés avec une meilleure précision que σ . Aussi, dans les cas où la dépendance de C_{eq} sur le pH est connue, mon modèle permet de prédire comment σ varie selon cette variable (dans l'approximation où β et v sont constants).

3.2.2 Taille et énergie du noyau critique

D'après les équations 2.10 et 2.11 du chapitre précédent, la variation d'énergie infinitésimale dG correspondant à une variation dn du nombre de molécules dans l'amas est de :

$$dG = -k_B T \ln \left(\frac{C}{C_{eq}} \right) dn + \sigma dA. \quad (3.36)$$

En substituant C_{eq} et σ par leurs expressions en fonction des paramètres microscopiques (équations 3.12 et 3.34), puis sachant que :

$$dA = \sqrt[3]{\frac{32\pi}{3}} v^{2/3} n^{-1/3} dn, \quad (3.37)$$

l'équation 3.36 peut être reformulée ainsi :

$$dG = \left[-k_B T \ln (\lambda v^{2/3} C) - \Delta g_S^0 + \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\beta^3}} \Delta g_S^0 n^{-1/3} \right] dn. \quad (3.38)$$

La valeur de n pour laquelle le terme entre crochets de l'équation 3.38 s'annule correspond à la taille du noyau critique :

$$n^* = \frac{4\pi(\Delta g_S^0)^3}{3\beta^3 [k_B T \ln (\lambda v^{2/3} C) + \Delta g_S^0]^3}. \quad (3.39)$$

Puis, en intégrant l'équation 3.38 pour obtenir ΔG_n et en substituant l'équation 3.39, on obtient pour l'énergie de formation du noyau critique :

$$\Delta G^* = \frac{2\pi(\Delta g_S^0)^3}{3\beta^3 [k_B T \ln (\lambda v^{2/3} C) + \Delta g_S^0]^2}. \quad (3.40)$$

Comme il a été vu au chapitre précédent, ces noyaux critiques se forment à un taux stationnaire J_0 :

$$J_0 = \omega_{n^*}^+ \sqrt{\frac{\Delta G^*}{3\pi k_B T (n^*)^2}} C \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T} \right). \quad (3.41)$$

Les équations 3.36 à 3.41 correspondent à celles connues pour la nucléation classique d'amas

sphériques (voir par exemple [Markov 2003]). À partir des équations déjà obtenues pour ω_n^+ (3.7), n^* (3.39) et ΔG^* (3.40), je peux conclure :

$$J_0 = \frac{2}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sqrt{\Delta g_S^0 k_B T \lambda v^{2/3}}}{h} C_A C \exp\left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-2\pi(\Delta g_S^0)^3}{3\beta^3(k_B T)^3 \left[\ln(\lambda v^{2/3} C) + \frac{\Delta g_S^0}{k_B T}\right]^2}\right). \quad (3.42)$$

À moins de maintenir un flux de soluté entrant dans le système, C diminue avec le temps et il n'y a pas de régime réellement stationnaire. Toutefois, tant que les variations de C sont assez lentes par rapport au temps de relaxation permettant de retrouver un nouveau régime stationnaire, l'expression de J_0 devrait être valide pour ce cas « quasi-stationnaire ».

Une fois hors de l'équilibre, le taux de nucléation est rétabli à sa valeur stationnaire par un processus exponentiel, avec un temps de relaxation τ . D'après Kashchiev [Kashchiev 1969], le temps de relaxation correspond à :

$$\tau = -\frac{8k_B T}{\pi^2 \omega_{n^*}^+ [d^2 G/dn^2]_{n=n^*}}. \quad (3.43)$$

La dérivée seconde apparaissant dans l'équation 3.43 peut être déterminée en dérivant dG/dn (équation 3.38). En substituant par la suite les équations pour n^* et $\omega_{n^*}^+$, j'obtiens :

$$\tau = \frac{8\Delta g_S^0 h}{\pi^2 \lambda v^{2/3} C_A \beta [k_B T \ln(\lambda v^{2/3} C) + \Delta g_S^0]^2} \exp\left(\frac{\Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (3.44)$$

Ceci complète l'information nécessaire pour établir les équations différentielles du modèle de nucléation et croissance.

3.3 Système d'équations différentielles

L'évolution temporelle de la concentration du soluté (C) et des concentrations d'amas de n molécules (N_n jusqu'à $n = n_{max}$) est représentée par un système d'équations différentielles

ordinaires :

$$\frac{dC}{dt} = - \left[n^* J_0 + \sum_{n=n^*}^{n_{max}-1} (\omega_n^+ N_n - \omega_{n+1}^- N_{n+1}) \right]; \quad (3.45)$$

$$\frac{dN_{n^*}}{dt} = J_0 - \omega_{n^*}^+ N_{n^*} + \omega_{n^*+1}^- N_{n^*+1}; \quad (3.46)$$

$$\frac{dN_n}{dt} = \omega_{n-1}^+ N_{n-1} - (\omega_n^- + \omega_n^+) N_n + \omega_{n+1}^- N_{n+1}; \text{ (si } n > n^*) \quad (3.47)$$

qu'il faut compléter par les équations permettant de déterminer les taux de nucléation et de croissance :

$$\omega_n^+ = \sqrt[3]{36\pi} \lambda v^{2/3} n^{2/3} C_A \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T} \right); \quad (3.7)$$

$$\omega_n^- = \sqrt[3]{36\pi} n^{2/3} \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-(\Delta g_A^0 + \Delta g_S^0)}{k_B T} \right); \quad (3.8)$$

$$C_A = \frac{C + \xi C_{eq}}{1 + \xi}; \quad (3.29)$$

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{162}{\pi}} \frac{v^{1/3}}{\lambda} n^{1/3} \exp \left(\frac{\Delta g_D^0 - \Delta g_A^0}{k_B T} \right); \quad (3.30)$$

$$n^* = \frac{4\pi(\Delta g_S^0)^3}{3\beta^3 [k_B T \ln(\lambda v^{2/3} C) + \Delta g_S^0]^3}; \quad (3.39)$$

$$J_0 = \frac{2}{\sqrt{2\beta}} \frac{\sqrt{\Delta g_S^0 k_B T} \lambda v^{2/3}}{h} C_A C \exp \left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T} \right) \exp \left(\frac{-2\pi(\Delta g_S^0)^3}{3\beta^3 (k_B T)^3 \left[\ln(\lambda v^{2/3} C) + \frac{\Delta g_S^0}{k_B T} \right]^2} \right). \quad (3.42)$$

Le cas $1 < n < n^*$ n'est pas traité par les équations 3.45 à 3.47, car ces amas « sous-critiques »

n'existent que de façon temporaire en solution. Leur concentration n'intervient pas directement dans le calcul du taux de nucléation.

Toutefois, des amas de taille sous-critique peuvent apparaître dans un calcul numérique utilisant ce système d'équations. En effet, si la concentration de soluté décroît durant la précipitation, la valeur de n^* (3.39) augmente et des noyaux critiques deviennent sous-critiques.

Dans les modèles du mûrissement d'Ostwald (voir la section 2.4), le taux de croissance dépend du rayon des amas de façon à ce que les amas sous-critiques se redissolvent (taux de croissance négatif). Mon modèle utilise un taux de croissance indépendant du rayon. C'est pourquoi je devrai inclure une équation *ad hoc* pour redissoudre les amas sous-critiques (voir le chapitre 5).

Chapitre 4

Application du modèle à la ferrihydrite

Afin de résoudre le système d'équations différentielles présenté à la section 3.3 pour une situation physique donnée, il faut spécifier un certain nombre de variables physiques, que je diviserai en deux catégories.

Il y a d'abord les propriétés physiques du précipité étudié et de son interface avec la solution (β , λ , v , Δg_A^0 , Δg_D^0 et Δg_S^0), qui sont en principe constantes pour une réaction de précipitation donnée, mais auxquelles je devrai associer une certaine plage de valeurs possibles, en raison de l'incertitude sur leur valeur exacte. Dans la première section de ce chapitre, j'établis ces plages de valeurs en me basant sur les données connues pour la ferrihydrite.

L'autre catégorie correspond aux conditions du milieu : le pH, la température (T) et la concentration initiale (C_i). Je considère que le nombre initial d'amas (N_n pour $n > 1$) est nul. Le système d'équations différentielles 3.45 à 3.47 inclut la variation de C en fonction du temps, mais pas celle de T et du pH, bien qu'il soit possible que ces conditions du milieu varient au cours de la précipitation. Cette question sera traitée dans la deuxième section de ce chapitre, qui discute des valeurs possibles du pH, de T et de C_i .

4.1 Paramètres physiques caractéristiques de la Fh

Le ratio β

Ce paramètre représente le ratio entre le nombre moyen de liaisons qu'une molécule à la surface de l'amas partage avec l'amas (Z) et le nombre moyen de liaisons insatisfaites (Z_o). Il a été introduit au chapitre précédent pour relier la tension de surface σ à la différence d'énergie libre de référence Δg_S^0 .

Dans le développement du modèle, j'ai supposé que les caractéristiques de la surface, comme β , ne dépendent pas de la taille de l'amas. En réalité toutefois, on s'attend à ce que β soit plus faible (que la surface soit en moyenne plus lisse) pour un amas plus grand. Le modèle ne considère pas explicitement la dépendance possible de β sur la température. Comme il a été indiqué à la section 2.3, la rugosité d'une surface à l'équilibre augmente avec la température, mais les surfaces des amas ne sont pas nécessairement à l'équilibre durant la précipitation.

La valeur de β est difficile à déterminer à partir de résultats expérimentaux. Pour une structure cristalline donnée, sachant que $Z + Z_o$ est constante et correspond au nombre de coordination moyen des molécules à l'intérieur du solide, une surface plus lisse correspond à une valeur plus élevée de β . Quelques exemples sont illustrés dans la Figure 4.1. Pour un cristal qui présente une coordination cubique simple (où $Z + Z_o = 6$), les molécules au centre d'une face lisse sont liées à cinq molécules du cristal et ont une liaison insatisfaite ($\beta = 5$), tandis qu'une molécule en position de *kink* n'est liée qu'à trois molécules du cristal ($\beta = 1$). Dans le cas d'un réseau compact (cubique à faces centrées ou hexagonal, où $Z + Z_o = 12$), une molécule au centre d'une face lisse est liée à neuf molécules du solide ($\beta = 3$).

À ce point-ci, j'estime que β se situe entre 1 et 3 pour la précipitation de la ferrihydrite. À la fin de cette section (suivant l'évaluation de Δg_S^0), j'établirai que cette plage de valeurs pour β correspond à des valeurs plausibles de la tension superficielle σ . Les résultats du chapitre 6 montreront toutefois que β doit être compris dans un intervalle beaucoup plus restreint pour obtenir des nanoparticules de taille comparable à celle de la ferrihydrite.

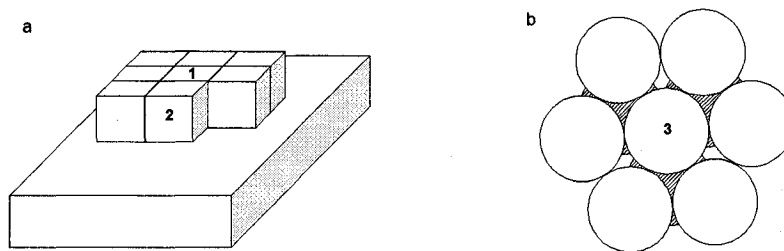


FIG. 4.1 – Diagramme montrant le nombre de liaisons avec le solide pour une molécule à la surface de l'amas. Pour un réseau cubique simple (a), une molécule au centre d'une face lisse (1) partage cinq liaisons (sur un total possible de six) avec l'amas, alors qu'une molécule en position de *kink* (2) en partage trois. Pour un réseau compact, une molécule au centre d'une face lisse (3) partage neuf liaisons sur un total possible de douze avec l'amas (six dans la couche de surface, représentées par des disques pleins, et trois dans la couche inférieure, représentés par des disques hachurés).

Volume moléculaire et libre parcours moyen

Dans mon modèle, v représente le volume par molécule dans la phase solide. Puisque la stoechiométrie exacte de la ferrihydrite n'est pas connue et qu'elle peut varier à l'intérieur d'un échantillon (voir le chapitre 1), je considère ici que v est l'inverse de la densité volumique des atomes de fer dans un échantillon de ferrihydrite (atomes Fe / volume). Cette densité volumique s'obtient en multipliant la masse volumique de la ferrihydrite et le nombre d'atomes de Fe par gramme de ferrihydrite. Cette dernière valeur est déterminée expérimentalement en chauffant une masse connue de ferrihydrite afin de la transformer complètement en hématite (voir le chapitre 1), dont la formule est connue (Fe_2O_3), puis en calculant le nombre d'atomes de Fe d'après la masse de l'hématite.

D'après les résultats de Towe et Bradley [Towe 1967], la masse volumique de la ferrihydrite est de $3,96 \text{ g/cm}^3$ et le nombre d'atomes de Fe par gramme de ferrihydrite est $6,27 \times 10^{21}$. Ces valeurs permettent de calculer $v = 4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. Plus récemment, Rancourt et Meunier ont obtenu des valeurs allant de $5,79 \times 10^{21}$ (pour la 2L-Fh) à $6,53 \times 10^{21}$ (pour la 6L-Fh) atomes de Fe par gramme de Fh. [Rancourt 2008] En utilisant ces derniers résultats et la masse volumique mesurée par Towe et Bradley, j'obtiens une plage de valeurs pour v allant de $3,87 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ (6L-Fh) à $4,36 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ (2L-Fh).

Le libre parcours moyen (λ) de ces molécules en solution est plus difficile à obtenir de façon

directe. Dans une phase compacte comme un liquide, les molécules se déplacent d'un site à un autre qui lui est directement adjacent, donc le libre parcours moyen devrait être comparable au diamètre d'une molécule. Je ferai donc l'approximation $\lambda = v^{1/3}$, qui correspond au cas idéalisé où la molécule se déplace sur un réseau à coordination cubique (six plus proches voisins).

Énergie d'activation : Δg_A^0 et Δg_D^0

L'énergie d'activation pour l'attachement d'une molécule à un amas solide (Δg_A^0 , voir Figure 3.1) apparaît dans l'expression du taux de nucléation comme dans celle du taux de croissance. Markov cite des résultats d'expériences de nucléation pour différents composés, pour lesquels l'énergie d'activation molaire se situe entre 7 kcal/mol (sulfate de barium) et 20 kcal/mol (quartz). Ceci correspond, sur une base moléculaire, à des valeurs entre 0,5 et $1,4 \times 10^{-19}$ J/molécule. [Markov 2003]

La quantité ξ , introduite au chapitre précédent, est reliée à l'importance relative de la diffusion et de l'attachement des molécules à l'amas sur le taux global de réaction :

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{162}{\pi}} \frac{v^{1/3}}{\lambda} n^{1/3} \exp\left(\frac{\Delta g_D^0 - \Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (3.30)$$

Grâce aux équations 3.1 et 3.23, il est possible d'exprimer ξ en fonction du rayon de l'amas r_n et du coefficient de diffusion D , ce dernier étant plus facilement mesurable que Δg_D^0 :

$$\xi = \sqrt[3]{216} \frac{\lambda r_n}{6D} \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g_A^0}{k_B T}\right). \quad (4.1)$$

En utilisant le rayon maximal observé pour la ferrihydrite synthétique ($r_n = 3$ nm, tiré de [Janney 2000b]), un coefficient de diffusion typique pour les solutions aqueuses ($D = 10^{-5}$ cm²/s, voir [Tyrrell 1961]), une température $T = 300$ K, la valeur minimale estimée pour Δg_A^0 (5×10^{-20} J/molécule) et la valeur choisie plus haut pour λ , j'obtiens $\xi = 0,04$. Ceci signifie, d'après l'équation 3.29, que la concentration à proximité du solide C_A sera d'au plus 4% inférieure à la concentration moyenne C . Notons que ξ est très sensible à la valeur de Δg_A^0 .

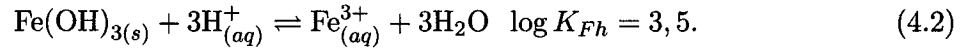
Par exemple, en augmentant Δg_A^0 à 7×10^{-20} J/molécule, ξ est réduite à 0,0003.

Ce résultat suggère que dans la plupart des cas, c'est l'attachement des molécules à la surface de l'amas qui détermine le taux de croissance global de la ferrihydrite. J'utiliserai donc l'approximation $C_A \approx C$ afin de simplifier l'équation du taux de croissance.

L'incertitude quant à la valeur l'énergie d'activation Δg_A^0 demeure importante. Toutefois, dans l'approximation $C_A \approx C$, ce paramètre n'influence que la durée de la réaction, sans avoir d'effet sur la distribution de taille des amas composant le précipité final. Ceci deviendrait clair lorsque le modèle sera représenté en unités naturelles, au chapitre suivant.

Solubilité : C_{eq} et Δg_S^0

L'ion Fe^{3+} est davantage soluble en milieu acide. La dissolution de la ferrihydrite dans une solution acide est généralement représentée par l'équation suivante :



La formule nominale $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour la ferrihydrite est encore utilisée, dans le contexte de sa dissolution aqueuse, par les manuels de chimie aquatique et même par des études récentes. Si la formule chimique de la Fh est mal définie, plusieurs modèles structurels obtiennent un ratio O : Fe près de 3 (voir par exemple la revue [Jambor 1998]).

La valeur de la constante d'équilibre pour l'équation 4.2, que je nomme K_{Fh} , a été obtenue par Majzlan et ses collaborateurs, qui ont comparé les données thermodynamiques existantes avec certaines contraintes dérivées de la stabilité relative de la ferrihydrite par rapport aux autres oxydes de fer. [Majzlan 2004] L'étude de Majzlan *et al.* possède un avantage sur les études antérieures, car elle admet une composition variable pour la ferrihydrite, soit $\text{FeOOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, où x varie entre 0 et 1. (L'équation 4.2 peut être utilisée même si x est inférieure à 1, à condition d'ajouter une fraction de molécule d'eau du côté gauche.) Les auteurs obtiennent une plage de valeurs de 3,0 à 4,0 pour $\log K_{Fh}$. Les valeurs plus grandes correspondent à la 2L-Fh,

z	Réaction	$\log K_z$
1	$\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{(aq)}^+$	-2,19
2	$\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2(aq)}^+ + 2 \text{H}_{(aq)}^+$	-5,67
3	$\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3(aq)} + 3 \text{H}_{(aq)}^+$	-12,6
4	$\text{Fe}_{(aq)}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{4(aq)}^- + 4 \text{H}_{(aq)}^+$	-21,6

TAB. 4.1 – Constantes d'équilibre entre les espèces ferriques aqueuses, d'après Langmuir

plus désordonnée, alors que les valeurs plus petites de $\log K_{Fh}$ correspondent à la 6L-Fh.

À partir de la définition de K_{Fh} dans l'équation 4.2, on peut déduire la relation suivante à l'équilibre :

$$\log[\text{Fe}^{3+}]_{eq} = \log K_{Fh} - 3\text{pH}. \quad (4.3)$$

Contrairement à la convention des chapitres précédents, les concentrations en solution [] sont représentées en moles par litre (M) plutôt qu'en molécules par m^3 afin d'utiliser les constantes d'équilibre retrouvées dans la littérature.

En plus des ions ferriques, d'autres espèces aqueuses (FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$) sont produites par la dissolution de la ferrihydrite. Le tableau 4.1, qui présente les réactions entre ces différentes espèces et le Fe^{3+} avec leurs constantes d'équilibre, est tiré du manuel de Langmuir. [Langmuir 1997]

Pour chacune des réactions de ce tableau (représentées par un index z), on a la relation suivante :

$$\log[\text{Fe}(\text{OH})_z^{(3-z)+}]_{eq} = \log[\text{Fe}^{3+}]_{eq} + \log K_z + z\text{pH}, \quad (4.4)$$

qui devient, après substitution de l'équation 4.3 :

$$\log[\text{Fe}(\text{OH})_z^{(3-z)+}]_{eq} = \log K_{Fh} + \log K_z + (z - 3)\text{pH}. \quad (4.5)$$

En variant z de 0 à 4 et en posant $\log K_0 = 0$, l'équation 4.5 exprime les concentrations des cinq espèces ferriques aqueuses en équilibre avec la ferrihydrite. La solubilité C_{eq} de la ferrihydrite

est égale à la somme des concentrations des cinq espèces :

$$C_{eq} = 1000N_A \sum_{z=0}^4 10^{\log K_{Fh} + \log K_z + (z-3)\text{pH}}. \quad (4.6)$$

Le facteur de $1000 N_A$, où N_A est le nombre d'Avogadro, permet de convertir les moles par litre en molécules par m^3 .

La Figure 4.2 présente, pour $\log K_{Fh} = 3,5$, le logarithme de la concentration à l'équilibre de chaque espèce ferrique (équation 4.5) et le logarithme de la concentration totale de fer dissous à l'équilibre ($\log C_{eq}$) en fonction du pH. Les concentrations sont exprimées en mol/L pour ce graphique. La Figure 4.2 permet aussi de déterminer sous quelle forme se retrouve le fer en solution. Par exemple, l'espèce neutre $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ est dominante pour un pH entre 7 et 9. Cette information est importante, puisque mon modèle représente la croissance des cristaux par l'ajout d'un type unique de molécules individuelles en solution (équation 3.4), une supposition plus réaliste dans les cas où le $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ forme la grande partie du fer en solution.

La valeur de Δg_S^0 est obtenue à partir d'une variante de l'équation 3.12 dérivée au chapitre précédent :

$$\Delta g_S^0 = -k_B T_{ref} \ln \left(\lambda v^{2/3} C_{eq} \right), \quad (4.7)$$

où T_{ref} correspond à la température de référence où ont été mesurées les constantes d'équilibre (d'après les sources que j'ai utilisées, $T_{ref} = 298 \text{ K}$).

La Figure 4.3 présente la variation de Δg_S^0 en fonction du pH pour différentes valeurs de $\log K_{Fh}$. Le volume moléculaire v est fixé à $4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. La plage de valeurs obtenue pour Δg_S^0 s'étend de $5,3$ à $10,6 \times 10^{-20} \text{ J}$ pour un pH variant entre 3 et 11, et de $9,4$ à $10,4 \times 10^{-20} \text{ J}$ à un pH de 7.

La Figure 4.4 présente quant à elle les valeurs de la tension superficielle σ prédites en fonction du pH pour différentes valeurs de β . En fixant $\log K_{Fh}$ à 3,5 et v à $4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, l'équation 3.34 permet de calculer σ à partir de Δg_S^0 . À un pH neutre, j'obtiens ainsi $\sigma = 0,42 \text{ J/m}^2$ ($\beta = 1$), $0,28 \text{ J/m}^2$ ($\beta = 2$) et $0,14 \text{ J/m}^2$ ($\beta = 3$).

Je n'ai pas trouvé de données pour la tension superficielle de la ferrihydrite dans la littérature. Toutefois, Mazeina et Navrotsky [Mazeina 2005] ont récemment mesuré l'enthalpie de surface de la goethite (α -FeOOH) avec un résultat de $0,6 \pm 0,1$ J/m², donc la tension superficielle de la goethite devrait être légèrement supérieure (en tenant compte d'une composante entropique). Elles citent aussi d'autres auteurs ayant obtenu une enthalpie de surface d'environ 0,8 J/m² pour l'hématite. La tension superficielle de la ferrihydrite doit être inférieure à celles de la goethite et de l'hématite, puisque c'est cette propriété qui permet à la ferrihydrite de précipiter plus rapidement et d'exister comme phase intermédiaire à partir de laquelle sont formés les oxydes de fer plus stables (tel que décrit au chapitre 1). Ce raisonnement m'indique que les valeurs de σ calculées (Figure 4.4) sont plausibles, sans toutefois m'indiquer plus précisément la valeur que pourrait prendre β .

4.2 Conditions du milieu

J'ai présenté brièvement dans l'introduction les deux méthodes proposées par Schwertmann et Cornell (SC) pour produire des échantillons synthétiques de ferrihydrite. [Schwertmann 2000]

Pour obtenir un échantillon de 2L-Fh, SC dissolvent 40 g de nitrate de fer hydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) dans 500 mL d'eau à bas pH et à température de la pièce, puis ajoutent 330 mL d'une solution de KOH, de façon à ramener le pH près de 7. Ils recommandent de bien agiter la solution et d'ajouter les derniers 20 mL de NaOH lentement afin de maintenir le pH neutre.

Dans le cas idéal où le pH est maintenu fixe durant toute la précipitation, je peux simuler ce scénario dans le contexte de mon modèle, avec les conditions suivantes : $\text{pH} = 7$, $T = 298$ K et $C_i = 0,12$ M (40 g de nitrate de fer hydraté dans 830 mL d'eau). En réalité, la précipitation commence probablement dès que le pH est augmenté par l'ajout de NaOH.

Pour obtenir un échantillon de 6L-Fh, SC dissolvent 20 g de nitrate de fer hydraté dans 2 L d'eau à bas pH ($C_i = 4,95 \times 10^{-2}$ M) et chauffée à 348 K. Ici, le pH augmente graduellement pendant la réaction de précipitation, qui dure de 10 à 12 minutes à cette température. Afin de simuler ce scénario, il serait nécessaire de modifier mon modèle pour éliminer la supposition

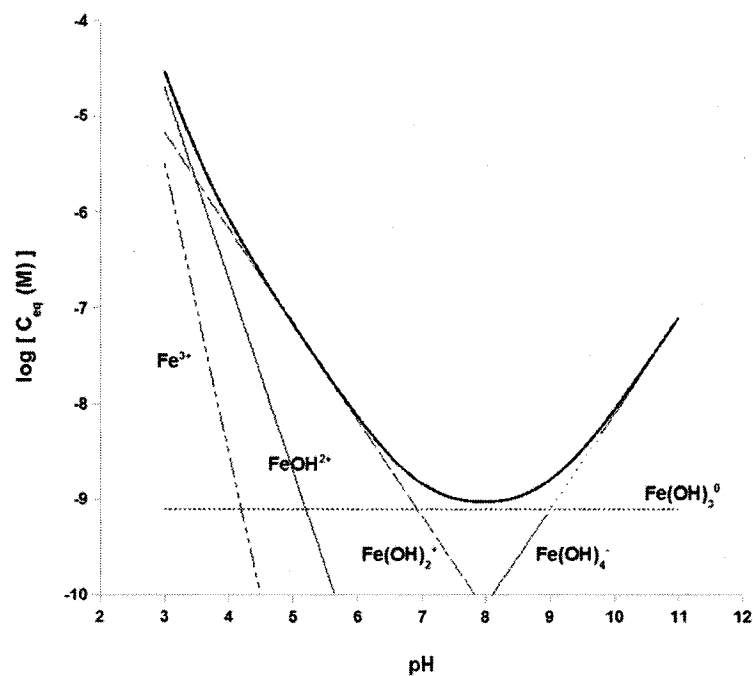


FIG. 4.2 – Solubilité de la ferrihydrite en fonction du pH, pour $\log K_{Fh} = 3,5$. Les cinq droites représentent les concentrations des différentes espèces ferriques aqueuses à l'équilibre.

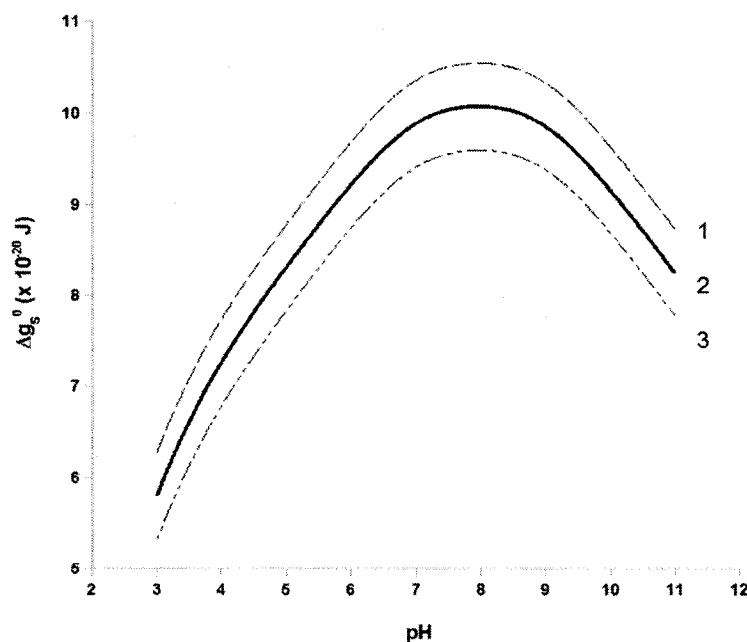


FIG. 4.3 – Différence d'énergie libre lors du détachement d'une molécule du solide en fonction du pH ($v = 4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$). Les trois courbes correspondent à $\log K_{Fh} = 3,0$ (1), $\log K_{Fh} = 3,5$ (2) et $\log K_{Fh} = 4,0$ (3).

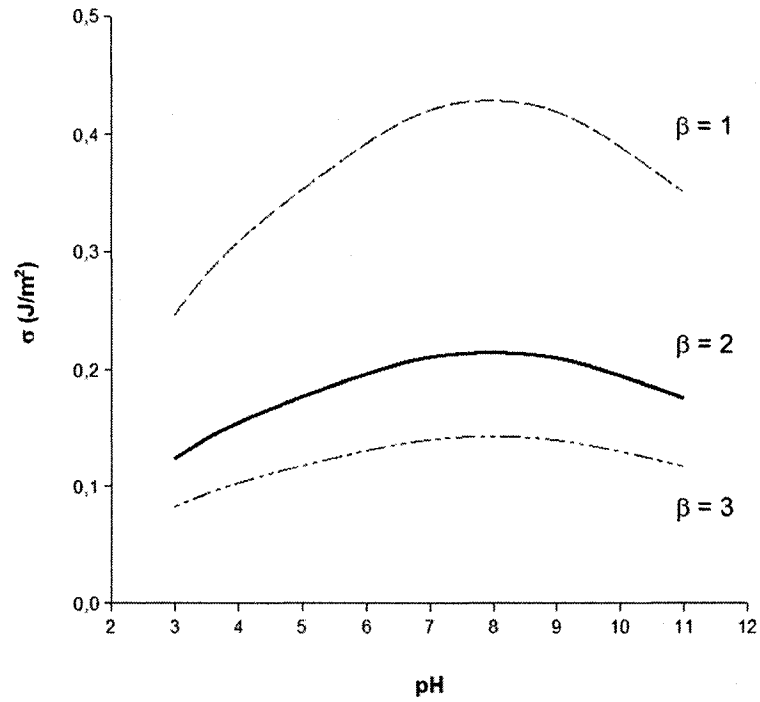


FIG. 4.4 – Tension superficielle de la ferrihydrite calculée en fonction du pH pour β variant entre 1 et 3 ($v = 4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, $\log K_{Fh} = 3,5$).

d'un pH fixe.

Les simulations de précipitation à pH fixe que j'effectue ici s'appliquent donc principalement au premier scénario de synthèse de SC. Elles peuvent aussi constituer une bonne approximation de certaines situations naturelles, où l'oxydation rapide de Fe^{2+} produit des ions ferriques à une très grande concentration initiale. C'est le cas notamment du fer expulsé des cheminées hydrothermales, tel que mentionné dans l'introduction.

Chapitre 5

Résolution numérique du modèle

Ce chapitre décrit l'implémentation numérique du modèle développé au chapitre 3. Avant d'expliquer en détail le programme informatique utilisé à cette fin, j'introduis des unités naturelles qui permettent de simplifier les équations du modèle.

5.1 Modèle de nucléation-croissance en unités naturelles

Pour simplifier la résolution numérique du système d'équations différentielles 3.45 à 3.47, je définis des unités naturelles du système pour la longueur (L'), le temps (t') et l'énergie (E') :

$$L' = [\lambda v^{2/3}]^{1/3} ; \quad t' = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta g_A^0}{k_B T}\right) ; \quad E' = k_B T. \quad (5.1)$$

Les équations 3.45 à 3.47 restent les mêmes après conversion des unités, mais les équations pour ω_n^+ (3.7), ω_n^- (3.8), n^* (3.39) et J_0 (3.42) sont considérablement simplifiées :

$$\omega_n^+ = \sqrt[3]{36\pi} n^{2/3} C; \quad (5.2)$$

$$\omega_n^- = \sqrt[3]{36\pi} n^{2/3} \exp(-\Delta g_S^{0'}) ; \quad (5.3)$$

$$n^* = \frac{4\pi(\Delta g_S^{0'})^3}{3\beta^3 [\ln C + \Delta g_S^{0'}]^3}; \quad (5.4)$$

$$J_0 = \frac{2}{\sqrt{2\beta}} \sqrt{\Delta g_S^{0'}} C^2 \exp \left(\frac{-2\pi(\Delta g_S^{0'})^3}{3\beta^3 [\ln C + \Delta g_S^{0'}]^2} \right). \quad (5.5)$$

L'approximation $C_A \approx C$ pour la ferrihydrite a déjà été justifiée au chapitre précédent. Le paramètre $\Delta g_S^{0'}$ correspond à la conversion de Δg_S^0 en unités réduites ($\Delta g_S^0 = \Delta g_S^{0'} E'$).

Dans la forme réduite du modèle de nucléation-croissance, toutes les solutions ne dépendent que de la concentration initiale de soluté et de deux paramètres physiques constants, $\Delta g_S^{0'}$ et β . Bien sûr, la valeur de $\Delta g_S^{0'}$ dépend de la température (via E'), ainsi que de λ , de v et du pH à travers les équations 4.6 et 4.7.

Quant à la barrière d'énergie libre d'attachement à l'amas (Δg_A^0), elle n'intervient qu'au moment d'établir l'unité naturelle de temps, comme il avait été annoncé précédemment.

5.2 Description du programme et de l'algorithme utilisé

L'annexe A reproduit le code source du programme que j'utiliserai pour résoudre numériquement le système d'équations différentielles 3.45 à 3.47. Ce programme Fortran est basé sur l'algorithme du livre *Numerical Recipes* pour la méthode de Runge-Kutta à pas adaptatif. [Press 1996] Les modules `nrtype`, `nrutil` et `nr`, ainsi que les sous-programmes `rkck` et `rkqs` sont tirés directement de *Numerical Recipes*, alors que le sous-programme `odeint` a été légèrement modifié pour correspondre aux besoins particuliers de ce programme.

L'utilisation d'un algorithme à pas adaptatif est particulièrement importante ici. Puisque la nucléation et la croissance ralentissent au cours de la réaction, en réponse à une baisse de concentration du soluté, le pas temporel doit augmenter, afin d'éviter que le programme ne perde beaucoup de temps dans une région d'intégration où les variables varient lentement.

Variables d'entrée

Le module `modnucl` définit les paramètres du programme. Le pH, la température, la concentration initiale (C_i), la concentration finale (C_f) ainsi que les paramètres caractéristiques de la ferrihydrite (β , v , λ , Δg_A^0 et $\log K_{Fh}$) sont lus à partir d'un fichier d'initialisation, tandis que les constantes physiques universelles (k_B , N_A et h) et les constantes d'équilibre entre les espèces ferriques aqueuses (Tableau 4.1) sont entrées directement dans le code source.

Le programme termine la résolution du système lorsque la concentration est en deça de C_f . Puisque le taux de croissance des amas est proportionnel à C , la précipitation ralentit lorsque la concentration de soluté devient de plus en plus petite. Il faut donc indiquer au programme une valeur de C_f telle que la plus grande partie de la précipitation est terminée, en considérant l'échelle de temps d'un problème donné.

Quelques autres paramètres doivent être spécifiés afin d'exécuter le programme : N_{max} représente la taille du plus grand amas considéré et fixe le nombre maximal d'équations du système ; N_{bin} est le nombre de plages (*bins*) utilisées pour la distribution des amas selon leur rayon (voir la sous-section sur les variables de sortie) ; ω_d est le taux de redissolution des amas sous-critiques (voir la sous-section sur l'exécution du programme) ; ϵ est l'incertitude maximale tolérée par le programme, dont le rôle est expliqué ci-dessous.

La méthode Runge-Kutta proposée par *Numerical Methods* calcule à la fois la valeur des variables après un pas d'intégration et leur incertitude. Je fixe $\epsilon = 0,1\%$, ce qui signifie que le pas d'intégration sera rejeté et répété avec une valeur de pas plus petite, dans le cas où l'incertitude sur une des variables dépasse $0,1\%$ de sa valeur. J'utilise aussi ϵ pour tronquer les distributions de taille des amas lorsque l'abondance des amas d'une certaine taille tombe en-deçà de $0,1\%$ du maximum de la distribution.

Exécution du programme

Une fois les paramètres initialisés, le système d'équations différentielles 3.45 et 3.47 est résolu par le sous-programme `odeint`. Les variables de ce système sont les concentrations d'amas de

n molécules, N_n , avec $N_1 \equiv C$. À la première itération, seuls des noyaux critiques ($n = n^* + 1$) sont formés, puis la taille maximale présente en solution augmente à chaque pas temporel. Par souci d'efficacité, j'ai donc modifié `odeint` pour que la taille maximale considérée augmente aussi avec le temps, jusqu'au maximum de N_{max} . La concentration de soluté C , le nombre d'amas total (somme des N_n) et le rayon moyen des amas ($\langle r \rangle$) sont aussi enregistrés à certains intervalles de temps durant l'exécution de `odeint`.

Le sous-programme `derivs` évalue le côté droit du système d'équations différentielles à chaque pas. Comme j'ai expliqué à la fin du chapitre 3, certains amas deviennent sous-critiques lorsque n^* augmente, suivant une diminution de la concentration de soluté. Puisque mon modèle ne considère pas la dépendance du taux de croissance sur le rayon des amas, il ne s'applique pas aux amas sous-critiques. Il est donc nécessaire d'introduire une équation *ad hoc* pour les redissoudre. Je choisis de les redissoudre à un taux exponentiel, en ajoutant l'équation suivante au système :

$$\frac{dN_n}{dt} = -\omega_d N_n \text{ (si } 1 < n < n^*) \quad (5.6)$$

et en ajoutant un terme correspondant pour la variation de C :

$$\frac{dC}{dt} = \dots + \sum_{n=2}^{n^*-1} n\omega_d N_n. \quad (5.7)$$

Bien qu'il chevauche quelque peu l'étape de croissance, le mûrissement devient un phénomène dominant sur des grandes échelles de temps, après la fin de toute croissance significative. [Dunning 1973] La ferrihydrite est un minéral métastable qui, comme il a été mentionné dans l'introduction, se convertit avec le temps en oxydes de fer plus stables comme l'hématite. Pour cette raison, les simulations de précipitation que j'effectuerai se limiteront aux étapes de nucléation et de croissance. Je m'attends donc à ce que cette redissolution des amas sous-critiques n'influence que très peu la distribution finale.

Je choisis d'abord $\omega_d = 0,01$ (en unités naturelles), ce qui correspond à une constante de temps de $100 t'$ pour cette décroissance exponentielle du nombre d'amas sous-critiques. Je montrerai au chapitre suivant qu'une variation d'un ordre de magnitude de ω_d n'a aucun impact significatif

sur les résultats finaux.

Variables de sortie

Le sous-programme `stats` convertit les N_n en une distribution statistique ($1/N \, dN/dn$) en normalisant leur somme à 1, calcule la moyenne $\langle n \rangle$ et l'écart-type σ_n de cette distribution, puis calcule une distribution normalisée N_{norm} de la façon suivante : l'axe des x (le nombre de molécules dans l'amas) est divisé par $\langle n \rangle$ et l'axe des y (la proportion d'amas ayant n molécules) est normalisé par son maximum sur la courbe.

Les distributions de taille sont plus souvent exprimées en fonction du rayon r que du nombre de molécules dans l'amas. Le même sous-programme converti N_n en une distribution statistique radiale $1/N \, dN/dr$, c'est-à-dire que la valeur de $1/N \, dN/dr$, multipliée par dr , représente la proportion d'amas ayant un rayon entre r et $r + dr$. Ceci est fait en regroupant les N_n en un nombre de plages (*bins*) d'une certaine largeur Δr constante. Le nombre de plages est déterminé par le paramètre N_{bin} du programme. Plus il est élevé, plus Δr est petit et plus cette distribution radiale « discrétisée » s'approche de la distribution continue réelle.

Une fois la distribution radiale obtenue, le programme calcule le rayon moyen $\langle r \rangle$ des amas et l'écart-type σ_r , en plus du point d'inflexion r_{infl} , défini comme le rayon où la pente de la distribution radiale est maximale, à droite de son maximum. Comme pour les N_n , une distribution normalisée est obtenue en divisant l'axe des x par $\langle r \rangle$ et l'axe des y par le maximum de la distribution radiale. Le choix de cette normalisation sera justifié par les résultats du chapitre suivant, desquels se dégagera une forme quasi-universelle de la distribution normalisée obtenue pour différentes plages des paramètres du modèle. De même, les grandeurs statistiques $\langle r \rangle$, σ_r et r_{infl} ont été choisis parce qu'ils conservent une certaine relation entre eux lors d'une variation des paramètres du modèle.

Le chapitre suivant présentera et discutera donc des résultats obtenus par le programme, en fonction des plages de paramètres choisies pour la ferrihydrite.

Chapitre 6

Résultats des simulations et discussion

Dans ce chapitre, j'utilise le programme développé au chapitre précédent pour simuler les distributions de taille obtenues pour la précipitation de nanoparticules, d'après mon modèle. Je suivrai d'abord la réaction de précipitation dans le temps pour une série de paramètres physiques, puis je ferai une exploration de l'espace des paramètres (C_i' , $\Delta g_S^{0'}$ et β) en unités naturelles pour dégager certaines propriétés communes à toutes les distributions finales. Je considérerai ensuite les autres paramètres (v , T et le pH) qui affectent indirectement les résultats via leur effet sur C_i' et $\Delta g_S^{0'}$. La dernière section du chapitre servira à la discussion des résultats obtenus, en comparaison avec des distributions de taille expérimentales disponibles pour la ferrihydrite.

6.1 Évolution temporelle de la distribution

Dans cette section, je fixe les paramètres suivants : $C_i' = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$. La valeur de C_i' choisie correspond à $C_i = 4,15 \times 10^{-2}$ M si $v = 4,03 \times 10^{-29}$ m³. La valeur de $\Delta g_S^{0'} = 25$ choisie correspond à $\Delta g_S^0 = 1,03 \times 10^{-19}$ J si $T = 298$ K. Il est intéressant que noter que si cette solution est extrêmement sursaturée (dans ces conditions, C_{eq} est égale à $1,39 \times 10^{-11}$ en

unités naturelles), C_i reste inférieure aux concentrations initiales expérimentales proposées par Schwertmann et Cornell. [Schwertmann 2000]

La valeur de β choisie semble arbitraire, mais comme je montrerai plus tard, il s'agit de la valeur maximale que je peux donner à ce paramètre (une valeur plus grande résulterait en un noyau critique n^* de moins de deux molécules et le taux de nucléation n'aurait alors aucun sens).

Afin de déterminer une valeur de C_f qui correspond le mieux possible à la fin de toute précipitation perceptible, je compare les distributions radiales obtenues pour différentes C_f . La Figure 6.1 représente donc l'évolution temporelle de la distribution du rayon des amas précipités pour une même série de paramètres physiques. Ici, C_f sera toujours représentée en unités naturelles.

La distribution varie très peu entre $C_f = 10^{-5}$ et $C_f = 10^{-7}$ (le rayon moyen augmente de 0,6%), ce qui signifie que toute valeur inférieure à 10^{-5} (où 1% de C_i) serait acceptable comme concentration finale. Il est aussi intéressant de constater qu'après $C_f = 10^{-4}$, la forme de la distribution semble effectuer une simple translation vers la droite. Cette observation est appuyée par la Figure 6.2, qui représente l'évolution temporelle du rayon moyen et de l'écart-type pour les mêmes paramètres du programme. À un certain moment, l'écart-type se stabilise tandis que le rayon moyen augmente, ce qui correspond à la translation de la distribution observée dans la Figure 6.1.

Je peux démontrer que cette translation de la distribution correspond à la phase de la précipitation où la nucléation de nouveaux amas devient négligeable. Dans ce cas, le seul phénomène important est la croissance des amas existants. En supposant que $C \gg C_{eq}$ (ce qui est le cas ici), le taux de croissance du rayon d'un amas (équation 3.16), une fois exprimé en unités naturelles, est simplement égal à la concentration :

$$\frac{dr}{dt} = C. \quad (6.1)$$

En l'absence de nucléation, le rayon moyen devrait aussi croître avec un taux égal à C .

La Figure 6.3 donne la relation entre le taux de croissance du rayon moyen ($d \langle r \rangle / dt$) et

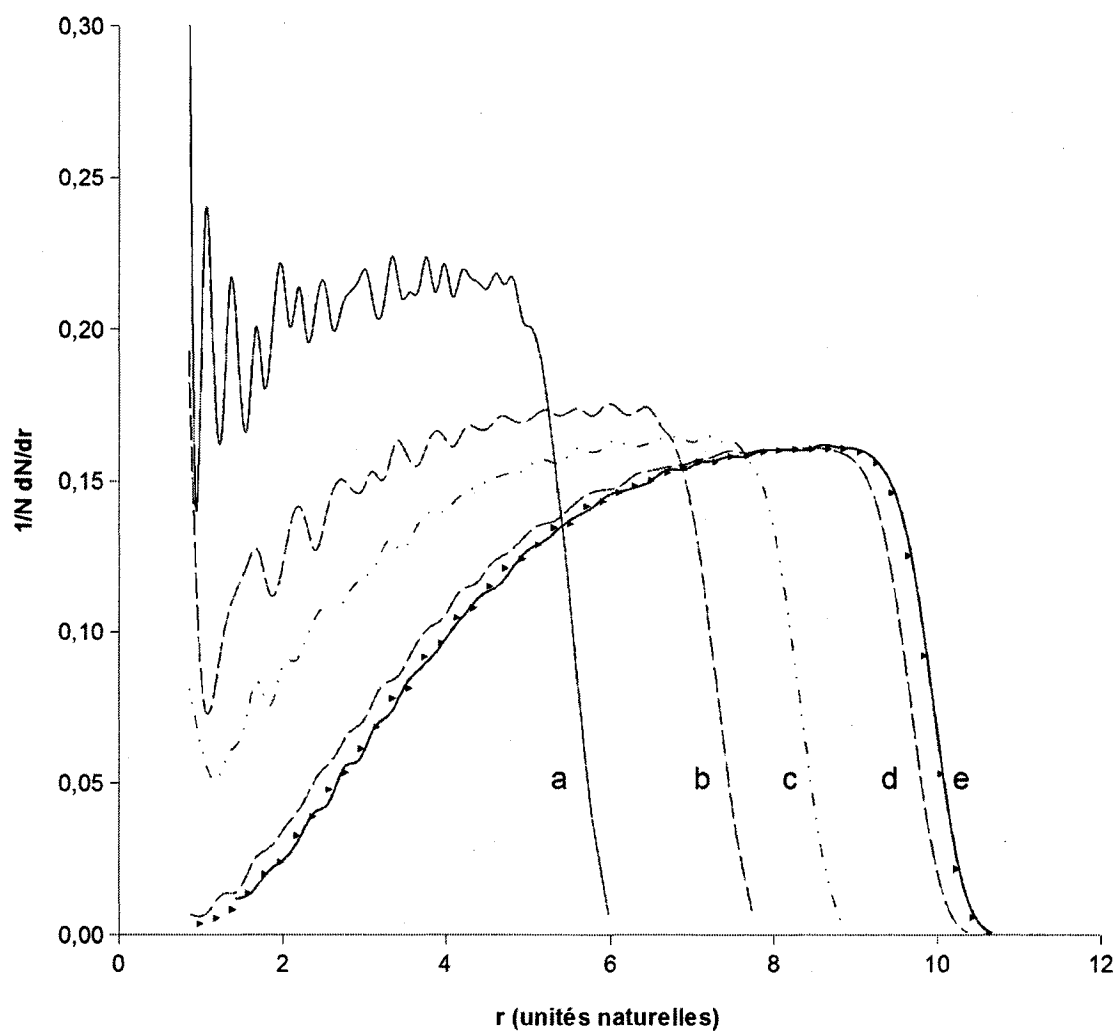


FIG. 6.1 – Distribution radiale des amas pour $C_i' = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$, à différentes valeurs de C_f : a) 9×10^{-4} , b) 7×10^{-4} , c) 5×10^{-4} , d) 10^{-4} , e) 10^{-5} (points) et 10^{-7} (ligne continue).

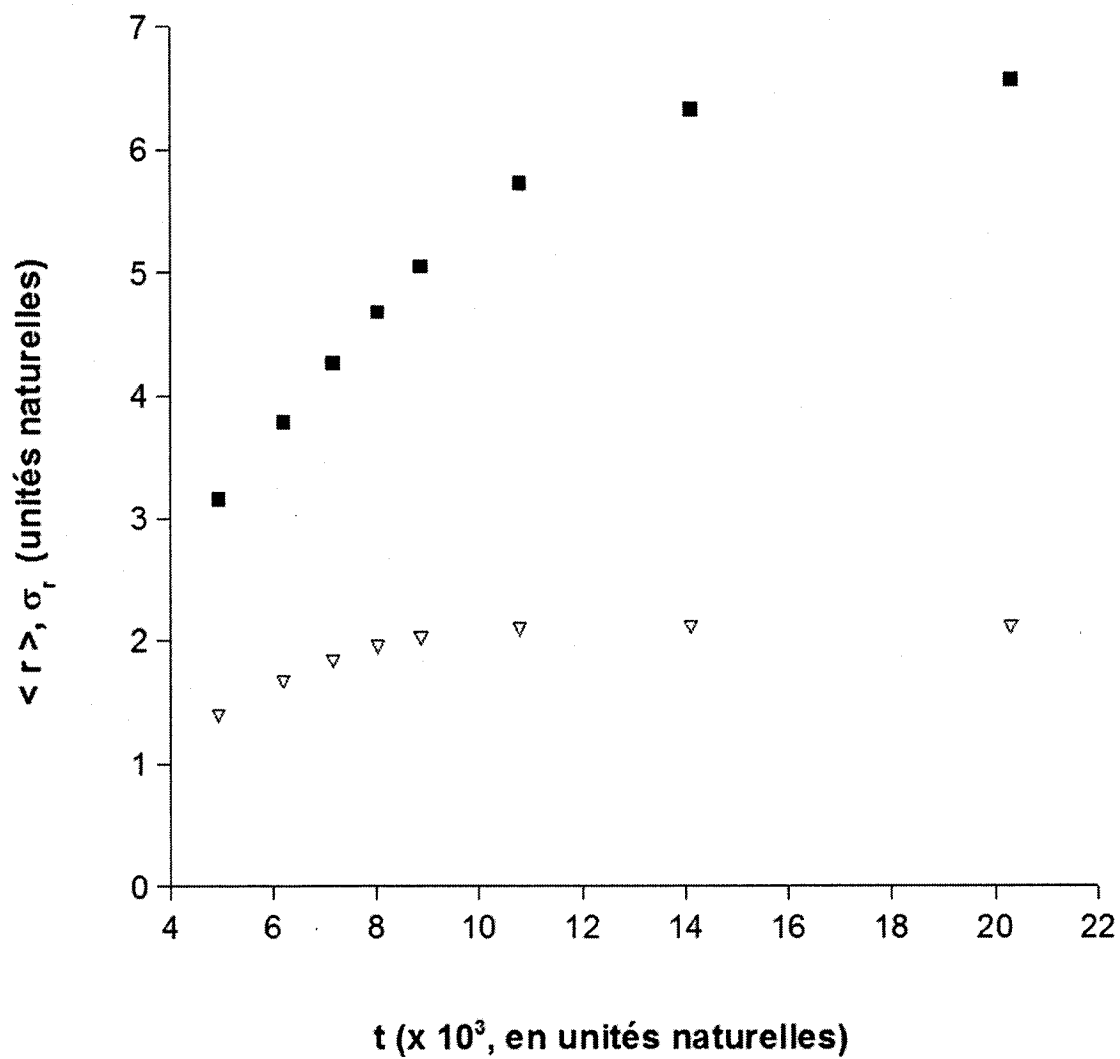


FIG. 6.2 – Rayon moyen ($\langle r \rangle$) et écart-type (σ_r) de la distribution radiale des amas en fonction du temps pour $C_i' = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$.

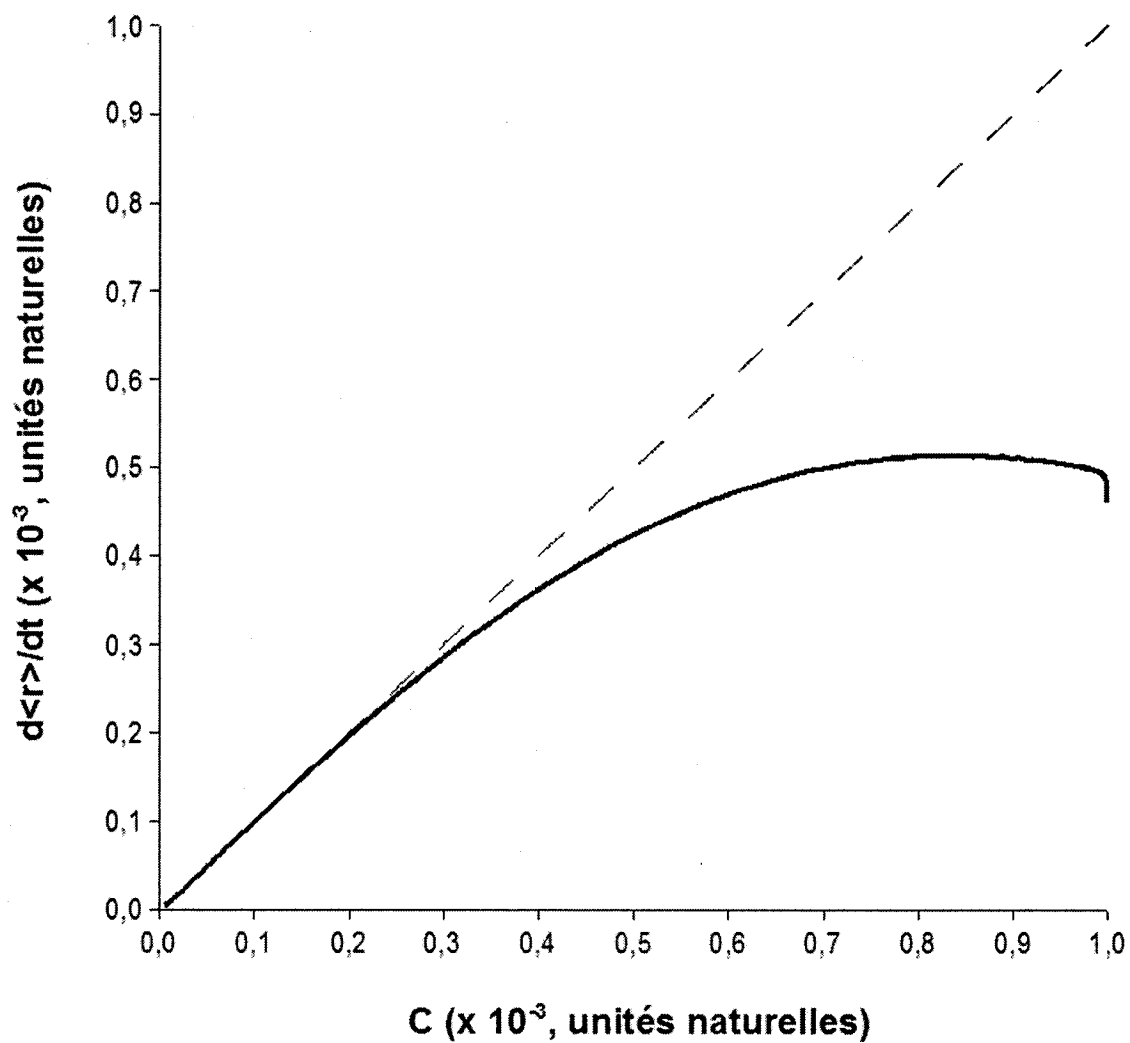


FIG. 6.3 – Taux de croissance du rayon moyen ($d \langle r \rangle / dt$) en fonction de la concentration de soluté pour $C_i' = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$. La ligne pointillée représente la droite $d \langle r \rangle / dt = C$.

la concentration pour les mêmes paramètres que les graphiques précédents. J'ai inclus la droite correspondant à l'équation 6.1 pour faciliter l'analyse. Il est clair qu'au début de la précipitation (pour les concentrations plus élevées de la Figure 6.3), le taux de croissance du rayon moyen est inférieur à C , ce qui signifie qu'une partie du soluté est utilisé pour la nucléation de nouveaux amas, plutôt que la croissance des amas existants. Ce graphique me permet de préciser le point où la nucléation devient négligeable. En effet, j'obtiens une bonne concordance avec le régime de croissance « pur » (équation 6.1) pour des concentrations inférieures à 20% de la concentration initiale.

Les points les plus à droite de la Figure 6.2 correspondent à $C_f = 10^{-5}$. À cette concentration finale, le rayon moyen (6,57 en unités naturelles) correspond à 2,25 nm si $v = 4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. Le temps écoulé ($2,03 \times 10^4$ en unités naturelles) dépend fortement de la valeur de Δg_A^0 , passant de 0,62 ms si $\Delta g_A^0 = 5 \times 10^{-20} \text{ J}$ à plus de 23 jours si $\Delta g_A^0 = 1,4 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Il serait utile à ce point-ci de discuter de l'influence des paramètres qui ne sont pas caractéristiques de la situation physique mais qui sont nécessaire à la résolution numérique du problème (N_{bin} , N_{max} , ω_d et ϵ).

Les oscillations apparaissant aux faibles valeurs de r sur certaines distributions de la Figure 6.1 sont dûs à la méthode de calcul de la distribution radiale. La distribution N_n est divisée en N_{bin} plages (ici, $N_{bin} = 50$) de largeur Δr égale. Le nombre de points de N_n dans chaque plage devrait suivre une relation approximative $(\Delta n)^3 \propto (\Delta r)^3$, mais ceci devient moins valable pour de plus petits amas. Par exemple, pour $C_f = 9 \times 10^{-4}$, la séquence des premiers Δn est : 2, 1, 2, 2, 2, 4, 3, 4, 5. Les oscillations apparaissent parce que N_{bin} est trop grand (la résolution de la distribution radiale est trop fine) pour le nombre de points N_n disponibles.

Ceci signifie que les valeurs de N_{bin} utilisables sont limitées par une borne supérieure ; en pratique, $N_{bin} = 50$ sera suffisant pour les distributions à venir. Quant à N_{max} , il doit être supérieur au nombre de molécules du plus grand amas présent en nombre significatif (i.e. dont l'abondance relative au maximum de la distribution dépasse ϵ). Pour toutes les simulations, j'utilise $\omega_d = 10^{-2}$ et $\epsilon = 10^{-3}$, deux valeurs choisies arbitrairement. Comme le montrent les Figures 6.4 et 6.5, les distributions radiales changent très peu lorsque ces deux quantités

varient d'un ordre de magnitude : les variations relatives du rayon moyen observées sur ces deux figures sont inférieures à 0,1%. Je conclus des résultats pour ω_d que la redissolution d'amas sous-critiques contribue peu à la croissance, puisque sa vitesse n'a presque aucune influence sur la distribution finale.

Je conclus cette section en vérifiant l'approximation d'un régime stationnaire pour la nucléation. Le temps de relaxation vers le régime stationnaire est donné par l'équation 3.44, qui peut être ré-écrite en unités naturelles comme suit :

$$\tau' = \frac{8\Delta g_S^{0'}}{\pi^2 C \beta [\ln(C) + \Delta g_S^{0'}]^2}. \quad (6.2)$$

Avec $C_i' = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$, j'obtiens un temps de relaxation $\tau' = 29,5$. À titre de comparaison, la durée de la précipitation ($C_f = 10^{-5}$) était de $2,03 \times 10^4$ avec les mêmes paramètres. L'approximation de l'état stationnaire semble donc justifiée par ces résultats. Il faut toutefois interpréter ce temps de relaxation avec prudence. L'état stationnaire est défini par des concentrations constantes pour les amas sous-critiques ($2 < n < n^*$). Toutefois, avec les paramètres choisis ici, le noyau critique est au départ formé de deux molécules seulement, ce qui élimine l'existence même d'amas sous-critiques.

Si l'idée de temps de relaxation n'est pas pertinente pour des petits noyaux critiques, c'est surtout que ces situations (où n^* est composé de moins de 10 molécules, environ) correspondent difficilement aux suppositions faites dans la théorie de la nucléation classique, comme il a été mentionné au chapitre 2. Ces suppositions associées à la théorie classique constituent un point faible de mon modèle, dont je discuterai dans la conclusion de cette thèse.

6.2 Espace des paramètres en unités naturelles

Dans la représentation en unités naturelles, trois paramètres physiques déterminent la distribution finale du rayon des amas : C_i' , $\Delta g_S^{0'}$ et β . Au chapitre 4, j'ai défini des plages de valeurs réalistes pour les différents paramètres physique du modèle, appliqués à la ferrihydrite. Il suffit

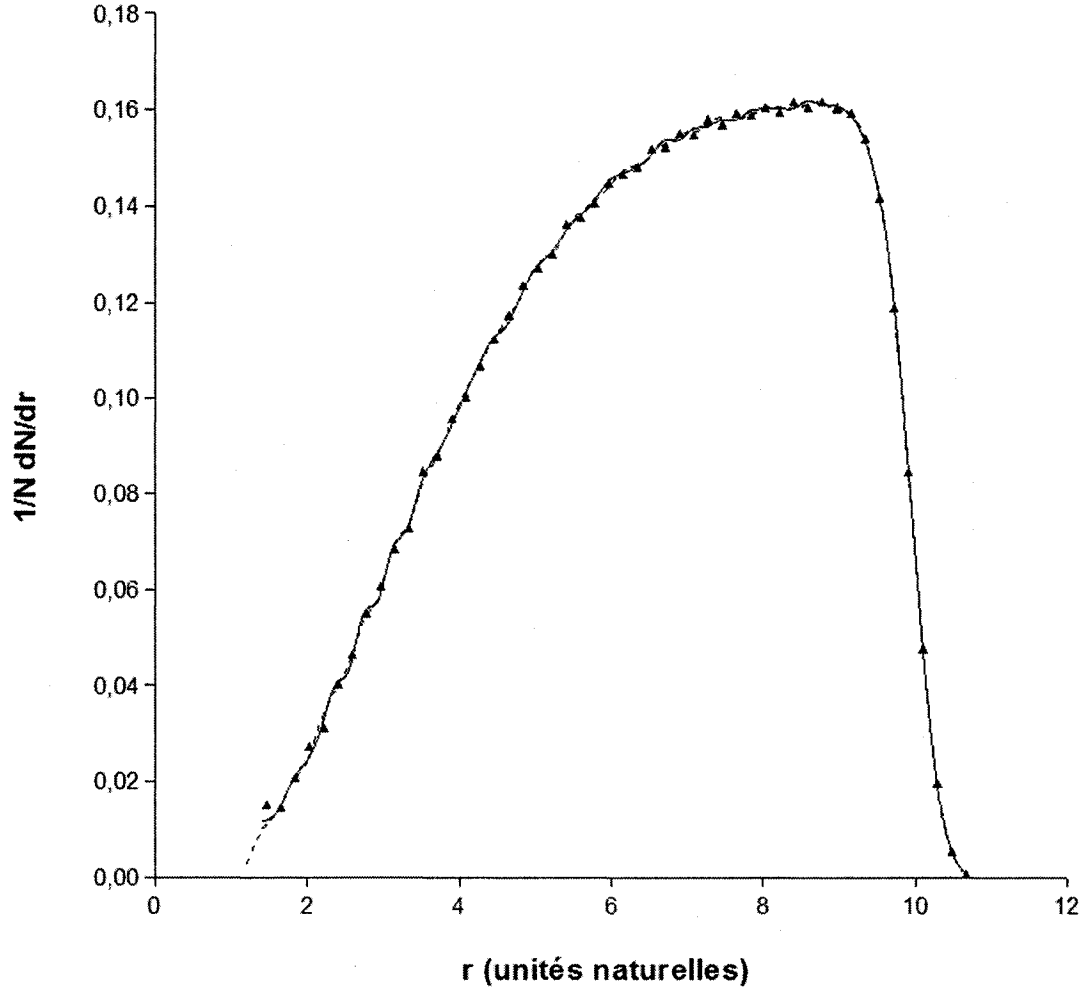


FIG. 6.4 – Distribution radiale des amas pour différentes valeurs de ω_d : 10^{-1} (triangles), 10^{-2} (ligne continue) et 10^{-3} (ligne pointillée) ($C'_i = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

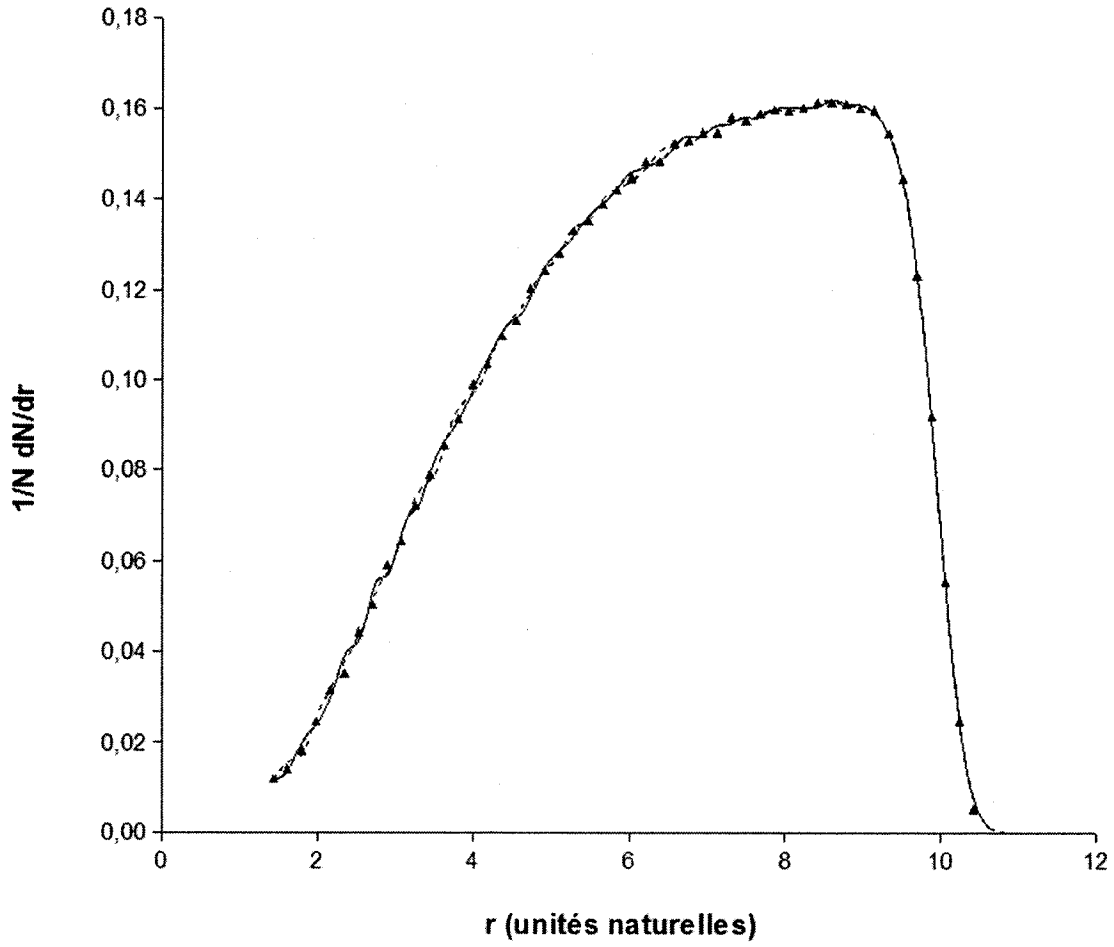


FIG. 6.5 – Distribution radiale des amas pour différentes valeurs de ϵ : 10^{-2} (triangles), 10^{-3} (ligne continue) et 10^{-4} (ligne pointillée) ($C_i' = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

donc ici de déterminer les plages de valeurs correspondantes en unités naturelles.

Je suppose d'abord que $v = 4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ et $T = 298 \text{ K}$ (l'effet d'une variation de v et de T sur les distributions finales des amas sera l'objet de la section suivante de ce chapitre), ce qui définit une échelle de longueur et d'énergie. D'après cette échelle, la concentration initiale la plus élevée suggérée par Schwertmann et Cornell dans leur méthode de synthèse de la 2L-Fh, soit $C_i = 0,12 \text{ M}$ (voir chapitre 4), correspond à $C_i' = 2,9 \times 10^{-3}$. De même, la plage de valeurs de $5,3$ à $10,6 \times 10^{-20} \text{ J}$ établie au chapitre 4 pour un pH variant entre 3 et 11 correspond à des valeurs de $\Delta g_s^{0'}$ entre 13 et 26. Le paramètre β , sans unités, devrait se situer entre 1 et 3, comme il a été expliqué précédemment.

Bien que je tenterai d'explorer le plus possible cet espace de paramètres, certaines restrictions doivent être apportées. Par exemple, la taille du noyau critique n^* doit être d'au moins 2 molécules pour que le concept de nucléation ait un sens. De plus, puisque le temps de résolution du système augmente rapidement avec la taille des amas et puisque les nanoparticules de ferrihydrite dépassent rarement un diamètre de 6 nm, je ne considérerai pas des combinaisons de paramètres qui résultent en un rayon moyen des amas dépassant 5 nm (donc un diamètre moyen dépassant 10 nm).

Variation de C_i'

La Figure 6.6 montre l'effet d'une variation de la concentration initiale sur la distribution radiale des amas précipités. Le rayon moyen diminue à mesure que la concentration initiale augmente, comme le montre plus clairement la Figure 6.7. Plus la concentration initiale est grande, plus on s'attend à la nucléation rapide d'un grand nombre d'amas au début de la réaction, ce qui laisse peu de soluté pour la croissance. Autrement dit, le taux de nucléation (qui varie exponentiellement avec C_i') est plus sensible à une variation de la concentration initiale que le taux de croissance (qui varie linéairement).

Les valeurs que j'obtiens pour $\langle r \rangle$ (de 5,2 à 11,4 en unités naturelles) correspondent à un intervalle de 1,8 à 3,9 nm (en supposant $v = 4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$). Je note au passage que pour toutes les valeurs de C_i' utilisées ici (entre 2×10^{-4} et $2,5 \times 10^{-3}$), la valeur initiale de n^*

correspond à deux molécules.

À la Figure 6.8, j'effectue une régression linéaire sur le graphique du logarithme de $\langle r \rangle$ en fonction du logarithme de C_i' . Cette régression linéaire, comme celles apparaissant plus loin, a été réalisée avec le logiciel OpenOffice utilisant la méthode des moindres carrés. J'ai reproduit sur les graphiques l'équation et le coefficient de corrélation (R^2) résultants.

La pente obtenue, soit $-0,31 \pm 0,01$, m'indique que $\langle r \rangle \propto C_i'^{-1/3}$ (approximativement). De plus, il ne s'agit que d'une tendance localisée, puisque la Figure 6.8 présente clairement une courbure.

Je n'ai pas été en mesure d'établir une explication théorique justifiant une certaine relation entre C_i et $\langle r \rangle$. Néanmoins, la conservation de la quantité de matière me permet de relier C_i' au troisième moment de la distribution radiale des amas, dans la limite où la quantité de soluté initiale est entièrement précipitée ($C_i \gg C_f$), qui constitue une bonne approximation ici :

$$C_i' = \frac{4\pi}{3} \int r^3 \frac{1}{N} \frac{dN}{dr} dr, \quad (6.3)$$

où toutes les grandeurs sont exprimées en unités naturelles.

La forme semblable des distributions de la Figure 6.6 est plus évidente lorsque les distributions sont normalisées par leur maximum en y et leur rayon moyen en x , ce qui est fait à la Figure 6.9. Ces distributions normalisées se superposent en bonne partie : le côté droit de la distribution a une pente plus forte pour les concentrations initiales plus faibles, mais toutes les courbes semblent se rejoindre en un point qui pourrait correspondre au rayon d'inflexion (r_{infl}) défini précédemment.

Afin de vérifier ces caractéristiques communes des distributions, je fais le graphique de σ_r et r_{infl} en fonction de $\langle r \rangle$, pour différentes concentrations initiales (Figure 6.10). En effectuant une régression linéaire, j'obtiens une pente de $0,331 \pm 0,002$ pour σ_r et de $1,52 \pm 0,01$ pour r_{infl} .

Ces derniers résultats permettent d'expliquer un autre aspect des distributions normalisées de la Figure 6.9. La « queue » de ces distributions est plus longue à gauche de leur moyenne, ce

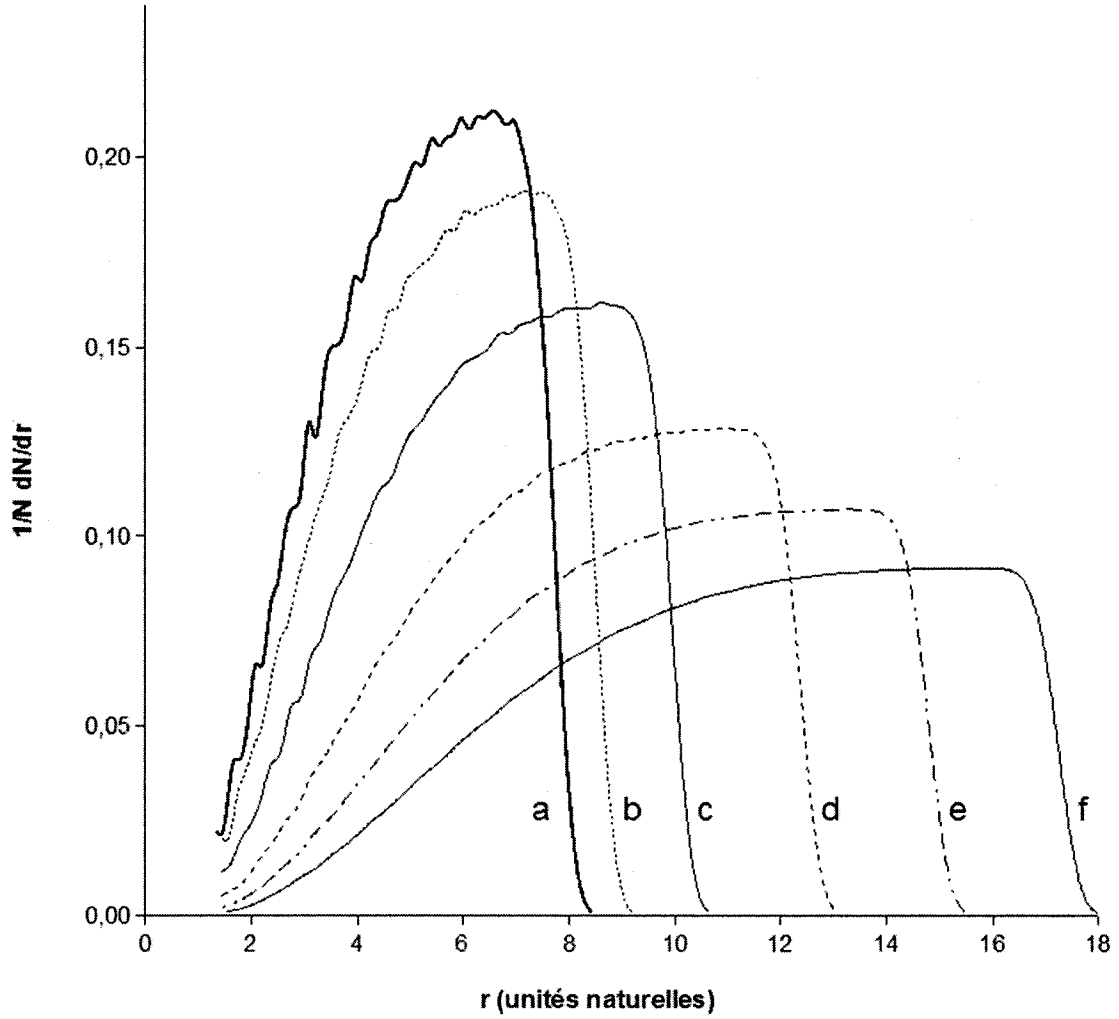


FIG. 6.6 – Distribution radiale des amas pour différentes valeurs de C_i' : a) $2,5 \times 10^{-3}$, b) $1,75 \times 10^{-3}$, c) 1×10^{-3} , d) 5×10^{-4} , e) 3×10^{-4} , f) 2×10^{-4} ($\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

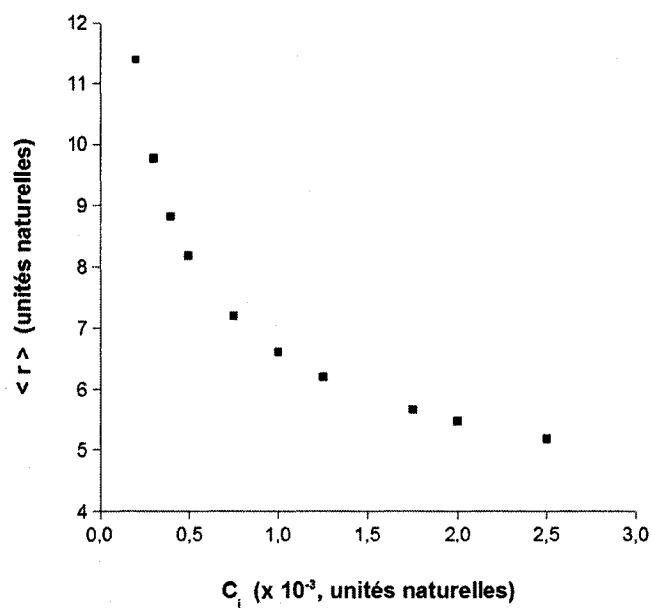


FIG. 6.7 – Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de C_i' ($\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

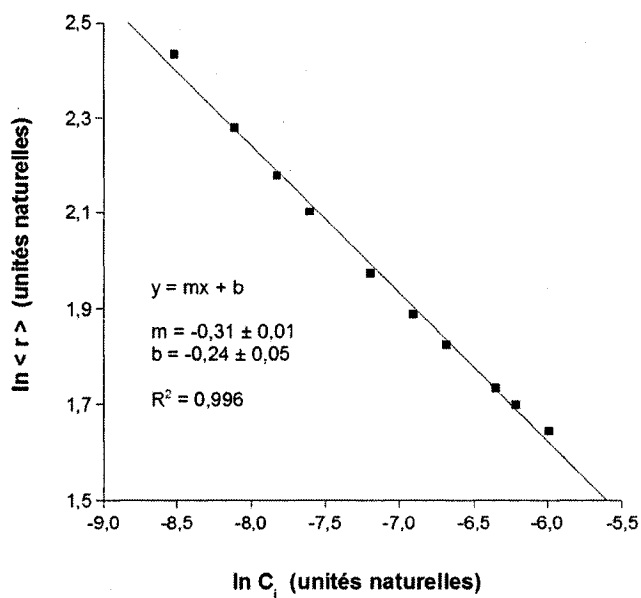


FIG. 6.8 – Logarithme du rayon moyen en fonction du logarithme de C_i' ($\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

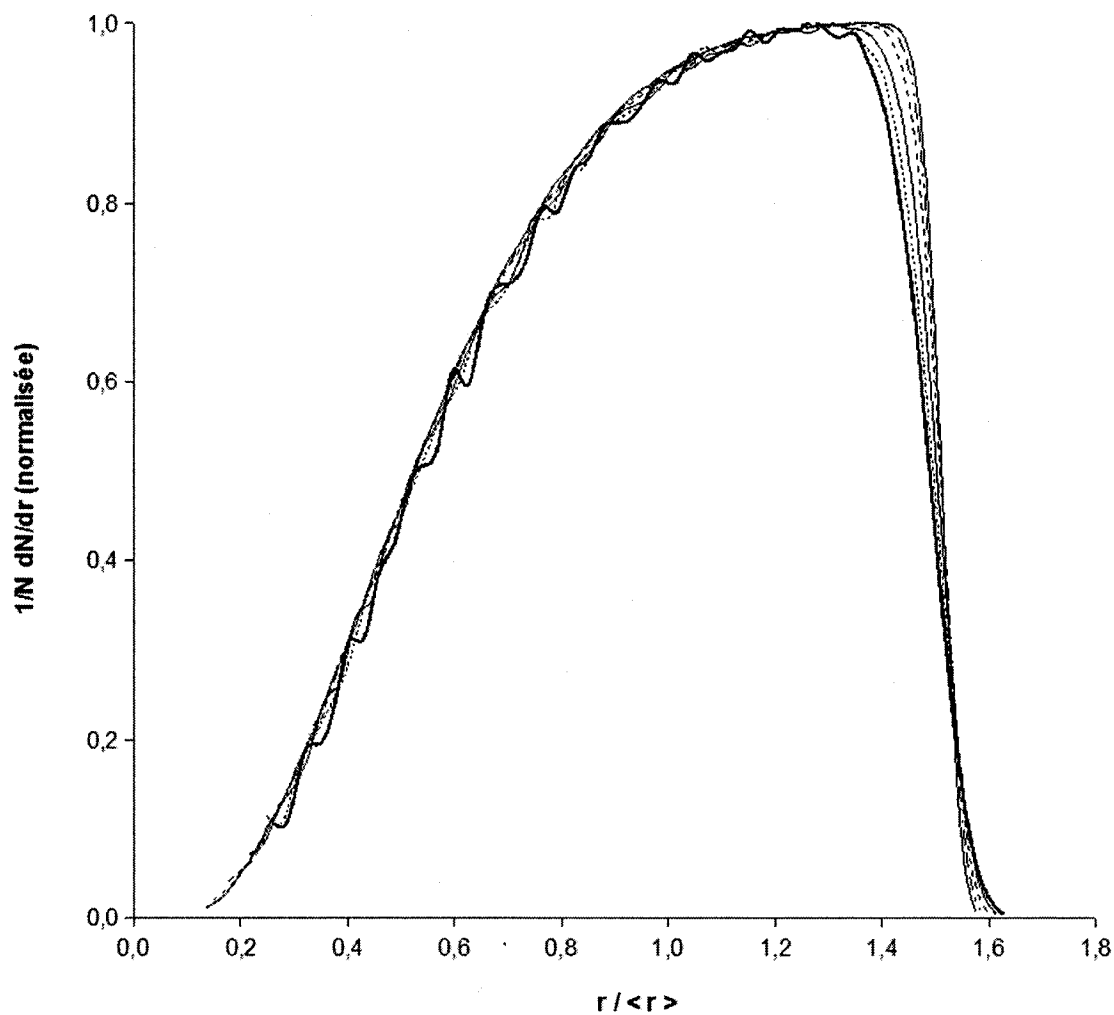


FIG. 6.9 – Distribution radiale des amas pour des valeurs de C_i' allant de $0,2$ à $2,5 \times 10^{-3}$, normalisées par le rayon moyen des amas (en x) et le maximum de la distribution (en y). Le style des courbes correspond aux valeurs correspondantes de C_i' dans la Figure 6.6 ($\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

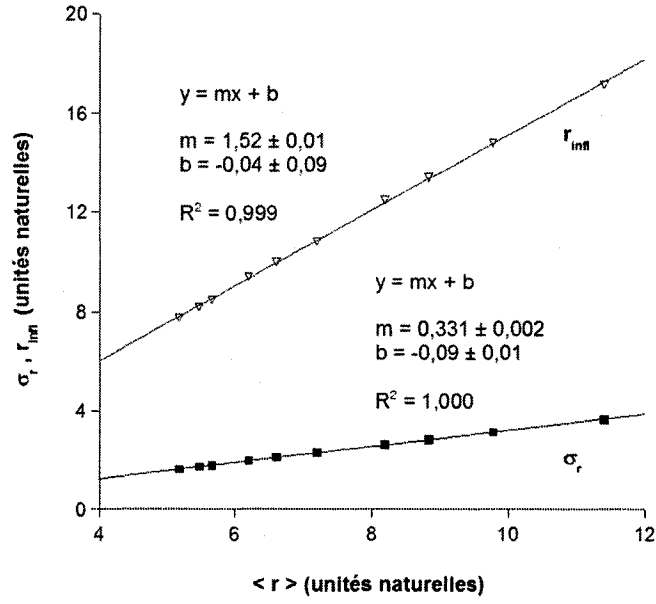


FIG. 6.10 – Relation entre le rayon moyen, l'écart-type et le rayon d'inflexion de la distribution radiale des amas pour des valeurs de C_i' allant de $0,2$ à $2,5 \times 10^{-3}$ ($\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

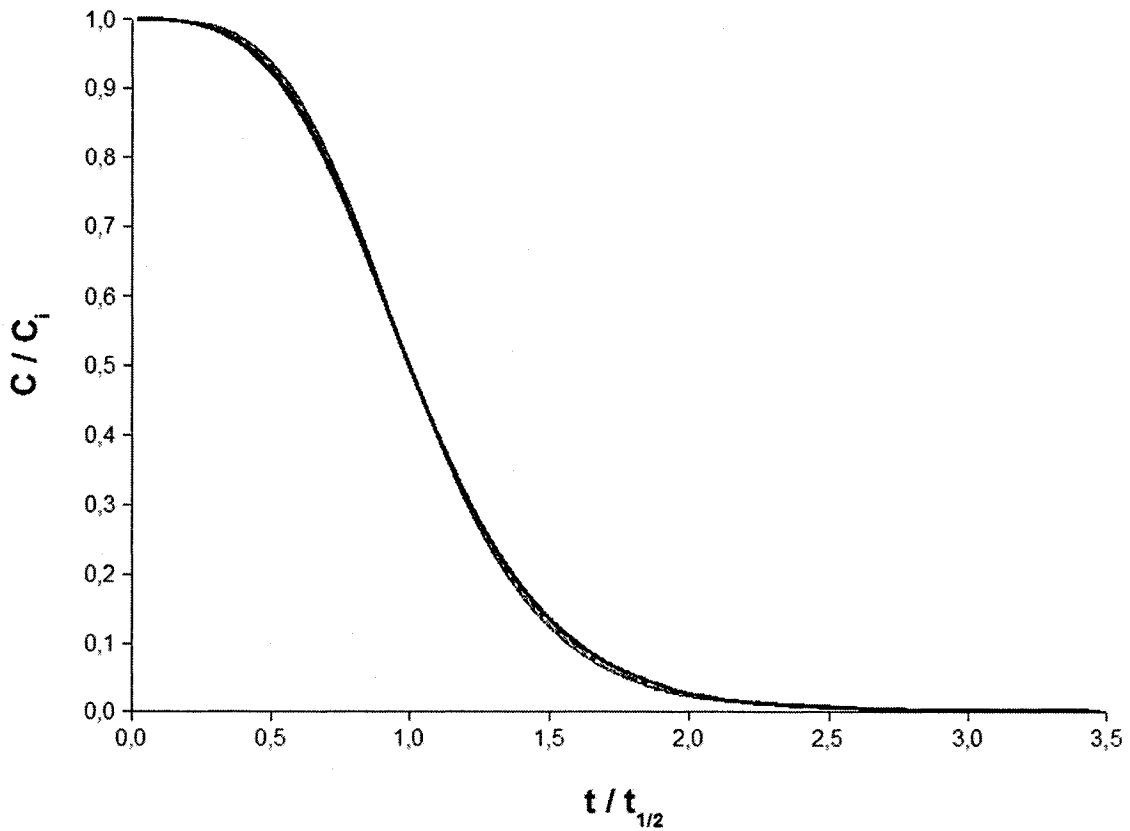


FIG. 6.11 – Concentration de soluté (normalisée par C_i) en fonction du temps de précipitation (normalisé par $t_{1/2}$) pour des valeurs de C_i' allant de $0,2$ à $2,5 \times 10^{-3}$ ($\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

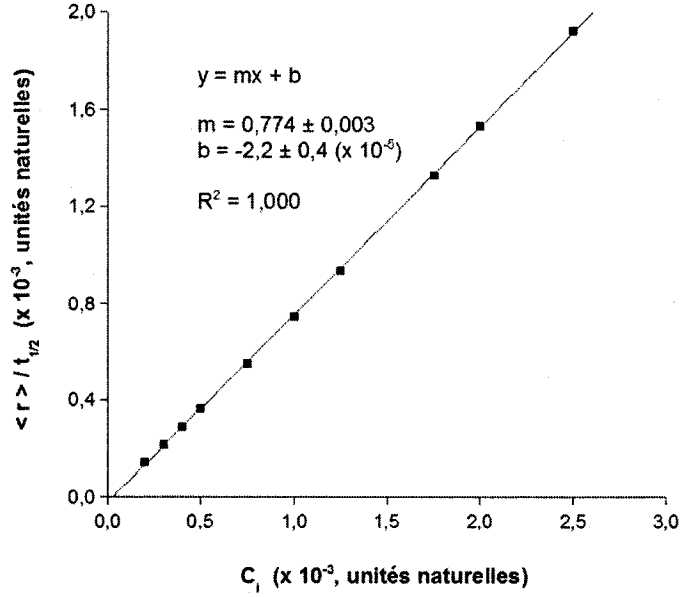


FIG. 6.12 – Rapport du rayon moyen sur le temps de précipitation de la moitié du soluté initial, en fonction de C_i' ($\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$).

qui correspond à une asymétrie statistique négative. Cette asymétrie devient plus importante lorsque C_i' diminue. L'asymétrie statistique, notée γ_1 , est définie comme suit [Hogg 2001] :

$$\gamma_1 \equiv \frac{\langle (r - \langle r \rangle)^3 \rangle}{\sigma_r^3}, \quad (6.4)$$

ce qui est équivalent à :

$$\gamma_1 = \frac{\langle r^3 \rangle}{\sigma_r^3} - 3 \frac{\langle r \rangle}{\sigma_r} - \frac{\langle r \rangle^3}{\sigma_r^3}. \quad (6.5)$$

Puisque le rapport entre σ_r et $\langle r \rangle$ ne dépend pas de C_i' , seul le premier terme de l'équation 6.5 peut varier avec la concentration initiale. Sachant que $\langle r^3 \rangle \propto C_i'$ (équation 6.3) et $\sigma_r \propto \langle r \rangle \propto C_i'^{-1/3}$ (Figure 6.8), alors le premier terme de l'équation γ_1 varie approximativement selon $C_i'^2$. Ceci confirme l'observation faite précédemment, c'est-à-dire que l'asymétrie négative est plus importante lorsque C_i' diminue.

Le graphique de la concentration de soluté en fonction du temps de réaction possède aussi une allure caractéristique. Dans la Figure 6.11, l'axe de la concentration est normalisé par C_i' , tandis que l'axe du temps est normalisé par le temps écoulé lorsque la moitié de la quantité initiale de soluté a été précipitée (que je désigne par $t_{1/2}$). Encore une fois, les courbes correspondant

aux différentes valeurs de C_i' se superposent lorsque normalisées. Dans l'annexe B, je dérive analytiquement l'expression pour $C(t)$ dans le régime de croissance (lorsque la contribution de la nucléation est négligeable).

Finalement, la Figure 6.12 montre que le ratio entre $\langle r \rangle$ et $t_{1/2}$ est proportionnel à C_i' . Ce résultat n'est pas évident *a priori* : si le taux de croissance du rayon des amas est proportionnel à C dans le modèle utilisé, ce n'est pas le cas du taux de nucléation.

Variation de $\Delta g_S^{0'}$

La Figure 6.13 présente les distributions radiales des amas obtenues en variant $\Delta g_S^{0'}$ entre 16 et 27,5. Le rayon moyen $\langle r \rangle$ ne varie pas de façon monotone avec $\Delta g_S^{0'}$, contrairement à ce que j'avais obtenu pour C_i' : il semble atteindre un minimum près de $\Delta g_S^{0'} = 22,5$.

Pour comprendre ce comportement, j'ai comparé le rayon moyen obtenu pour chaque valeur de $\Delta g_S^{0'}$ au taux de nucléation initial correspondant (J_{0init} , calculé en substituant C_i' dans l'équation 5.5). Le minimum de $\langle r \rangle$ semble proche du maximum de J_{0init} , comme le montre la Figure 6.14. Encore une fois, le plus petit rayon moyen des amas pourrait s'expliquer par la nucléation rapide d'un plus grand nombre d'amas au début de la réaction.

Dans la Figure 6.15, je compare (à différentes concentrations initiales) la valeur de $\Delta g_S^{0'}$ pour laquelle le rayon moyen simulé est le plus faible avec la valeur de $\Delta g_S^{0'}$ pour laquelle J_{0init} est maximal (toutes deux déterminées à une précision de trois chiffres significatifs). La valeur de $\Delta g_S^{0'}$ correspondant au rayon minimal y est systématiquement plus élevée que la valeur prédite.

Le taux de nucléation initial n'est pas le seul facteur déterminant le rayon moyen final. Par exemple, pour $C_i' = 10^{-3}$, J_{0init} est maximal à $\Delta g_S^{0'} = 21,4$, tandis que la taille du noyau critique n^* décroît de façon monotone (sur l'intervalle considéré) avec une augmentation de $\Delta g_S^{0'}$. L'effet de la taille des noyaux critiques sur le rayon moyen de la distribution finale est probablement minime, mais pourrait être suffisant pour expliquer la différence observée à la Figure 6.15. Toujours dans le cas $C_i' = 10^{-3}$, le rayon moyen observé à $\Delta g_S^{0'} = 21,4$ est de 6,48, ce qui représente un écart inférieur à 1% avec le rayon minimal observé à $\Delta g_S^{0'} = 22,0$ ($\langle r \rangle$

= 6,43).

Les graphiques de la concentration de soluté en fonction du temps de réaction obtenus pour différentes $\Delta g_S^{0'}$ se superposent une fois normalisées (Figure 6.16). Les distributions radiales normalisées de la Figure 6.17, toutefois, montrent une situation différente de celle observée en variant C_i' : les distributions sont relativement plus étroites (c'est-à-dire que le rapport entre l'écart-type et la moyenne du rayon diminue) lorsque $\Delta g_S^{0'}$ diminue. Puisque la taille du noyau critique n^* est plus élevée pour les petites valeurs de $\Delta g_S^{0'}$, il est possible que le phénomène de mûrissement par redissolution des amas sous-critiques (décrit dans le chapitre précédent) prenne plus d'importance dans ses situations. En dissolvant les plus petits amas au profit des plus grands, les phénomènes de mûrissement ont tendance à réduire le rapport $\sigma_r / \langle r \rangle$ (voir par exemple [Kile 2000]).

La Figure 6.18 confirme que le rapport $\sigma_r / \langle r \rangle$ augmente avec $\Delta g_S^{0'}$ et ce pour différentes concentrations initiales. Pour une valeur de $\Delta g_S^{0'}$ donnée, ce rapport varie peu avec C_i' , ce qui avait déjà été observé à la Figure 6.10. À l'opposé, le rapport $\langle r \rangle / t_{1/2}$, qui est proportionnel à C_i' (voir Figure 6.12), est très peu affecté par la variation de $\Delta g_S^{0'}$. La Figure 6.19 montre qu'il décroît légèrement quand $\Delta g_S^{0'}$ augmente.

Je n'ai pas discuté du rôle de $\Delta g_S^{0'}$ sur la croissance des amas et ce même si le taux de détachement d'une molécule (ω_n^-) est directement relié à $\Delta g_S^{0'}$. Au Chapitre 3, j'ai démontré que le taux de croissance net ($\omega_{n-1}^+ - \omega_n^-$) est proportionnel à $C - C_{eq}$. Pour toutes les simulations effectuées dans ce chapitre, la concentration finale C_f est d'au moins 1000 fois C_{eq} . Dans ces conditions, le taux de détachement des molécules est négligeable, ce que j'ai pu confirmer en posant $\omega_n^- \equiv 0$, sans effet perceptible sur la distribution radiale des amas obtenue numériquement. Ceci signifie que l'effet de $\Delta g_S^{0'}$ sur cette distribution doit s'expliquer uniquement par les équations déterminant n^* et J_0 .

Variation de β

Dans cette section, je varie le paramètre β (rapport entre Z et Z_e) en maintenant $C_i' = 2,5 \times 10^{-3}$ et $\Delta g_S^{0'} = 25$. Il s'agit seulement d'une exploration de l'espace des paramètres, car d'un

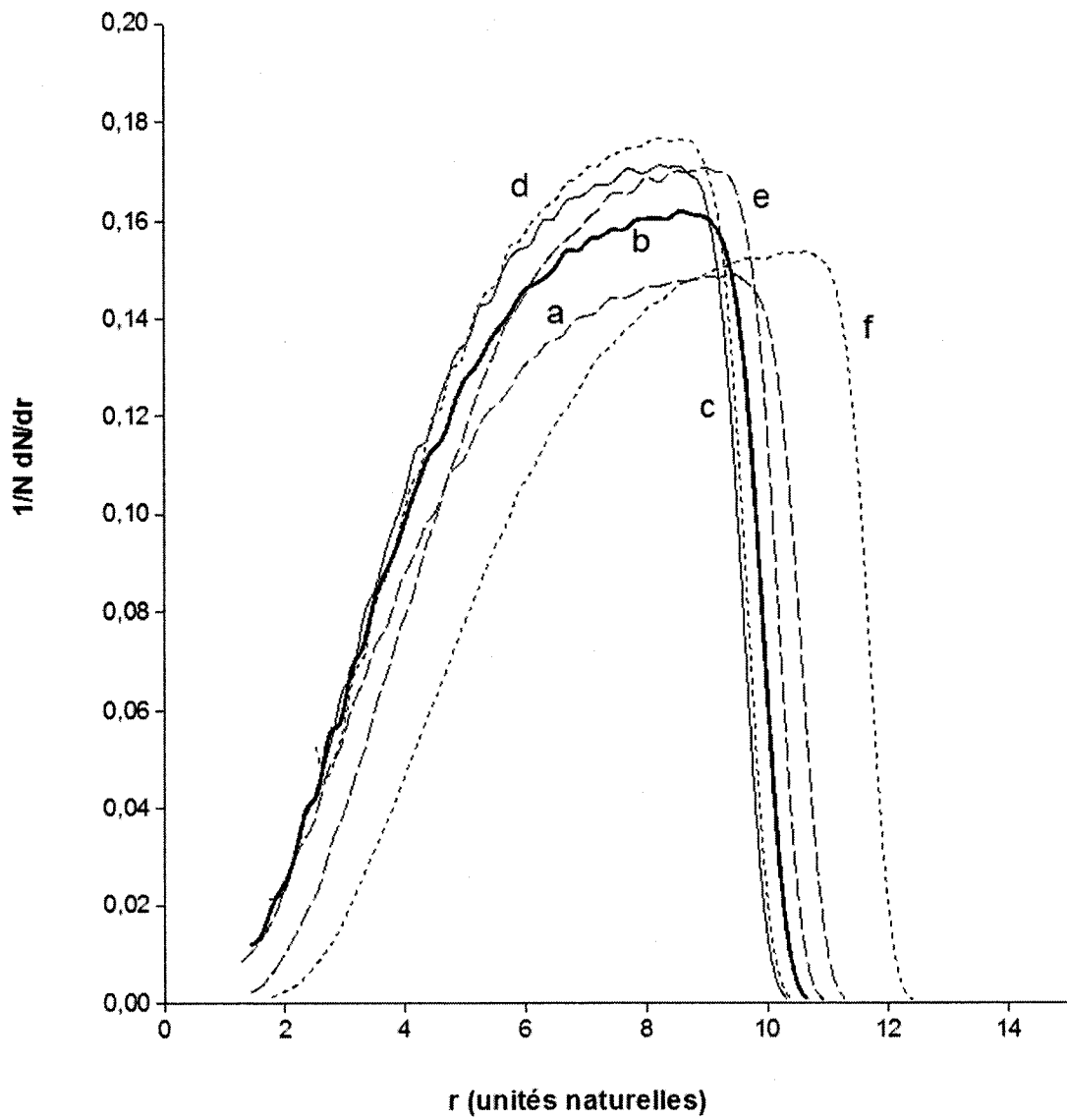


FIG. 6.13 – Distribution radiale des amas pour différentes valeurs de $\Delta g_S^{0'}$: a) 27,5 ; b) 25 ; c) 22,5 ; d) 20 ; e) 18 ; f) 16 ($C_i' = 10^{-3}$ et $\beta = 2,1$).

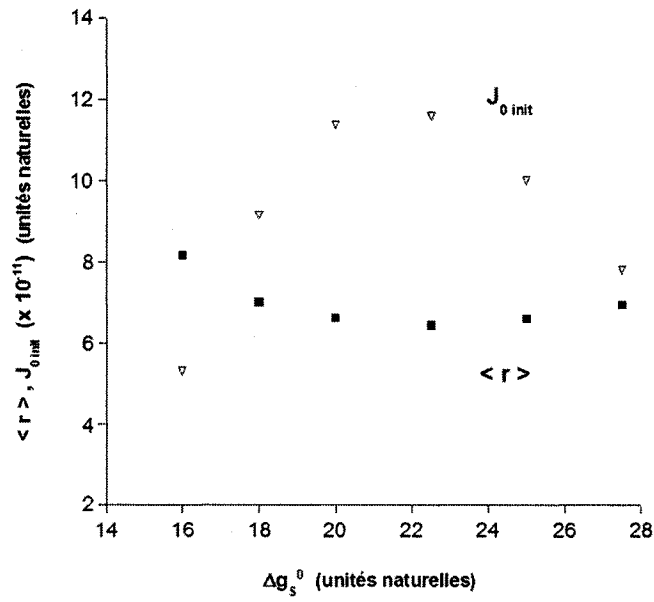


FIG. 6.14 – Rayon moyen et taux de nucléation initial en fonction de $\Delta g_s^{0'}$ ($C_i' = 10^{-3}$ et $\beta = 2,1$).

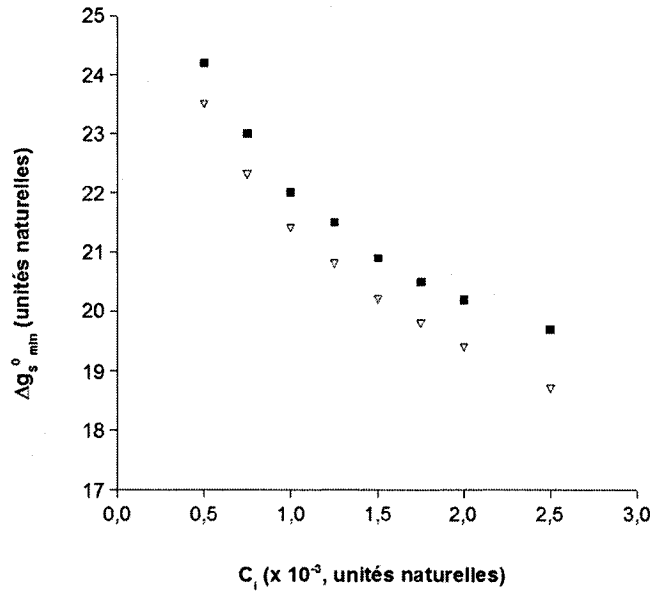


FIG. 6.15 – Valeur de $\Delta g_s^{0'}$ correspondant au rayon minimal en fonction de C_i' . Les carrés représentent les valeurs obtenues par simulation alors que les triangles représentent les valeurs prédites ($\beta = 2,1$).

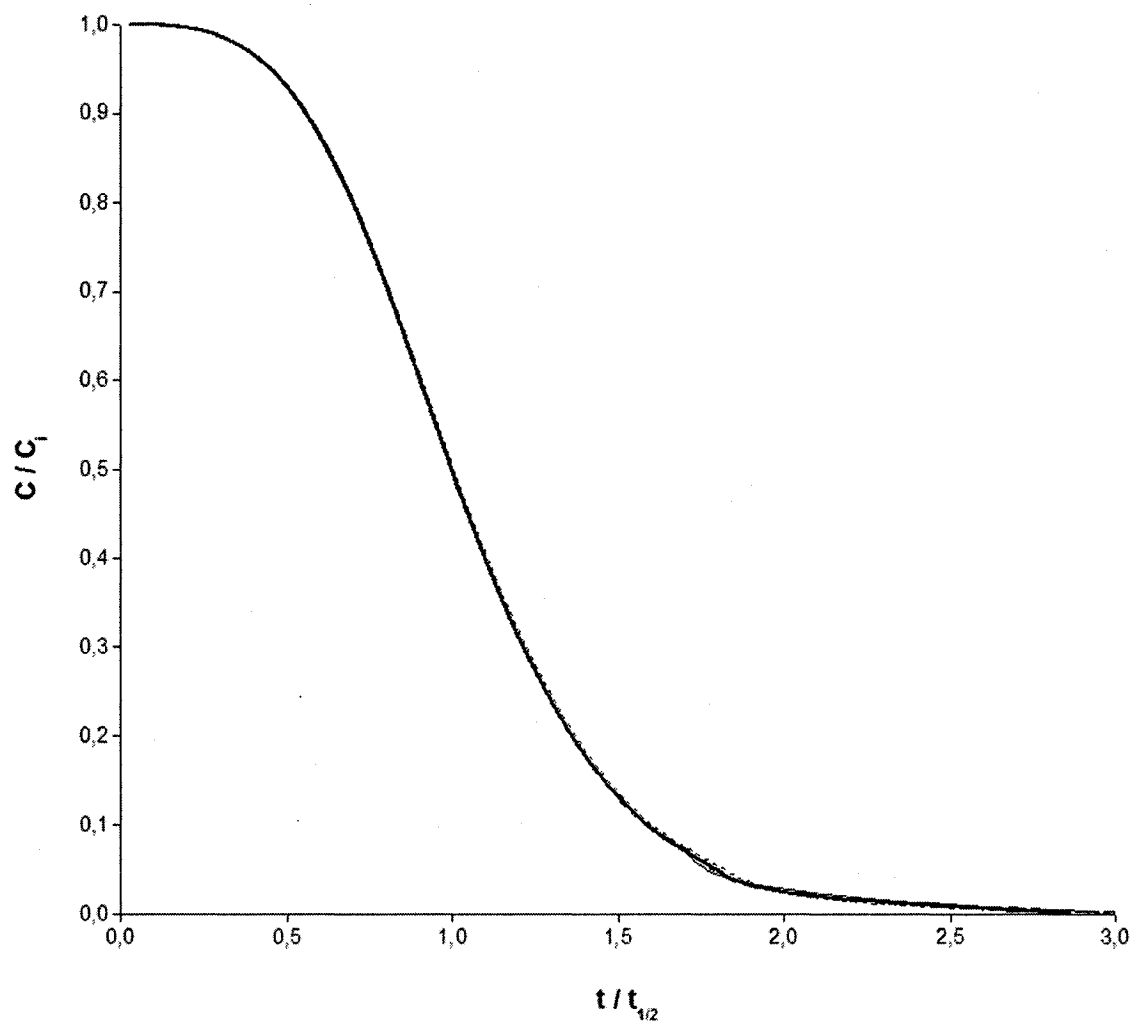


FIG. 6.16 – Concentration de soluté (normalisée par C_i) en fonction du temps de précipitation (normalisé par $t_{1/2}$) pour des valeurs de $\Delta g_S^{0'}$ allant de 16 à 27,5 ($C_i' = 10^{-3}$ et $\beta = 2,1$).

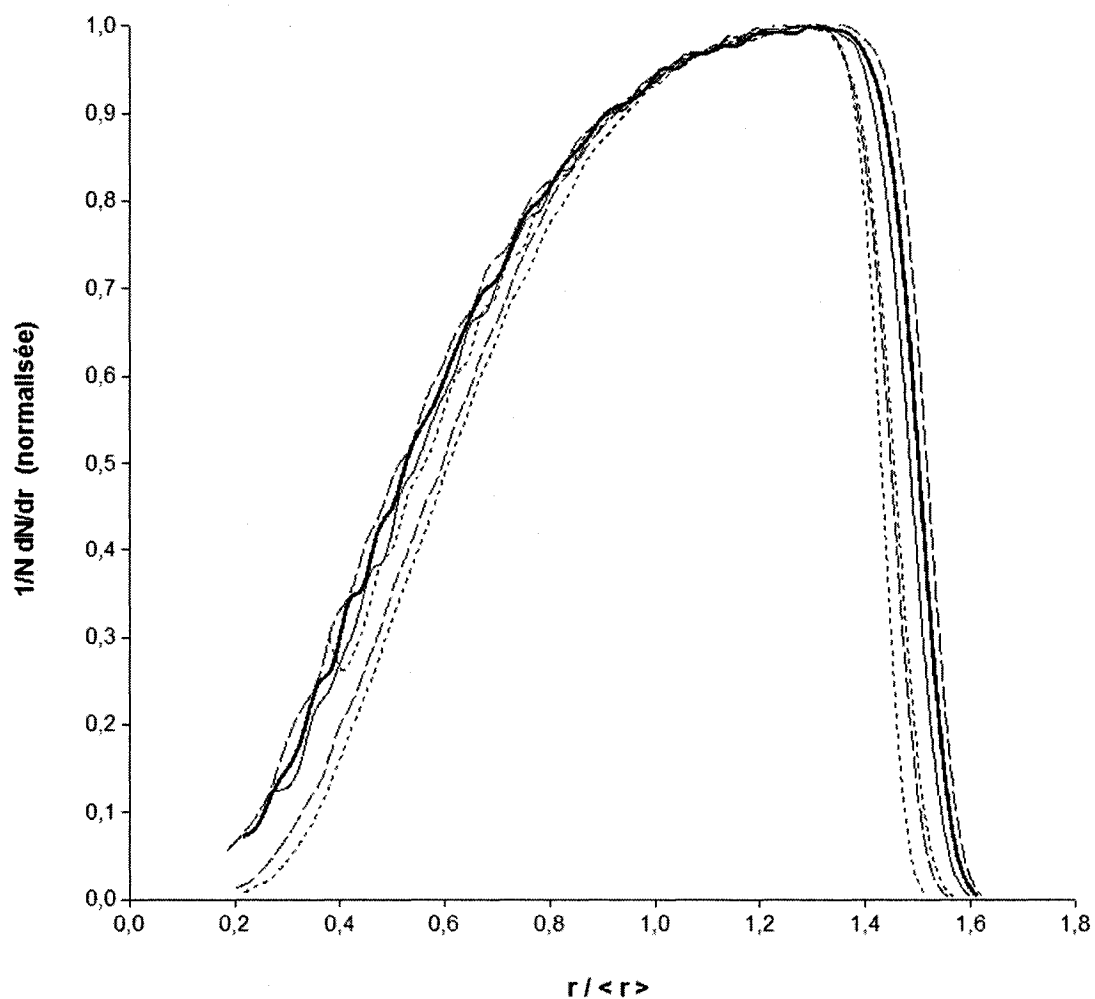


FIG. 6.17 – Distribution radiale des amas pour des valeurs de $\Delta g_S^{0'}$ allant de 16 à 27,5, normalisées par le rayon moyen des amas (en x) et le maximum de la distribution (en y). Le style des courbes correspond aux valeurs correspondantes de $\Delta g_S^{0'}$ dans la Figure 6.13 ($C_i' = 10^{-3}$ et $\beta = 2,1$).

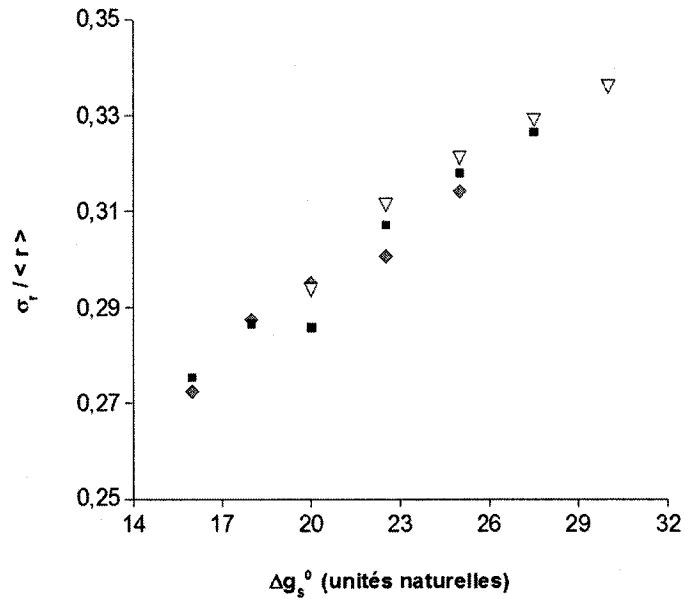


FIG. 6.18 – Rapport de l'écart-type sur le rayon moyen de la distribution radiale des amas, en fonction de Δg_s^0 , pour $C_i' = 1,75 \times 10^{-3}$ (losanges), 1×10^{-3} (carrés) et 5×10^{-4} (triangles) ($\beta = 2,1$).

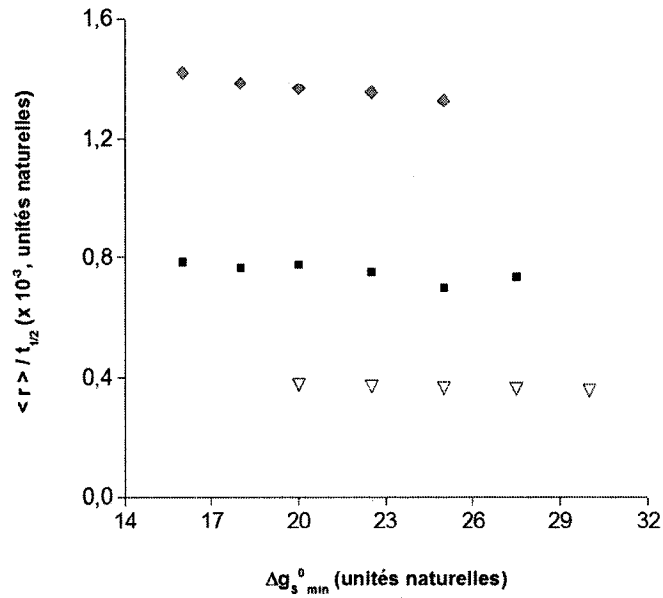


FIG. 6.19 – Rapport du rayon moyen sur le temps de précipitation de la moitié du soluté initial, en fonction de Δg_s^0 , pour $C_i' = 1,75 \times 10^{-3}$ (losanges), 1×10^{-3} (carrés) et 5×10^{-4} (triangles) ($\beta = 2,1$).

point de vue physique, β et $\Delta g_S^{0'}$ se sont pas totalement indépendants : les deux sont reliés à Z , soit le nombre moyen de liaisons d'une molécule à la surface de l'amas avec le reste de l'amas.

L'effet d'une réduction de β sur la distribution radiale et la distribution radiale normalisée (qui ne sont pas montrées ici) est qualitativement similaire à une réduction de C_i' : le rayon moyen augmente, l'asymétrie statistique négative augmente, mais la largeur des distributions normalisées demeure sensiblement la même. Les figures ci-dessous permettent de quantifier ces différents aspects.

La Figure 6.20 montre la variation de $\langle r \rangle$ avec β . Il a suffi de réduire β de 12% (passant de 2,1 à 1,85) pour que le rayon moyen triple (de 5,1 à 15,3 en unités naturelles). La valeur de $\langle r \rangle$ à $\beta = 1,85$ correspond à 5,3 nm si $v = 4,03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. D'après la régression linéaire effectuée sur le graphique de $\ln \langle r \rangle$ en fonction de $1/\beta$ (Figure 6.21), le rayon moyen varie proportionnellement à $e^{16,9/\beta}$ pour cette plage de valeurs.

La diminution du rayon moyen avec une hausse de C_i' et de β étant due à un seul mécanisme (l'augmentation du taux de nucléation), il n'est pas surprenant que $\langle r \rangle$ soit plus sensible aux variations de β : ce paramètre apparaît comme β^3 dans l'exponentielle de l'équation 5.5 pour J_0 , alors que la concentration y apparaît comme $\ln(C)^2$.

D'après la Figure 6.22, σ_r conserve une relation linéaire avec $\langle r \rangle$ lorsque β varie, avec une pente de $0,341 \pm 0,001$ (supérieure de 3% à celle de la Figure 6.10). Il apparaît donc que seul le paramètre $\Delta g_S^{0'}$ influence de façon significative la largeur relative de la distribution. De même, le graphique de r_{infl} en fonction de $\langle r \rangle$ est linéaire, avec une pente de $1,54 \pm 0,01$ (supérieure de 1% à celle de la Figure 6.10).

Puisque $\sigma_r \propto \langle r \rangle$, les deux derniers termes de l'équation représentant l'asymétrie statistique de la distribution (6.5) sont indépendants de β . Si C_i' demeure constante, il sera de même pour $\langle r^3 \rangle$, d'après l'équation 6.3. Avec cette même condition, une réduction de β , qui accroît $\langle r \rangle$ et σ_r , sera associée à une réduction du premier terme de l'équation 6.5, donc à une augmentation de l'asymétrie négative de la distribution. Encore une fois, l'observation des distributions normalisées confirme ce raisonnement.

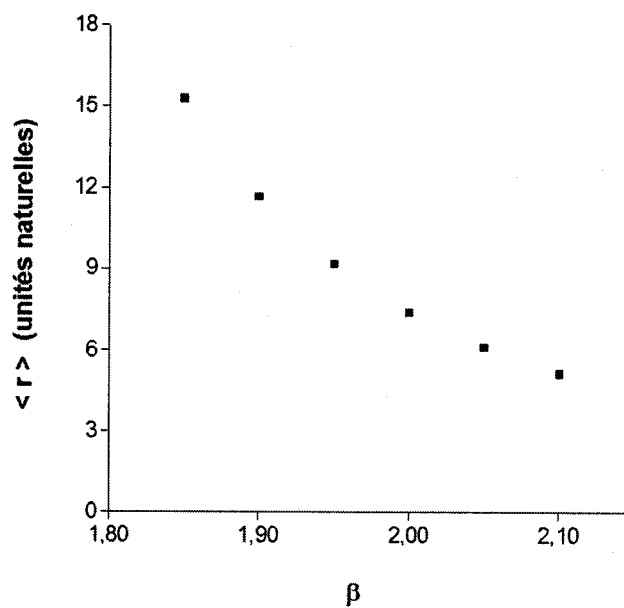


FIG. 6.20 – Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de β ($C_i' = 2,5 \times 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$).

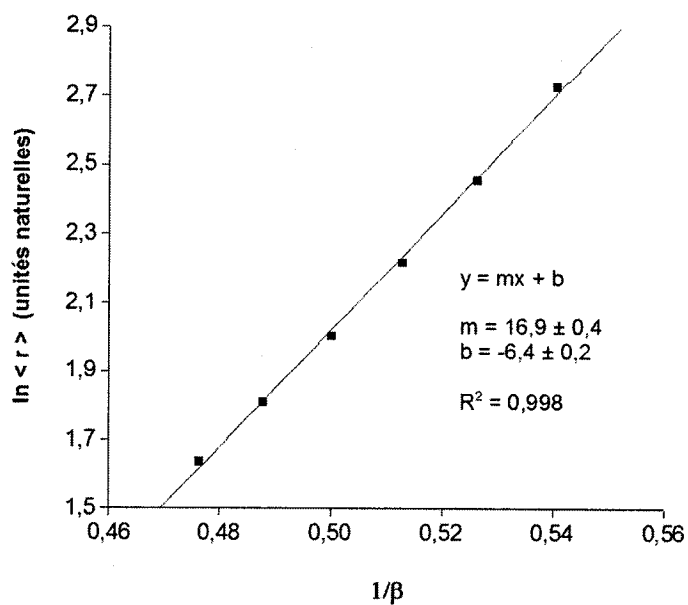


FIG. 6.21 – Logarithme du rayon moyen en fonction de $1/\beta$ ($C_i' = 2,5 \times 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$).

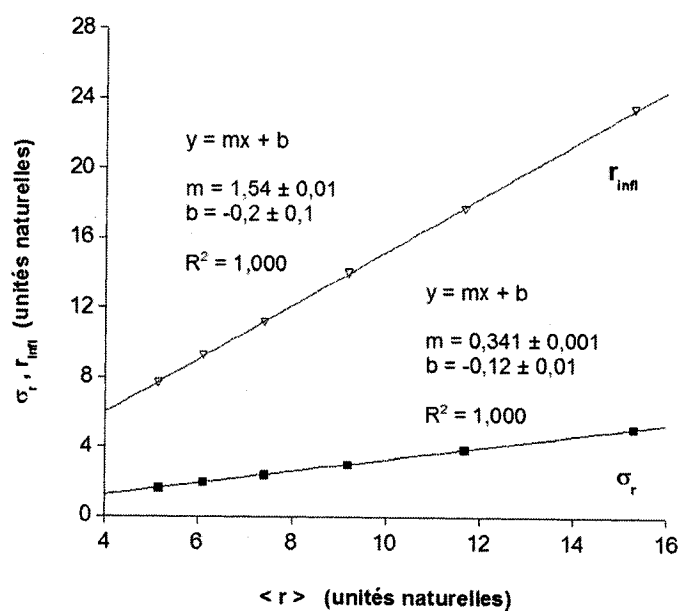


FIG. 6.22 – Relation entre le rayon moyen, l'écart-type et le rayon d'inflexion de la distribution radiale des amas pour des valeurs de β allant de 1,85 à 2,1 ($C_i' = 2,5 \times 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$).

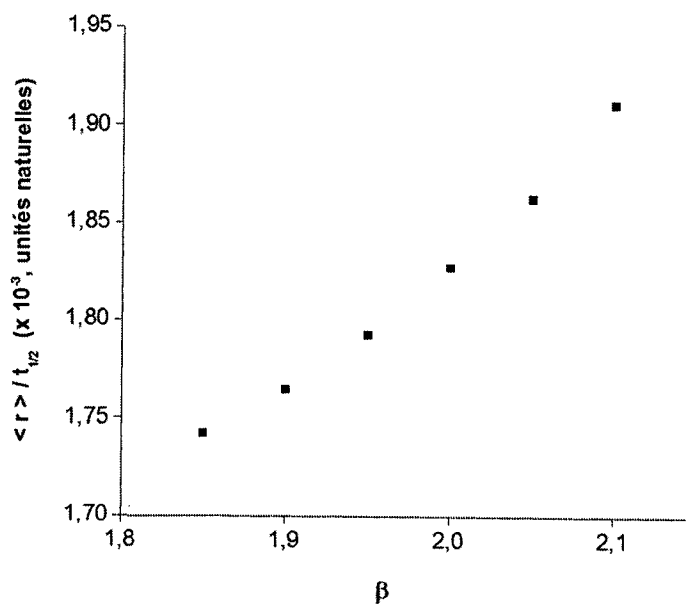


FIG. 6.23 – Rapport du rayon moyen sur le temps de précipitation de la moitié du soluté initial, en fonction de β ($C_i' = 2,5 \times 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$).

Comme pour les simulations précédentes, les graphiques de la concentration (normalisée par C_i) en fonction du temps (normalisé par $t_{1/2}$) se superposent. (Ils ne sont pas affichés ici pour éliminer la redondance.) Le rapport entre $\langle r \rangle$ et $t_{1/2}$ augmente avec β , comme le montre la Figure 6.23. Toutefois, en comparant avec l'effet de la concentration initiale (Figure 6.12), ce rapport demeure à l'intérieur d'un intervalle relativement restreint (entre $1,74$ et $1,91 \times 10^{-3}$) dans la plage de valeurs considérée pour β .

6.3 Effet des autres variables sur le rayon moyen

Dans cette section, j'abandonne les unités naturelles pour étudier les variables (v , K_{Fh} , T et le pH) qui influencent indirectement la distribution de taille des amas par leur effet sur C_i' et Δg_S^0 . Je définis d'abord une configuration de base (pH = 6,8 ; $T = 298$ K ; $v = 4,03 \times 10^{-29}$ m³ ; $\log K_{Fh} = 3,0$; $C_i = 4,12 \times 10^{-2}$ M) qui correspond à $C_i' = 10^{-3}$ et $\Delta g_S^0 = 25$. Je fixe aussi $\beta = 2,1$. Je varie donc chacune des quatre variables mentionnées ci-dessus en maintenant les autres dans la configuration de base.

Le graphique de $\langle r \rangle$ en fonction du pH (Figure 6.24) comporte deux minimums, situés à des pH près de 5,5 et 10,5. J'avais déjà montré (Figure 4.3) qu'une même valeur de Δg_S^0 pouvait être obtenue à deux pH différents, ce qui explique le double minimum et la symétrie apparente à la Figure 6.24. Le rayon moyen croît abruptement pour un pH inférieur à 4, mais pour un pH entre 4 et 11, l'écart relatif entre le minimum (2,21 nm) et le maximum (2,40 nm) de $\langle r \rangle$ n'est que de 7,7%.

Le graphique de $\langle r \rangle$ en fonction de la température (Figure 6.25) n'a qu'un minimum, qui est situé entre 330 K et 340 K pour mon choix des autres paramètres. Cette variation selon T vient du fait que la température fixe l'échelle d'énergie pour le paramètre Δg_S^0 . Elle fixe aussi (avec Δg_A^0) l'échelle de temps pour la réaction, mais le temps de réaction n'influence pas la distribution radiale des amas. Pour une variation de T entre 280 K et 350 K, qui couvre les températures près du point de congélation jusqu'aux températures plus élevées (75 degrés Celsius) utilisées lors de certaines synthèses de la ferrihydrite [Schwertmann 2000], l'écart relatif

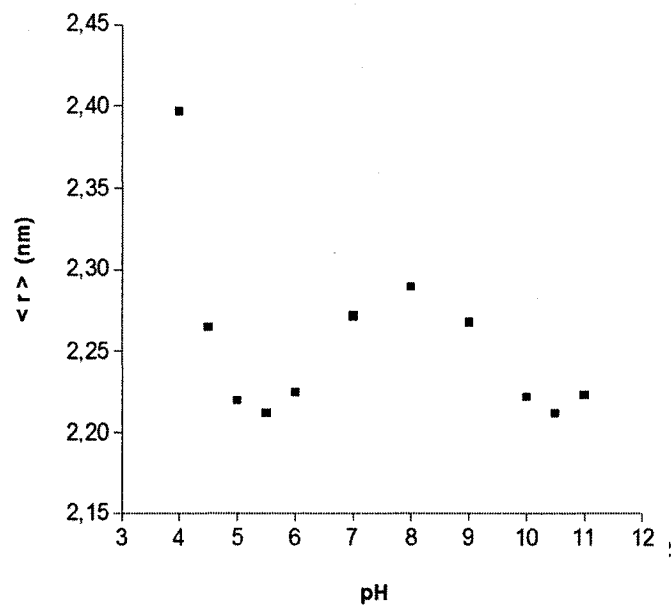


FIG. 6.24 – Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction du pH

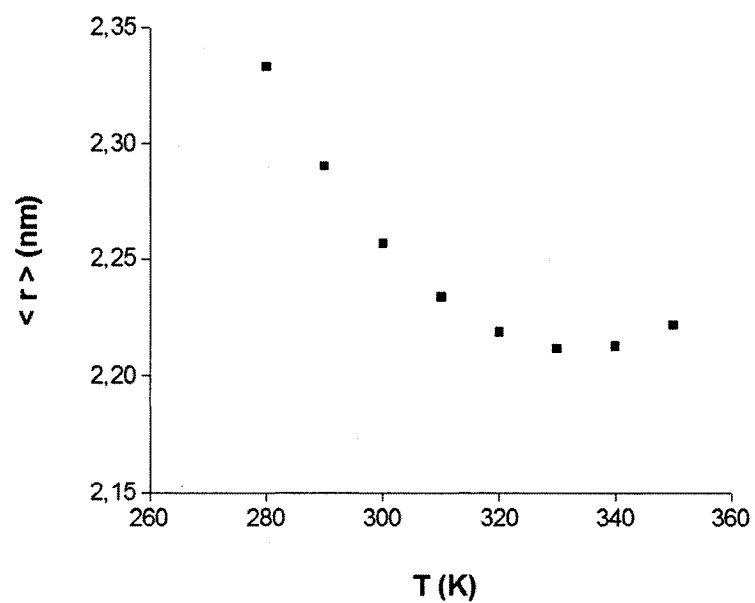


FIG. 6.25 – Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de la température

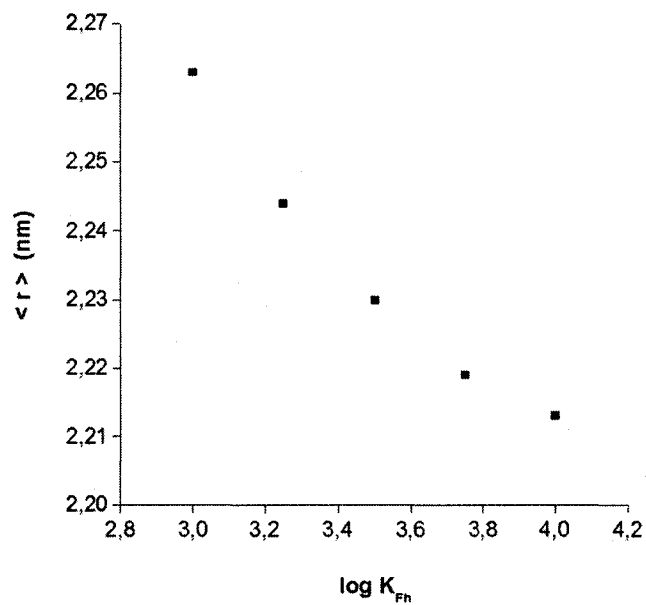


FIG. 6.26 – Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de K_{Fh}

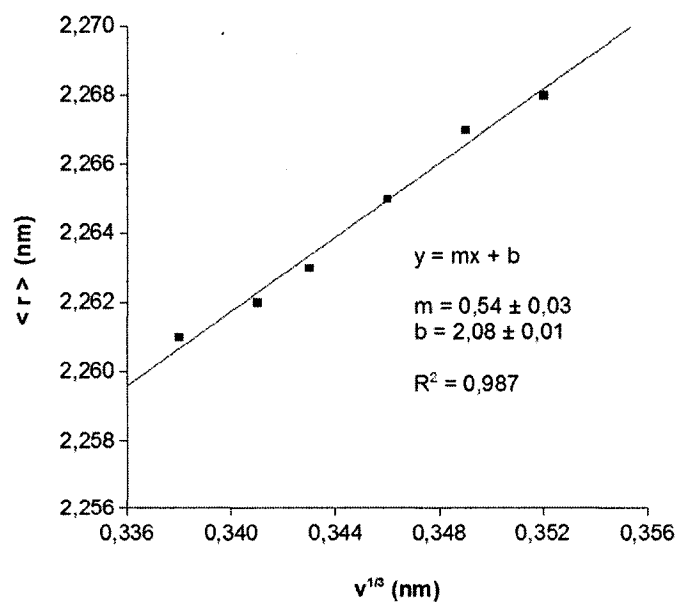


FIG. 6.27 – Rayon moyen de la distribution radiale des amas en fonction de $v^{1/3}$

entre le minimum et le maximum obtenus pour $\langle r \rangle$ est de 5,2%.

Dans ma configuration de base, l'effet de $\log K_{Fh}$ sur le rayon moyen (Figure 6.26) est aussi très faible. Pour l'intervalle établi au chapitre 4 ($3,0 < \log K_{Fh} < 4,0$), le rayon moyen diminue de façon monotone et l'écart relatif entre son minimum et son maximum est de 2,2%.

Finalement, je varie le volume moléculaire v dans l'intervalle estimé au chapitre 4 ($3,87$ à $4,36 \times 10^{-29} \text{ m}^3$). Le rayon moyen résultant est représenté en fonction de $v^{1/3}$, afin de comparer des dimensions semblables (Figure 6.27). L'écart relatif entre le minimum et le maximum de $\langle r \rangle$ n'est que de 0,3% sur l'intervalle considéré. D'ailleurs, si $\langle r \rangle$ semble varier linéairement avec $v^{1/3}$, la pente obtenue est faible et l'ordonnée à l'origine est bien supérieure à zéro. Le rayon n'est pas strictement proportionnel à $v^{1/3}$ puisque ce paramètre fait plus que fixer l'échelle du rayon final : il influence aussi la valeur des paramètres en unités naturelles, C_i' et $\Delta g_S^{0'}$.

6.4 Discussion générale des résultats

Une forme générale de la distribution finale du rayon des amas se dégage de l'ensemble des résultats de ce chapitre. Cette distribution est caractérisée par une fréquence qui augmente graduellement avec r jusqu'au maximum de la distribution, puis une chute abrupte à la droite de ce maximum.

Ces caractéristiques peuvent être expliquées qualitativement. Dans mon modèle, le taux de croissance dr/dt est indépendant du rayon, ce qui signifie qu'à un temps donné, la croissance des amas fait subir une translation vers la droite à la distribution entière. Les plus grands amas sont donc aussi ceux qui ont été nucléés en premier. De même, puisque le taux de nucléation diminue avec le temps en raison d'un épuisement du soluté, les amas nucléés dans un premier intervalle de temps donné sont aussi les plus nombreux que ceux nucléés dans un intervalle de temps égal subséquent. La combinaison de ces facteurs expliquent que le maximum de la distribution se retrouve très près du rayon maximal observé. Cette forme générale des distributions obtenues par nucléation et croissance indépendante du rayon avait déjà été présentée par Dunning. [Dunning 1973]

Les rayons moyens obtenus dans les simulations de ce chapitre varient entre 2 et 5 nm, ce qui correspond au bon ordre de grandeur pour la ferrihydrite. Les principaux paramètres déterminant $\langle r \rangle$, par leur effet sur le taux de nucléation, sont la concentration initiale et le ratio β . Si tous les paramètres du modèle ont un sens physique précis et correspondent à des conditions réalistes pour la formation de la ferrihydrite, β est celui qui s'approche le plus d'un paramètre libre. Afin d'obtenir des rayons de l'ordre de quelques nanomètres, β devait être choisi dans un intervalle très restreint (1,85 à 2,1), que je ne suis pas en mesure de justifier *a priori*.

Le troisième paramètre important du modèle, soit $\Delta g_S^{0'}$, influence moins le rayon moyen $\langle r \rangle$ que la largeur relative ($\sigma_r / \langle r \rangle$) de la distribution. Cette dernière se situe entre 27% et 34% dans l'intervalle de $\Delta g_S^{0'}$ considéré. La largeur relative reste à peu près constante en variant C_i' et β , mais ces deux paramètres affectent l'asymétrie statistique de la distribution, comme il a été expliqué dans les sections précédentes.

Après avoir relevé les caractéristiques des distributions obtenues par simulation, il serait utile de pouvoir les comparer à des distributions de rayon des amas obtenues expérimentalement pour la ferrihydrite. Celles-ci sont rares dans la littérature, possiblement en raison des défis techniques reliés à la mesure de la taille de nanoparticules. J'ai trouvé un article, publié récemment par Yohan Guyodo et ses collaborateurs, qui présente des distributions du diamètre des amas de trois échantillons de 6L-Fh. [Guyodo 2006]

Un des échantillons de Guyodo *et al.* (échantillon 1 de diamètre moyen : 5,4 nm) a été produit par la méthode proposée par Schwertmann et Cornell [Schwertmann 2000] pour la 6L-Fh, qui consiste à chauffer une solution acide de Fe^{3+} . Les deux autres échantillons (échantillon 2 et 3 de diamètre moyen 4,1 nm et 3,0 nm, respectivement) ont été obtenus en ajoutant graduellement une base faible (NaHCO_3) à la solution de Fe^{3+} . Dans les deux scénarios, le pH varie au cours de la précipitation, ce qui diffère des conditions sur lesquelles les simulations de ce chapitre étaient basées. À partir des graphiques de Guyodo *et al.*, j'ai pu déterminer que le rapport entre l'écart-type et la moyenne de chaque distribution était de 14%, 13% et 17% (pour les échantillons 1, 2 et 3, respectivement).

Les distributions de Guyodo *et al.* ont une résolution assez faible, ce qui empêche de faire une

comparaison précise de leur forme avec celles des distributions simulées ici. Elles n'ont pas une asymétrie négative aussi prononcée que les distributions simulées à partir de mon modèle, mais n'ont pas non plus l'asymétrie positive d'une distribution lognormale. En fait, le choix des auteurs d'utiliser une distribution lognormale pour analyser leurs résultats est difficile à comprendre et semble démontrer un certain biais sur les résultats attendus. D'après les résultats de mes simulations, il est clair que des cristaux formés par nucléation homogène, suivie d'une croissance où dr/dt est indépendante du rayon des cristaux, ne peuvent former une distribution de taille lognormale. Kile *et al.* expliquent ces distributions lognormales, qui sont observées pour plusieurs minéraux macroscopiques, par un taux de croissance dr/dt proportionnel à r , sans toutefois fournir une base théorique pour cette équation. [Kile 2000]

Le graphique de la concentration de soluté en fonction du temps de précipitation possède aussi une forme similaire pour toutes les simulations de ce chapitre, à condition de le normaliser la concentration par C_i et le temps par le temps nécessaire pour précipiter la moitié du soluté ($t_{1/2}$). La forme générale de ce graphique comprend une faible pente dC/dt au départ, qui s'accroît jusqu'à son maximum et diminue ensuite jusqu'à la fin de la réaction. Au départ, la concentration chute lentement pendant que les premiers amas sont nucléés. Plus il y a d'amas nucléés, plus le nombre de molécules de soluté qui s'y attachent est grand ce qui explique l'« accélération » de la consommation de soluté. Cependant, puisque le taux de croissance est proportionnel à C , la chute de la concentration entraînera à son tour une diminution du taux de croissance, ce qui explique le ralentissement dans la dernière partie du graphique. J'ai pu déterminer que le rapport entre $\langle r \rangle$ et $t_{1/2}$ est proportionnel à la concentration initiale dans mon modèle et varie peu selon les autres paramètres (Δg_s^0 et β).

Il serait utile de comparer le temps de la réaction aux temps réels mesurés pour la précipitation de la ferrihydrite (qui sont en général de l'ordre de dizaines de minutes à une heure). Cependant, puisque je ne peux pas déterminer une valeur précise de l'énergie d'activation pour l'attachement des molécules à l'amas (Δg_A^0), l'échelle de temps des réactions simulées peut se situer dans les millisecondes ou dans les journées, ce qui m'empêche d'effectuer toute comparaison avec l'expérience.

Ceci conclut la discussion des résultats de mes simulations. Dans la prochaine partie, je récapitule les principaux éléments abordés dans cette thèse et j'amène des idées pour poursuivre cette direction de recherche.

Chapitre 7

Conclusion

Dans cette thèse, j'ai développé un modèle général de la précipitation des solides dont la surface est rugueuse. Au moyen d'un système d'équations différentielles ordinaires, ce modèle décrit la nucléation d'amas stables et la croissance de ces amas à partir d'une même série de paramètres physiques à l'échelle microscopique. Il m'a notamment permis d'établir une relation entre la solubilité et la tension superficielle. Le modèle est basé sur une série de suppositions simples, certaines découlant directement de la rugosité des amas précipités, d'autres correspondant aux approximations courantes dans le domaine de la précipitation en milieu aqueux.

Une des suppositions importantes du modèle, associée aux surfaces rugueuses, consiste à négliger la dépendance des paramètres de cette surface (Δg_S^0 et β) en fonction du rayon de l'amas. Une autre supposition, celle d'un état stationnaire pour les amas sous-critiques ($2 < n < n^*$), est inhérente à la théorie de la nucléation classique. Ces deux prémisses deviennent plus difficile à justifier pour des très petits amas, comme ceux que j'ai obtenus en simulant la précipitation de la ferrihydrite (avec n^* de 2 ou 3 molécules). La seule alternative, dans les cas où le noyau critique est formé de quelques molécules seulement, est de décrire la croissance cristalline à partir des molécules individuelles. Ceci demande de connaître précisément la nature de la surface en fonction du nombre de molécules. Pour une surface irrégulière qui varie d'un amas à l'autre, comme celle de la ferrihydrite, il s'agirait donc d'établir les paramètres « moyens » décrivant la surface (comme β) comme des fonctions de r .

Malgré sa simplicité et ses limitations, les simulations réalisées à partir de mon modèle, après avoir établi des plages de valeur réalistes pour les paramètres physico-chimiques de la ferrihydrite, ont produit des distributions dont le rayon moyen ($\langle r \rangle = 2 - 5$ nm) s'approche assez bien des rayons observés pour les échantillons de ferrihydrite synthétique (entre 1 et 3 nm). Bien sûr, cette concordance demandait un choix particulier de β (entre 1,85 et 2,1), ce qu'il faudrait expliquer avec, encore une fois, une connaissance plus précise de la surface de la ferrihydrite.

Exprimé en unités naturelles, mon modèle est caractérisé par trois paramètres (C_i' , $\Delta g_S^{0'}$ et β), dont l'effet sur les distributions finales a été bien établi à partir des simulations numériques que j'ai effectuées. J'ai dégagé certaines propriétés caractéristiques de ces distributions. Cependant, les distributions obtenues expérimentalement et disponibles dans la littérature n'ont pas la résolution nécessaire pour comparer toutes ces propriétés caractéristiques. Les largeurs relatives $\sigma_r / \langle r \rangle$, tirées des distributions approximatives apparaissant dans un de ces articles, correspondent à environ la moitié des valeurs simulées par mon programme.

Pour étendre la portée de cette recherche, il serait utile de développer des modifications au modèle, afin de pouvoir mieux reproduire les conditions de synthèse possibles en laboratoire. Par exemple, le pH n'est généralement pas constant pour toute la durée de la précipitation. De plus, pour mieux représenter l'idée que la ferrihydrite soit formée d'un mélange de différentes structures et que les amas précipités puissent avoir une surface légèrement différente, le modèle pourrait permettre la coprécipitation de deux ou plusieurs types de structure, dont un des paramètres ($\Delta g_S^{0'}$ et β) varie. Dans ce cas, les différentes structures « compétitionnent » pour une quantité limitée de soluté et possèdent chacune leur distribution de taille des amas.

Annexe A

Code source du programme

```
MODULE modnucl
USE nrtype
IMPLICIT NONE
! Symboles pour les fractions et constantes physiques
REAL(SP), PARAMETER :: ONE_3 = 1.0_sp/3.0_sp, TWO_3 = 2.0_sp/3.0_sp
REAL(SP), PARAMETER :: KB_H = 1.3806503E-23/6.626068E-34_sp
REAL(SP), PARAMETER :: KB = 1.3806503E-23_sp
REAL(SP), PARAMETER :: NA = 6.0221415E23_sp
! Constantes pour le calcul de la solubilité de la Fh
REAL(SP), PARAMETER :: KF1 = -2.19_sp, KF2 = -5.67_sp, KF3 = -12.6_sp, &
KF4 = -21.6_sp, TREF = 298.0_sp

! Paramètres du programme
REAL(SP), PARAMETER :: EPS = 1.0E-3_sp ! Erreur relative tolérée
REAL(SP) :: CFIN = 0.0_sp ! Concentration pour terminer la réaction
INTEGER(I4B), PARAMETER :: NMAX = 10000 ! Taille du plus grand amas considéré
INTEGER(I4B), PARAMETER :: NBIN = 50 ! Nombre de "bins" pour la distribution
! selon le rayon

! Paramètres du système modélisé
REAL(SP) :: PH = 0.0_sp, KFH = 0.0_sp, C_EQ = 0.0_sp ! Pour déterminer DGS
! Paramètres déf. unités naturelles
REAL(SP) :: TEMP = 0.0_sp, LAMBDA = 0.0_sp, VOL = 0.0_sp, DGA = 0.0_sp
! Unités naturelles
REAL(SP) :: L_SCL = 0.0_sp, T_SCL = 0.0_sp, E_SCL = 0.0_sp
REAL(SP) :: DGS = 0.0_sp, BETA = 0.0_sp ! En unités naturelles
! Paramètres des équations
REAL(SP) :: K1 = 0.0_sp, K2 = 0.0_sp, KPLUS = 0.0_sp, KMOINS = 0.0_sp
REAL(SP), PARAMETER :: OMEGA_D = 0.01_sp
! Constantes pour la première dimension des tableaux de résultats
```

```

INTEGER(I1B), PARAMETER :: VAL = 1, PROB = 2
END MODULE modnucl

```

```

PROGRAM nucl
USE nrtype; USE modnucl
IMPLICIT NONE
INTERFACE
SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
USE nrtype; USE modnucl
IMPLICIT NONE
REAL(SP), INTENT(IN) :: x
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx
END SUBROUTINE derivs

SUBROUTINE odenucl(ystart, derivs)
USE nrtype; USE nrutil, ONLY : nrerror; USE nr; USE modnucl
IMPLICIT NONE
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(INOUT) :: ystart
INTERFACE
SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
USE nrtype; USE modnucl
IMPLICIT NONE
REAL(SP), INTENT(IN) :: x
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx
END SUBROUTINE derivs
END INTERFACE
END SUBROUTINE odenucl
END INTERFACE
INTEGER(I1B), PARAMETER :: NUMFICH = 1

```

```

! Programme principal pour simuler la précipitation de nanoparticules par
! nucléation / croissance

```

```

INTEGER(I4B) :: compt
CHARACTER(len=12) :: temps
REAL(SP) :: moyr, ectn, moyr, ectr, rinfl, aire_vol
REAL(SP), DIMENSION(NMAX) :: LISTE_N
REAL(SP), DIMENSION(NMAX) :: distn = 1.E-20_sp
REAL(SP), DIMENSION(2, NMAX) :: distn_sc = 0.0_sp
REAL(SP), DIMENSION(2, NBIN) :: distr = 0.0_sp, distr_sc = 0.0_sp

do compt = 1,NMAX
  LISTE_N(compt) = real(compt)
end do

```

```

call set_param

call date_and_time(time=temps)
print *, temps
call odenucl(distn, derivs)
call date_and_time(time=temps)
print *, temps

call stats
call resultats

CONTAINS

SUBROUTINE set_param

! Utilise les données du fichier nuclprm.ini pour initialiser les
! paramètres de modnucl ainsi que la concentration initiale

      open(unit=NUMFICH, file='nuclprm.ini', form='formatted', status='old')
      read(NUMFICH, '(7(t8, f10.2 / ), t8, f10.2)') PH, TEMP, DGA, LAMBDA, VOL, &
      KFH, BETA, distn(1), CFIN
      close(NUMFICH)

      L_SCL = (LAMBDA * VOL**TWO_3)**(ONE_3)
      E_SCL = KB * TEMP
      T_SCL = exp(DGA/E_SCL) / (KB_H * TEMP)

      C_EQ = ( 10.0_sp**(KFH - 3.0_sp*PH) + &
              10.0_sp**(KFH + KF1 - 2.0_sp*PH) + &
              10.0_sp**(KFH + KF2 - PH) + 10.0_sp**(KFH + KF3) + &
              10.0_sp**(KFH + KF4 + PH) ) * (1000.0_sp * NA)

      DGS = - TREF/TEMP * log(LAMBDA * VOL**TWO_3 * C_EQ)

      distn(1) = (distn(1) * 1000.0_sp * NA) * (LAMBDA * VOL**TWO_3)
      CFIN = (CFIN * 1000.0_sp * NA) * (LAMBDA * VOL**TWO_3)

      K1 = 2.0_sp / (3.0_sp * BETA**3) * PI * DGS**3
      K2 = 2.0_sp / sqrt(2.0_sp * BETA) * sqrt(DGS)
      KPLUS = (36.0_sp * PI)**ONE_3
      KMOINS = KPLUS * exp(-DGS)

      print *, "nc: ", 2.0_sp*K1/(log(distn(1)) + DGS)**3

END SUBROUTINE set_param

```

SUBROUTINE stats

! Calcule la distribution radiale distr et différentes grandeurs statistiques
! sur les distributions distn et distr

INTEGER(I4B) pos, maxpos, maxdiff, debut, fin, compt
REAL(SP) dr

! Conversion de distn en distribution, et calcul de la
! distribution normalisée distn_sc

distn(1) = 0.0_sp
distn(2:) = distn(2:) / sum(distn(2:))
moyn = sum(LISTE_N(2:) * distn(2:))
ectn = sqrt(sum(LISTE_N(2:)**2 * distn(2:)) - moyn**2)
maxpos = sum(maxloc(distn(:)))
distn_sc(VAL,2:) = LISTE_N(2:) / moyn
distn_sc(PROB,2:) = distn(2:) / distn(maxpos)

! Calcul de distr

pos = 2
do while (distn_sc(PROB,pos) < EPS) ; pos = pos + 1 ; end do
debut = pos
do while (distn_sc(PROB,pos) > EPS) ; pos = pos + 1 ; end do
fin = pos - 1
print *, "nmax: ", fin

dr = (rayon(REAL(fin,SP)) - rayon(REAL(debut,SP)))/NBIN

pos = 1
distr(VAL,1) = rayon(REAL(debut,SP)) + 0.5_sp * dr
do compt = debut, fin
if (rayon(REAL(compt,SP)) > distr(VAL,pos) + dr) then
pos = pos + 1
distr(VAL,pos) = distr(VAL,pos-1) + dr
end if
distr(PROB,pos) = distr(PROB,pos) + distn(compt)
end do
distr(PROB,:) = distr(PROB,:) / dr

moyr = sum(distr(VAL,:) * distr(PROB,:)) * dr
ectr = sqrt(sum(distr(VAL,:)**2 * distr(PROB,:)) * dr - moyr**2)
maxpos = sum(maxloc(distr(PROB,:)))
distr_sc(VAL,:) = distr(VAL,:) / moyr
distr_sc(PROB,:) = distr(PROB,:) / distr(PROB,maxpos)


```

maxdiff = maxpos
do compt = maxpos + 1, NBIN - 1
if( (distr(PROB,compt) - distr(PROB,compt+1)) > &
(distr(PROB,maxdiff) - distr(PROB,maxdiff+1)) ) then
maxdiff = compt
end if
end do
rinfl = (distr(VA,maxdiff) + distr(VA,maxdiff+1)) / 2.0_sp

END SUBROUTINE stats

SUBROUTINE resultats

! Sauvergarde les distributions dans un fichier

open(unit=NUMFICH, file='distn.dat', form='formatted', status='replace')
write(NUMFICH, '( "moyenne = ", e12.5, " ecart-type = ", e12.5)') moy, ectn

do compt = 1, NMAX
write(NUMFICH, '(3e12.5)') distn(compt), distn_sc(VA,compt), &
distn_sc(PROB,compt)
end do
close(NUMFICH)
open(unit=NUMFICH, file='distr.csv', form='formatted', status='replace')
write(NUMFICH, '(3e12.5)') moyr, ectr, rinfl
print *, moyr, ectr, rinfl
do compt = 1, NBIN
write(NUMFICH, '(4e12.5)') distr(VA,compt), distr(PROB,compt), &
distr_sc(VA,compt), distr_sc(PROB,compt)
end do
close(NUMFICH)
END SUBROUTINE resultats

FUNCTION rayon(n)
REAL(SP), INTENT(IN) :: n
REAL(SP) :: rayon
rayon = (0.75_sp / PI * n)**ONE_3 * L_SCL * 1.0E9_sp ! en nanomètres
END FUNCTION rayon

END PROGRAM nucl

SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
USE nrtype; USE modnucl
IMPLICIT NONE
REAL(SP), INTENT(IN) :: x

```

```

REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx

! Reçoit les concentrations y(n) des espèces de taille n au temps x
! (y(1) est la concentration de soluté). Retourne la dérivée dydx(n) calculée
! à partir des flux de nucléation et de croissance

INTEGER(I4B) :: nc, compt
REAL(SP) :: conc
REAL(SP), DIMENSION(NMAX) :: LISTE_N
REAL(SP), DIMENSION(size(y)) :: flux

do compt = 1, NMAX
  LISTE_N(compt) = real(compt)
end do

if (y(1) <= 0) then
  conc = CFIN
else
  conc = y(1)
end if

nc = ceiling(2.0_sp * K1 / (log(conc) + DGS)**3)
flux(nc) = K2 * conc**2 * exp(-K1/(log(conc) + DGS)**2)
flux(nc+1:) = KPLUS * conc * LISTE_N(nc:size(y)-1)**TWO_3 * &
y(nc:size(y)-1) - KMOINS * LISTE_N(nc+1:)**TWO_3 * y(nc+1:)

dydx(1) = - (nc * flux(nc) + sum(flux(nc+1:)))
dydx(nc:size(y)-1) = flux(nc:size(y)-1) - flux(nc+1:)
dydx(size(y)) = flux(size(y))

! Redissoudre noyaux sous-critiques
dydx(2:nc-1) = - OMEGA_D * y(2:nc-1)
dydx(1) = dydx(1) - sum(LISTE_N(2:nc-1) * dydx(2:nc-1))

END SUBROUTINE derivs

! --- Algorithmes suivants tirés de Numerical Recipes --- !

SUBROUTINE odenucl(ystart,derivs)
USE nrtype; USE nrutil, ONLY : nrerror; USE nr; USE modnucl
IMPLICIT NONE
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(INOUT) :: ystart

INTERFACE
SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
USE nrtype; USE modnucl

```

```

IMPLICIT NONE
REAL(SP), INTENT(IN) :: x
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx
END SUBROUTINE derivs
END INTERFACE

INTEGER(I4B), PARAMETER :: MAXSTP = 100000
INTEGER(I1B), PARAMETER :: NUMFICH = 1
REAL(SP), PARAMETER :: SMALL = 1.0e-30_sp, H1 = 1.0e-3_sp, HMIN = 0.0_sp

! Sous-routine odeint de Numerical Recipes modifiée pour augmenter le nombre
! d'équations à chaque pas et pour terminer à une certaine valeur de C = CFIN

INTEGER(I4B) :: nstp, nrec, nc0, nfin, nok, nbad
REAL(SP) :: h, hdid, hnext, x, sumn, moyr
REAL(SP), DIMENSION(size(ystart)) :: dydx, y, yscal

nok = 0 ; nbad = 0
x = 0.0_sp
h = H1
y(:) = ystart(:)
nc0 = ceiling(2.0_sp * K1 / (log(y(1)) + DGS)**3)

      open(unit=NUMFICH, file='ct.csv', form='formatted', status='replace')

do nstp = 1, MAXSTP

if (modulo(nstp,100) == 0) then
    moyr = 0.0_sp
    sumn = sum(y(2:))
    do nrec = 2, size(y)
        moyr = moyr + (0.75_sp / PI * nrec)**ONE_3 * L_SCL * 1.0E9_sp * y(nrec)
    end do
    moyr = moyr / sumn
    write(NUMFICH,'(4e12.5)') x, y(1), sumn, moyr
end if

! La taille maximale possible augmente avec le temps, mais on limite à NMAX
nfin = min(nc0 + 6*nstp, NMAX)
call derivs(x,y(:nfin),dydx(:nfin))
yscal(:nfin) = abs(y(:nfin)) + abs(h * dydx(:nfin)) + SMALL
call rkqs(y(:nfin),dydx(:nfin),x,h,EPS,yscal(:nfin),hdid,hnext,derivs)
! Compte le nombre de pas réussis et le nombre de pas modifiés
if (hdid == h) then ; nok = nok + 1
else ; nbad = nbad + 1
end if

! Termine l'intégration si la concentration est inférieure à CFIN

```

```

if (y(1) < CFIN) then
ystart(:) = y(:)
print *, "nok: ", nok, " nbad: ", nbad, " t: ", x
close(NUMFICH)
RETURN
end if
if (abs(hnext) < HMIN) call nrerror('stepsize smaller than minimum in odenucl')
h = hnext
end do

print *, "nok: ", nok, " nbad: ", nbad, " c: ", y(1), " t: ", x
print*, 'too many steps in odenucl'
close(NUMFICH)
END SUBROUTINE odenucl

```

```

MODULE nrtype

```

```

! Symbolic names for kind types of 4-, 2-, and 1-byte integers:
INTEGER, PARAMETER :: I4B = SELECTED_INT_KIND(9)
INTEGER, PARAMETER :: I2B = SELECTED_INT_KIND(4)
INTEGER, PARAMETER :: I1B = SELECTED_INT_KIND(2)
! Symbolic names for kind types of single- and double-precision reals:
INTEGER, PARAMETER :: SP = KIND(1.0)
INTEGER, PARAMETER :: DP = KIND(1.0D0)
! Symbolic names for kind types of single- and double-precision complex:
INTEGER, PARAMETER :: SPC = KIND((1.0,1.0))
INTEGER, PARAMETER :: DPC = KIND((1.0D0,1.0D0))
! Symbolic name for kind type of default logical:
INTEGER, PARAMETER :: LGT = KIND(.true.)

! Frequently used mathematical constants (with precision to spare):
REAL(SP), PARAMETER :: PI=3.141592653589793238462643383279502884197_sp
REAL(SP), PARAMETER :: PI02=1.57079632679489661923132169163975144209858_sp
REAL(SP), PARAMETER :: TWOPI=6.283185307179586476925286766559005768394_sp
REAL(SP), PARAMETER :: SQRT2=1.41421356237309504880168872420969807856967_sp
REAL(SP), PARAMETER :: EULER=0.5772156649015328606065120900824024310422_sp
REAL(DP), PARAMETER :: PI_D=3.141592653589793238462643383279502884197_dp
REAL(DP), PARAMETER :: PI02_D=1.57079632679489661923132169163975144209858_dp
REAL(DP), PARAMETER :: TWOPI_D=6.283185307179586476925286766559005768394_dp

```

```

END MODULE nrtype

```

```

MODULE nrutil
USE nrtype
IMPLICIT NONE

```

```

INTERFACE assert_eq
MODULE PROCEDURE assert_eq2,assert_eq3,assert_eq4,assert_eqn
END INTERFACE

CONTAINS

SUBROUTINE nrerror(string)
! Report a message, then die.
CHARACTER(LEN=*), INTENT(IN) :: string
write (*,*) 'nrerror: ',string
STOP 'program terminated by nrerror'
END SUBROUTINE nrerror

FUNCTION assert_eq2(n1,n2,string)
! Report and die if integers not all equal (used for size checking).
CHARACTER(LEN=*), INTENT(IN) :: string
INTEGER, INTENT(IN) :: n1,n2
INTEGER :: assert_eq2
if (n1 == n2) then
assert_eq2=n1
else
write (*,*) 'nrerror: an assert_eq failed with this tag:', &
string
STOP 'program terminated by assert_eq2'
end if
END FUNCTION assert_eq2

FUNCTION assert_eq3(n1,n2,n3,string)
CHARACTER(LEN=*), INTENT(IN) :: string
INTEGER, INTENT(IN) :: n1,n2,n3
INTEGER :: assert_eq3
if (n1 == n2 .and. n2 == n3) then
assert_eq3=n1
else
write (*,*) 'nrerror: an assert_eq failed with this tag:', &
string
STOP 'program terminated by assert_eq3'
end if
END FUNCTION assert_eq3

FUNCTION assert_eq4(n1,n2,n3,n4,string)
CHARACTER(LEN=*), INTENT(IN) :: string
INTEGER, INTENT(IN) :: n1,n2,n3,n4
INTEGER :: assert_eq4
if (n1 == n2 .and. n2 == n3 .and. n3 == n4) then
assert_eq4=n1
else
write (*,*) 'nrerror: an assert_eq failed with this tag:', &

```

```

string
STOP 'program terminated by assert_eq4'
end if
END FUNCTION assert_eq4

FUNCTION assert_eqn(nn,string)
CHARACTER(LEN=*), INTENT(IN) :: string
INTEGER, DIMENSION(:), INTENT(IN) :: nn
INTEGER :: assert_eqn
if (all(nn(2:) == nn(1))) then
assert_eqn=nn(1)
else
write (*,*) 'nrerror: an assert_eq failed with this tag:', &
string
STOP 'program terminated by assert_eqn'
end if
END FUNCTION assert_eqn

END MODULE nrutil

MODULE nr
    USE nrtype
    INTERFACE
    SUBROUTINE rkqs(y,dydx,x,htry,eps,yscal,hdid,hnext,derivs)
    USE nrtype; USE nrutil, ONLY : assert_eq, nrerror
    IMPLICIT NONE
    REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(INOUT) :: y
    REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: dydx,yscal
    REAL(SP), INTENT(INOUT) :: x
    REAL(SP), INTENT(IN) :: htry,eps
    REAL(SP), INTENT(OUT) :: hdid,hnext

    INTERFACE
    SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
    USE nrtype; USE modnucl
    IMPLICIT NONE
    REAL(SP), INTENT(IN) :: x
    REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
    REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx
    END SUBROUTINE derivs

    SUBROUTINE rkck(y,dydx,x,h,yout,yerr,derivs)
    USE nrtype; USE nrutil, ONLY : assert_eq
    IMPLICIT NONE
    REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y,dydx
    REAL(SP), INTENT(IN) :: x,h
    REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: yout,yerr
    INTERFACE

```

```

SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
USE nrtype; USE modnucl
IMPLICIT NONE
REAL(SP), INTENT(IN) :: x
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx
END SUBROUTINE derivs
END INTERFACE
END SUBROUTINE rkck
END INTERFACE
      END SUBROUTINE rkqs
END INTERFACE
END MODULE nr

SUBROUTINE rkqs(y,dydx,x,htry,eps,yscal,hdid,hnext,derivs)
USE nrtype; USE nrutil, ONLY : assert_eq, nrerror
IMPLICIT NONE
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(INOUT) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: dydx,yscal
REAL(SP), INTENT(INOUT) :: x
REAL(SP), INTENT(IN) :: htry,eps
REAL(SP), INTENT(OUT) :: hdid,hnext

INTERFACE
SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
USE nrtype; USE modnucl
IMPLICIT NONE
REAL(SP), INTENT(IN) :: x
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx
END SUBROUTINE derivs

SUBROUTINE rkck(y,dydx,x,h,yout,yerr,derivs)
USE nrtype; USE nrutil, ONLY : assert_eq
IMPLICIT NONE
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y,dydx
REAL(SP), INTENT(IN) :: x,h
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: yout,yerr
INTERFACE
SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
USE nrtype; USE modnucl
IMPLICIT NONE
REAL(SP), INTENT(IN) :: x
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx
END SUBROUTINE derivs
END INTERFACE
END SUBROUTINE rkck

```

END INTERFACE

```

! Fifth order Runge-Kutta step with monitoring of local truncation error
! to ensure accuracy and adjust stepsize. Input are the dependent variable
! vector y and its derivative dydx at the starting value of the independent
! variable x. Also input are the stepsize to be attempted htry, the required
! accuracy eps, and the vector yscal against which the error is scaled. y,
! dydx, and yscal are all of the same length. On output, y and x are replaced
! by their new values, hdid is the stepsize that was actually accomplished,
! and hnext is the estimated next stepsize. derivs is the user-supplied
! subroutine that computes the right-hand-side derivatives.

```

```

INTEGER(I4B) :: ndum
REAL(SP) :: errmax,h,htemp,xnew
REAL(SP), DIMENSION(size(y)) :: yerr,ytemp
REAL(SP), PARAMETER :: SAFETY=0.9_sp,PGROW=-0.2_sp,PSHRNK=-0.25_sp,&
ERRCON=1.89e-4
! The value ERRCON equals (5/SAFETY)**(1/PGROW), see use below.
ndum=assert_eq(size(y),size(dydx),size(yscal),'rkqs')
h=htry ! Set stepsize to the initial trial value.

do
call rkck(y,dydx,x,h,ytemp,yerr,derivs) ! Take a step.
errmax=maxval(abs(yerr(:)/yscal(:)))/eps ! Evaluate accuracy.
if (errmax <= 1.0) exit ! Step succeeded.
htemp=SAFETY*h*(errmax**PSHRNK) ! Truncation error too large, reduce stepsize.
h=sign(max(abs(htemp),0.1_sp*abs(h)),h) ! No more than a factor of 10.
xnew=x+h
if (xnew == x) call nrerror('stepsize underflow in rkqs')
end do ! Go back for another try.

if (errmax > ERRCON) then ! Compute size of next step.
hnext=SAFETY*h*(errmax**PGROW)
else ! No more than a factor of 5 increase.
hnext=5.0_sp*h
end if

hdid=h
x=x+h
y(:)=ytemp(:)
END SUBROUTINE rkqs

```

```

SUBROUTINE rkck(y,dydx,x,h,yout,yerr,derivs)
USE nrtype; USE nrutil, ONLY : assert_eq
IMPLICIT NONE
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y,dydx
REAL(SP), INTENT(IN) :: x,h
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: yout,yerr

```



```

INTERFACE
SUBROUTINE derivs(x,y,dydx)
USE modnuc1
IMPLICIT NONE
REAL(SP), INTENT(IN) :: x
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(IN) :: y
REAL(SP), DIMENSION(:), INTENT(OUT) :: dydx
END SUBROUTINE derivs
END INTERFACE

! Given values for N variables y and their derivatives dydx known at x, use the
! fifth order Cash-Karp Runge-Kutta method to advance the solution over an
! interval h and return the incremented variables as yout. Also return an
! estimate of the local truncation error in yout using the embedded fourth order
! method. The user supplies the subroutine derivs(x,y,dydx),
! which returns derivatives dydx at x.

INTEGER(I4B) :: ndum
REAL(SP), DIMENSION(size(y)) :: ak2,ak3,ak4,ak5,ak6,ytemp
REAL(SP), PARAMETER :: A2=0.2_sp,A3=0.3_sp,A4=0.6_sp,A5=1.0_sp,&
A6=0.875_sp,B21=0.2_sp,B31=3.0_sp/40.0_sp,B32=9.0_sp/40.0_sp,&
B41=0.3_sp,B42=-0.9_sp,B43=1.2_sp,B51=-11.0_sp/54.0_sp,&
B52=2.5_sp,B53=-70.0_sp/27.0_sp,B54=35.0_sp/27.0_sp,&
B61=1631.0_sp/55296.0_sp,B62=175.0_sp/512.0_sp,&
B63=575.0_sp/13824.0_sp,B64=44275.0_sp/110592.0_sp,&
B65=253.0_sp/4096.0_sp,C1=37.0_sp/378.0_sp,&
C3=250.0_sp/621.0_sp,C4=125.0_sp/594.0_sp,&
C6=512.0_sp/1771.0_sp,DC1=C1-2825.0_sp/27648.0_sp,&
DC3=C3-18575.0_sp/48384.0_sp,DC4=C4-13525.0_sp/55296.0_sp,&
DC5=-277.0_sp/14336.0_sp,DC6=C6-0.25_sp
ndum=assert_eq(size(y),size(dydx),size(yout),size(yerr),'rkck')
ytemp=y+B21*h*dydx ! First step.
call derivs(x+A2*h,ytemp,ak2) ! Second step.
ytemp=y+h*(B31*dydx+B32*ak2)
call derivs(x+A3*h,ytemp,ak3) ! Third step.
ytemp=y+h*(B41*dydx+B42*ak2+B43*ak3)
call derivs(x+A4*h,ytemp,ak4) ! Fourth step.
ytemp=y+h*(B51*dydx+B52*ak2+B53*ak3+B54*ak4)
call derivs(x+A5*h,ytemp,ak5) ! Fifth step.
ytemp=y+h*(B61*dydx+B62*ak2+B63*ak3+B64*ak4+B65*ak5)
call derivs(x+A6*h,ytemp,ak6) ! Sixth step.
yout=y+h*(C1*dydx+C3*ak3+C4*ak4+C6*ak6)
! Accumulate increments with proper weights.
yerr=h*(DC1*dydx+DC3*ak3+DC4*ak4+DC5*ak5+DC6*ak6)
! Estimate error as difference between fourth and fifth order methods.

END SUBROUTINE rkck

```


Annexe B

Graphique $C(t)$ dans le régime de croissance

Le complexité de la fonction $J_0(C)$ représentant le taux de nucléation est une des raisons pour lesquelles le système d'équations différentielles du chapitre 3 doit être résolu de façon numérique. Toutefois, je peux étudier analytiquement le régime de croissance (lorsque la nucléation est assez lente pour être négligée). J'ai déjà établi que la distribution du rayon des amas subit une translation dans ce régime, avec $d\langle r \rangle / dt = C$ (équation 6.1). Dans cette annexe, je dérive analytiquement la portion du graphique $C(t)$ dans le régime de croissance. Toutes les variables seront exprimées en unités naturelles.

Je débute avec l'équation 3.45 qui décrit l'évolution temporelle de C dans mon modèle. En posant $J_0 = 0$ dans cette équation (régime de croissance) et en supposant que $C \gg C_{eq}$, ce qui permet d'ignorer ω_n^- , cette équation devient :

$$\frac{dC}{dt} = - \sum_n \omega_n^+ N_n, \quad (\text{B.1})$$

où la somme inclut toutes les tailles d'amas présentes dans le système. Je traite ensuite n comme une variable continue en remplaçant la somme par une intégrale :

$$\frac{dC}{dt} = - \int_n \omega^+(n) N(n) dn. \quad (\text{B.2})$$

En substituant dans ce résultat l'équation pour ω_n^+ (5.2) et en changeant la variable de n à r

(grâce à l'équation 3.15), j'obtiens :

$$\frac{dC}{dt} = - \int_r 4\pi r^2 C N(r) dr, \quad (\text{B.3})$$

où $N(r)dr$ correspond au nombre d'amas (par unité de volume) dont le rayon est compris entre r et $r + dr$. Puisque la nucléation est négligée ici, le nombre total d'amas (par unité de volume) $N = \sum_n N_n = \int_r N(r)dr$ est constant et l'équation B.3 est équivalente à :

$$\frac{dC}{dt} = -4\pi N \langle r^2 \rangle C = -4\pi N (\langle r \rangle^2 + \sigma_r^2) \frac{dr}{dt}, \quad (\text{B.4})$$

où j'ai utilisé l'équation $d\langle r \rangle / dt = C$ du régime de croissance. Je note aussi que l'écart-type σ_r reste constant dans ce régime.

En appliquant la règle de la dérivée en chaîne à l'équation B.4, j'en déduis l'équation :

$$\frac{dC}{d\langle r \rangle} = -4\pi N (\langle r \rangle^2 + \sigma_r^2) \quad (\text{B.5})$$

dont l'intégrale est :

$$C = -4\pi N \left(\frac{\langle r \rangle^3}{3} + \sigma_r^2 \langle r \rangle \right) + c_1, \quad (\text{B.6})$$

avec une constante d'intégration c_1 . Puisque C (et donc le taux de croissance de $\langle r \rangle$) diminue à mesure que $\langle r \rangle$ augmente, il faut que $\langle r \rangle$ s'approche d'une valeur maximale asymptotique $\langle r \rangle_\infty$ lorsque C tend vers 0. Ceci me permet de déterminer c_1 et de ré-écrire l'équation B.6 ainsi :

$$C = -4\pi N \left[\frac{\langle r \rangle^3 - \langle r \rangle_\infty^3}{3} + \sigma_r^2 (\langle r \rangle - \langle r \rangle_\infty) \right]. \quad (\text{B.7})$$

En utilisant $d\langle r \rangle / dt = C$ et l'équation B.7, je peux exprimer le temps écoulé depuis le début du régime de croissance ($t - t_i$) comme une intégrale de $\langle r \rangle$:

$$-4\pi N(t - t_i) = \int_{\langle r \rangle_i}^{\langle r \rangle} \frac{d\langle r \rangle}{\frac{1}{3} (\langle r \rangle^3 - \langle r \rangle_\infty^3) + \sigma_r^2 (\langle r \rangle - \langle r \rangle_\infty)}. \quad (\text{B.8})$$

L'intégrale de l'équation B.8 se décompose en fractions partielles :

$$-4\pi N(t - t_i) = \int_{\langle r \rangle_i}^{\langle r \rangle} \frac{d\langle r \rangle}{\langle r \rangle_\infty^2 + \sigma_r^2} \left(\frac{1}{\langle r \rangle - \langle r \rangle_\infty} - \frac{\langle r \rangle + 2\langle r \rangle_\infty}{\langle r \rangle^2 + \langle r \rangle \langle r \rangle_\infty + \langle r \rangle_\infty^2 + 3\sigma_r^2} \right). \quad (\text{B.9})$$

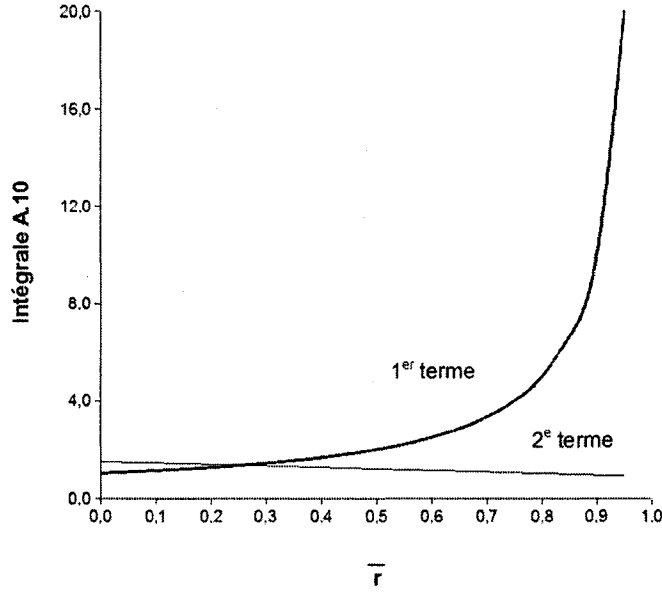


FIG. B.1 – Valeur des termes de l'intégrale A.10 selon $\bar{r}$

Pour simplifier cette intégrale, je définis $\bar{r} = \langle r \rangle / \langle r \rangle_\infty$ et $\bar{\sigma} = \sigma_r / \langle r \rangle_\infty$:

$$4\pi N(t - t_i)(\langle r \rangle_\infty^2 + \sigma_r^2) = \int_{\bar{r}_i}^{\bar{r}} d\bar{r} \left(\frac{1}{1 - \bar{r}} + \frac{\bar{r} + 2}{\bar{r}^2 + \bar{r} + 1 + 3\bar{\sigma}} \right). \quad (\text{B.10})$$

La Figure B.1 montre que le premier terme de l'intégrale croît beaucoup plus vite avec $\bar{r}$. J'ai utilisé $\bar{\sigma} = 1/3$, ce qui est typique des valeurs de $\sigma_r / \langle r \rangle$ observées au chapitre 6. Dans mes simulations, le régime de croissance sans nucléation significative survient lorsque environ 80% de la concentration initiale de soluté est épuisée (voir Figure 6.3). J'ignorerai donc le deuxième terme de l'intégrale B.10. En effectuant l'intégrale avec cette approximation et en isolant $\langle r \rangle$, j'obtiens :

$$\langle r \rangle = \langle r \rangle_\infty + (\langle r \rangle_i - \langle r \rangle_\infty) e^{-4\pi N(\langle r \rangle_\infty^2 + \sigma_r^2)(t - t_i)}, \quad (\text{B.11})$$

dont la dérivée selon t est égale à C :

$$C = 4\pi N(\langle r \rangle_\infty^2 + \sigma_r^2)(\langle r \rangle_\infty - \langle r \rangle_i) e^{-4\pi N(\langle r \rangle_\infty^2 + \sigma_r^2)(t - t_i)}. \quad (\text{B.12})$$

L'équation B.12 correspond à la forme générale :

$$C = C_i e^{-\frac{t - t_i}{\tau}}, \quad (\text{B.13})$$

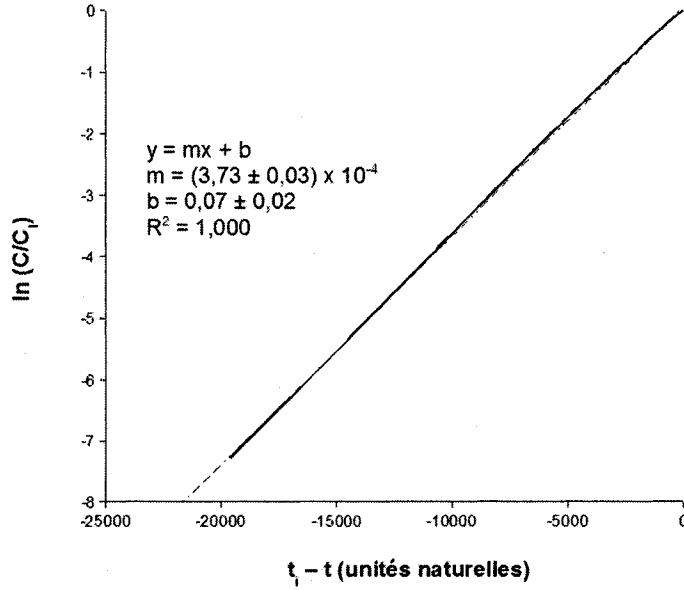


FIG. B.2 – Logarithme de C en fonction de t pour le régime de croissance. La ligne pointillée représente la droite de régression linéaire.

avec un temps caractéristique :

$$\tau = \frac{1}{4\pi N(< r >_{\infty}^2 + \sigma_r^2)} \quad (\text{B.14})$$

Il reste à appliquer l'équation B.13 à mes résultats numériques. J'utilise les paramètres de base du chapitre 6 ($C_i' = 10^{-3}$, $\Delta g_S^{0'} = 25$ et $\beta = 2,1$) pour obtenir numériquement le graphique de la concentration en fonction du temps. Pour me situer dans le régime de croissance (d'après la Figure 6.3, je choisis un temps initial $t_i = 1,14 \times 10^4$ et la concentration correspondante $C_i = 2,5 \times 10^{-4}$. (Attention : Cette dernière C_i marque le début du régime de croissance alors que C_i' est la concentration initiale avant toute précipitation.)

Pour la portion choisie de la courbe de concentration en fonction du temps, je trace le graphique $\ln(C/C_i)$ en fonction de $t_i - t$. Tel qu'illustré à la Figure B.2, j'obtiens une pente de $(3,73 \pm 0,04) \times 10^{-4}$, d'où je déduis $\tau = 2,68 \times 10^3$. L'ordonnée à l'origine n'est pas exactement nulle, mais plutôt égale à $0,07 \pm 0,02$.

En comparaison, si je substitue le rayon moyen à $C_f = 10^{-7}$ (comme estimation de $< r >_{\infty}$), ainsi que mes valeurs simulées pour N et σ_r^2 à la fin de la phase de nucléation, l'équation B.14

me permet de calculer $\tau = 2,62 \times 10^3$, qui s'approche à 2% de la valeur déduite des résultats expérimentaux et ce malgré l'approximation que j'ai effectuée pour évaluer l'intégrale B.10.

Bibliographie

- [Avrami 1939] M. Avrami, « Kinetics of phase change I : General theory », *Journal of Chemical Physics* **7**(12), 1103-1112.
- [Avrami 1940] M. Avrami, « Kinetics of phase change II : Transformation-time relations for random distributions of nuclei », *Journal of Chemical Physics* **8**(2), 212-224.
- [Avrami 1941] M. Avrami, « Kinetics of phase change III », *Journal of Chemical Physics* **9**(2), 177-184.
- [Becker 1935] R. Becker et W. Döring, « Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen », *Annalen der Physik* **416**(8), 719-752.
- [Bernát 1983] I. Bernát, *Iron metabolism* (Plenum Press, New York).
- [Benson 1951] G.C. Benson et R. Shuttleworth, « The surface energy of small nuclei », *Journal of Chemical Physics* **19**(1), 130-131.
- [Buffle 1989] J. Buffle, R.R. de Vitre, D. Perret et G.G. Leppard, « Physico-chemical characteristics of a colloidal iron phosphate species formed at the oxic-anoxic interface of a eutrophic lake », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(2), 399-408.
- [Burton 1951] W.K. Burton, N. Cabrera et F.C. Frank, « The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **243**(866), 299-358.
- [Chacron 1999] M. Chacron et I. L'Heureux, « A new model of periodic precipitation incorporating nucleation, growth and ripening », *Physics Letters A* **263**(1-2), 70-77.
- [Chasteen 1999] N.D. Chasteen et P.M. Harrison, « Mineralization in ferritin : An efficient means of iron storage », *Journal of Structural Biology* **126**(3), 182-194.

- [Cudennec 2006] Y. Cudennec et A. Lecerf, « The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited », *Journal of Solid State Chemistry* **179**(3), 716-722.
- [Cundy 2005] C.S. Cundy et P.A. Cox, « The hydrothermal synthesis of zeolites : Precursors, intermediates and reaction mechanism », *Microporous and Mesoporous Materials* **82**(1-2), 1-78.
- [Davis 2004] J.A. Davis, D.E. Meece, M. Kohler et G.P. Curtis, « Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(6), 1379-1387.
- [Defay 1951] R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption* (Desser, Liège).
- [Dirksen 1991] J.A. Dirksen et T.A. Ring, « Fundamentals of crystallization : Kinetic effects on particle size distributions and morphology », *Chemical Engineering Science* **46**(10), 2389-2427.
- [Drits 1993] V.A. Drits, B.A. Sakharov, A.L. Salyn et A. Manceau, « Structural model for ferrihydrite », *Clay Minerals* **28**(2), 185-207.
- [Dufour 1963] L. Dufour et R. Defay, *Thermodynamics of Clouds* (Academic Press, New York).
- [Dunning 1969] W.J. Dunning, « General and theoretical introduction », dans A.C. Zettlemoyer (éd.), *Nucleation* (Dekker, New York).
- [Dunning 1973] W.J. Dunning, « Ripening and ageing processes in precipitates », dans A.L. Smith (éd.), *Particle Growth in Suspensions* (Academic Press, New York).
- [Ferris 1989] F.G. Ferris, K. Tazaki et S.W. Fyfe, « Iron oxides in acid mine drainage environments and their association with bacteria », *Chemical geology* **74**(3-4), 321-330.
- [Ford 1999] R.G. Ford, K.M. Kemner et P.M. Bertsch, « Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrihydrite coprecipitates », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(1), 39-48.
- [Garside 1985] J. Garside, « Industrial crystallization from solution », *Chemical Engineering Science* **40**(1), 3-26.
- [Gibbs 1876] J.W. Gibbs, « On the equilibrium of heterogeneous substances », *Transactions of the Connecticut Academy III*, pp.108-248,343-524.

- [Gloter 2004] A. Gloter, M. Zbinden, F. Guyot, F. Gaill et C. Colliex, « TEM-EELS study of natural ferrihydrite from geological–biological interactions in hydrothermal systems », *Earth and Planetary Science Letters* **222**(3-4), 947-957.
- [Granasy 2002] L. Granasy et T. Pusztai, « Interfacial properties deduced from nucleation experiments : A Cahn–Hilliard analysis », *Journal of Chemical Physics* **117**(13), 6157-6168.
- [Guyodo 2006] Y. Guyodo, S.K. Banerjee, R.L. Penn, D. Burleson, T.S. Berquo, T. Seda et P. Solheid, « Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles », *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **154**(3-4), 222-233.
- [Hogg 2001] R.V. Hogg et E.A. Tanis, *Probability and Statistical Inference*, 6^e éd. (Prentice Hall, New Jersey).
- [Hulburt 1964] H.M. Hulburt et S. Katz, « Some problems in particle technology : A statistical mechanical formulation », *Chemical Engineering Science* **19**(8), 555-574.
- [Jäckel 2005] U. Jäckel, S. Russo et S. Schnell, « Enhanced iron reduction by iron supplement : A strategy to reduce methane emission from paddies », *Soil Biology and Biochemistry* **37**(11), 2150-2154.
- [Jambor 1998] J.L. Jambor et J.E. Dutrizac, « Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide », *Chemical Reviews* **98**(7), 2549-2586.
- [Janney 2000a] D.E. Janney, J.M. Cowley et P.R. Buseck, « Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction », *American Mineralogist* **85**(9), 1180-1187.
- [Janney 2000b] D.E. Janney, J.M. Cowley et P.R. Buseck, « Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite », *Clays and Clay Minerals* **48**(1), 111-119.
- [Janney 2001] D.E. Janney, J.M. Cowley et P.R. Buseck, « Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction », *American Mineralogist* **86**(3), 327-335.
- [Jönsson 2006] Jörgen Jönsson, Julia Jönsson et L. Lövgren, « Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage », *Applied Geochemistry* **21**(3), 437-445.
- [Kahlweit 1970] M. Kahlweit, « Precipitation and aging », dans H. Eyring, D. Henderson et W. Jost (éds.), *Physical chemistry, an advanced treatise* (Academic Press, New York).

- [Kahlweit 1976] M. Kahlweit, « On the kinetics of precipitation », *Faraday Discussions of the Chemical Society* **61**, 48-52.
- [Karapinar 2003] N. Karapinar, « Magnetic separation of ferrihydrite from wastewater by magnetic seeding and high-gradient magnetic separation », *International Journal of Mineral Processing* **71**(1-4), 45-54.
- [Kashchiev 1969] D. Kashchiev, « Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics », *Surface Science* **14**(1), 209-220.
- [Katsev 2006] S. Katsev, I. Tsandev, I. L'Heureux et D.G. Rancourt, « Factors controlling long-term phosphorus efflux from lake sediments : Exploratory reactive-transport modeling », *Chemical Geology* **234**(1-2), 127-147.
- [Kile 2000] D.E. Kile, D.D. Eberl, A.R. Hoch et M.M. Reddy, « An assessment of calcite crystal growth mechanisms based on crystal size distributions », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(17), 2937-2950.
- [Kirkwood 1949] J.G. Kirkwood et F.P. Buff, « The statistical mechanical theory of surface tension », *Journal of Chemical Physics* **17**(3), 338-343.
- [Kennedy 2004] C.B. Kennedy, S.D. Scott et F.G. Ferris, « Hydrothermal phase stabilization of 2-line ferrihydrite by bacteria », *Chemical Geology* **212**(3-4), 269-277.
- [Kwon 2007] Y.-I. Kwon, B. Dai et J.J. Derby, « Assessing the dynamics of liquid-phase solution growth via step growth models : From BCF to FEM », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53**(3-4), 167-206.
- [Laloue 2007] N. Laloue, F. Couenne, Y. Le Gorrec, M. Kohl, D. Tanguy et M. Tayakout-Fayolle, « Dynamic modeling of a batch crystallization process : A stochastic approach for agglomeration and attrition process », *Chemical Engineering Science* **62**(23), 6604-6614.
- [Langmuir 1997] D. Langmuir, *Aqueous Environmental Geochemistry* (Prentice Hall, New York).
- [Lasaga 1990] A.C. Lasaga, « Atomic treatment of mineral-water surface reactions », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **23**, 17-85.

- [Lasaga 1998] A.C. Lasaga, *Kinetic theory in the Earth sciences* (Princeton University Press, Princeton).
- [Lifshitz 1961] I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19**(1-2), 35-50.
- [Lioliou 2007] M.G. Lioliou, C.A. Paraskeva, P.G. Koutsoukos et A.C. Payatakes, « Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz », *Journal of Colloid and Interface Science* **308**(2), 421-428.
- [Liu 2007] H. Liu, P. Li, M. Zhu, Y. Wei et Y. Sun, « Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite », *Journal of Solid State Chemistry* **180**(7), 2121-2128.
- [Loan 2005] M. Loan, W.R. Richmond et G.M. Parkinson, « On the crystal growth of nanoscale schwertmannite », *Journal of Crystal Growth* **275**(1-2), e1875-e1881.
- [Lothe 1962] J. Lothe et G.M. Pound, « Reconsiderations of nucleation theory », *Journal of Chemical Physics* **36**(8), 2080-2085.
- [Madras 2004] G. Madras et B.J. McCoy, « Reversible crystal growth–dissolution and aggregation–breakage : Numerical and moment solutions for population balance equations », *Powder Technology* **143-144**, 297-307.
- [Majzlan 2004] J. Majzlan, A. Navrotsky et U. Schwertmann, « Thermodynamics of iron oxides : Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(5), 1049-1059.
- [Majzlan 2007] J. Majzlan, B. Lalinska, M. Chovan, L. Jurkovic, S. Milovska et J. Gottlicher, « The formation, structure, and ageing of As-rich hydrous ferric oxide at the abandoned Sb deposit Pezinok (Slovakia) », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(17), 4206-4220.
- [Margolis 1974] G. Margolis et E.B. Gutoff, « Simulation of the precipitation of silver bromide photographic emulsions », *AIChE Journal* **20**(3), 467-474.
- [Maris 2006] H.J. Maris, « Introduction to the physics of nucleation » *Comptes Rendus Physique* **7**(9-10), 946-958.

- [Markov 2003] I.V. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, 2^e éd. (World Scientific, Singapour).
- [Marqusee 1984] J.A. Marqusee et J. Ross, « Theory of Ostwald ripening : Competitive growth and its dependence on volume fraction », *Journal of Chemical Physics* **80**(1), 536-543.
- [Martins 2006] P.M. Martins et F. Rocha, « A new theoretical approach to model crystal growth from solution », *Chemical Engineering Science* **61**(17), 5696-5703.
- [Martins 2007] P.M. Martins et F. Rocha, « Characterization of crystal growth using a spiral nucleation model », *Surface Science* **601**(16), 3400-3408.
- [Matsoukas 1989] T. Matsoukas et E. Gulari, « Monomer-addition growth with a slow initiation step : A growth model for silica particles from alkoxides », *Journal of Colloid and Interface Science* **132**(1), 13-21.
- [Mazeina 2005] L. Mazeina and A. Navrotsky, « Clays and Clay Minerals », *Surface enthalpy of goethite* **53**(2), 113-122.
- [McCabe 1929] W.L. McCabe, « Crystal growth in aqueous solutions : I. Theory », *Industrial and Engineering Chemistry* **21**(1), 30-33.
- [Michel 2007] F.M. Michel, L. Ehm, S.M. Antao, P.L. Lee, P.J. Chupas, G. Liu, D.R. Stron-
gin, M.A.A. Schoonen, B.L. Phillips et J.B. Parise, « The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material », *Science* **316**(5832), 1726-1729.
- [Mohan 2002] R. Mohan et A.S. Myerson, « Growth kinetics : a thermodynamic approach », *Chemical Engineering Science* **57**(20), 4277-4285.
- [Nielsen 1961] A.E. Nielsen, « Diffusion controlled growth of a moving sphere : The kinetics of crystal growth in potassium perchlorate precipitation », *Journal of Physical Chemistry* **65**, 46.
- [Nielsen 1964] A.E. Nielsen, *Kinetics of precipitation* (Pergamon Press, Oxford).
- [Nielsen 1969] A.E. Nielsen, « Nucleation and growth of crystals at high supersaturation », *Kristall und Technik* **4**, 17-38.
- [Nielsen 1971] A.E. Nielsen et O. Söhnel, « Interfacial tensions electrolyte crystal-aqueous so-
lution, from nucleation data », *Journal of Crystal Growth* **11**(3), 233-242.
- [Nielsen 1980] A.E. Nielsen, « Transport control in crystal growth from solution », *Croatia
Chemica Acta* **53**, 255-279.

- [Nielsen 1981] A.E. Nielsen, « Theory of electrolyte crystal growth the parabolic rate law », *Pure and Applied Chemistry* **53**, 2025-2039.
- [Oxtoby 1988] D.W. Oxtoby et R. Evans, « Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition », *Journal of Chemical Physics* **89**(12), 7521-7530.
- [Press 1996] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling et B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 90 : The Art of Parallel Scientific Computing*, 2^e éd. (Cambridge University Press, Cambridge).
- [Privman 1999] V. Privman, D.V. Goia, J. Park et E. Matijevic, « Mechanism of formation of monodispersed colloids by aggregation of nanosize precursors », *Journal of Colloid and Interface Science* **213**(1), 36-45.
- [Quintana 2006] C. Quintana, S. Bellefqih, J.Y. Laval, J.L. Guerquin-Kern, T.D. Wu, J. Avila, I. Ferrer, R. Arranz et C. Patino, « Study of the localization of iron, ferritin, and hemosiderin in Alzheimer's disease hippocampus by analytical microscopy at the subcellular level », *Journal of Structural Biology* **153**(1), 42-54.
- [Rancourt 2001a] D.G. Rancourt, « Magnetism of Earth, planetary, and environmental nanoparticles », *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **44**, 217-292.
- [Rancourt 2001b] D.G. Rancourt, D. Fortin, T. Pichler, P.-J. Thibault, G. Lamarche, R.V. Morris et P.H.J. Mercier, « Mineralogy of a natural As-rich hydrous ferric oxide coprecipitate formed by mixing of hydrothermal fluid and seawater : Implications regarding surface complexation and color banding in ferrihydrite deposits », *American Mineralogist* **86**(7-8), 834-851.
- [Rancourt 2004] D.G. Rancourt, F. González-Lucena et P.-J. Thibault, « Magnetic granulometry from equilibrium magnetization measurements : Mineral magnetometry of superparamagnetic particles and application to synthetic ferrihydrites », *American Mineralogist* **89**(7), 987-997.
- [Rancourt 2005] D.G. Rancourt, P.-J. Thibault, D. Mavrocordatos et G. Lamarche, « Hydrous ferric oxide precipitation in the presence of nonmetabolizing bacteria : Constraints on the mechanism of a biotic effect », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(3), 553-577.

- [Rancourt 2008] D.G. Rancourt et J.-F. Meunier, « Constraints on structural models of ferrihydrite, as a nanocrystalline material », *American Mineralogist* (accepté le 14 mars 2008).
- [Richmond 2005] W.R. Richmond, M. Loan, M. Newman et G.M. Parkinson, « Zinc sulfide as a solid phase additive for improving the processing characteristics of ferrihydrite residues », *Hydrometallurgy* **78**(3-4), 172-179.
- [Ristic 2007] M. Ristic, E. De Grave, S. Music, S. Popovic et Z. Orehovec, « Transformation of low crystalline ferrihydrite to α -Fe₂O₃ in the solid state », *Journal of Molecular Structure* **834-836**, 454-460.
- [Root 2007] R.A. Root, S. Dixit, K.M. Campbell, A.D. Jew, J.G. Hering et P.A. O'Day, « Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(23), 5782-5803.
- [Rose 1996] J. Rose, A. Manceau, J.-Y. Bottero, A. Masion et F. Garcia, « Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxide in the presence of PO₄ ions. 1. Fe K-edge EXAFS study », *Langmuir* **12**(26), 6701-6707.
- [Ruckenstein 2005] E. Ruckenstein et Y.S. Djikaev, « Recent developments in the kinetic theory of nucleation », *Advances in Colloid and Interface Science* **118**(1-3), 51-72.
- [Randolph 1962] A.D. Randolph et M.A. Larson, « Transient and steady state size distributions in continuous mixed suspension crystallizers », *AIChE Journal* **8**(5), 639-645.
- [Schwertmann 1983] U. Schwertmann et E. Murad, « The effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite », *Clays and Clay Minerals* **31**(4), 277-284.
- [Schwertmann 1999] U. Schwertmann, J. Friedl et H. Stanjek, « From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite », *Journal of Colloid and Interface Science* **209**(1), 215-223.
- [Schwertmann 2000] U. Schwertmann et R.M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, 2^e éd. (Wiley-VCH, Weinheim).
- [Schultz 1987] M.F. Schultz, M.M Benjamin et J.F. Ferguson, « Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite : reversibility of the reaction and sorption properties of regenerated solid », *Environmental Science and Technology* **21**(9), 863-869.

- [Sherman 2003] D.M. Sherman et S.R. Randall, « Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides : Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(22), 4223-4230.
- [Smoluchowski 1917] M. von Smoluchowski, « Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen », *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **92**, 129-168.
- [Söhnel 1982] O. Söhnel, « Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tensions from crystallization data », *Journal of Crystal Growth* **57**(1), 101-108.
- [Spadini 1994] L. Spadini, A. Manceau, P.W. Schindler et L. Charlet, « Structure and stability of Cd²⁺ surface complexes on ferric oxides : 1. Results from EXAFS spectroscopy », *Journal of Colloid and Interface Science* **168**(1), 73-86.
- [Stipp 2002] S.L.S. Stipp, M. Hansen, R. Kristensen, M.F. Hochella, L. Bennedsen, K. Dideriksen, T. Balic-Zunic. D. Léonard et H.-J. Mathieu, « Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment », *Chemical Geology* **190**(1-4), 321-337.
- [Stoffers 1993] P. Stoffers, G.P. Glasby, D. Stuben, R.M. Renner, T.G. Pierre, J. Webb et C.M. Cardile, « Comparative mineralogy and geochemistry of hydrothermal iron-rich crusts from the Pitcairn, Teahitia-Mehetia, and Macdonald hot spot areas of the S.W. Pacific », *Marine Georesources and Geotechnology* **11**(1), 45-86.
- [Stumm 1992] W. Stumm, *Chemistry of the solid-water interface* (Wiley, New York).
- [Sunda 2001] W.G. Sunda, « Bioavailability and bioaccumulation of iron in the sea », dans D.R. Turner et K.A. Hunter (éds.), *The biogeochemistry of iron in seawater* (Wiley, Chichester).
- [Symons 1998] M.C.R. Symons et J.M.C. Gutteridge, *Free radicals and iron : Chemistry, biology, and medicine* (Oxford University Press, New York).
- [Thompson 2006] A. Thompson, O.A. Chadwick, D.G. Rancourt et J. Chorover, « Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(1), 1710-1727.
- [Tipping 1981] E. Tipping, C. Woof et D. Cooke, « Iron oxide from a seasonally anoxic lake », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**(9), 1411-1419.
- [Towe 1967] K.M. Towe et W. Bradley, « Mineralogical constitution of colloidal hydrous ferric oxides », *Journal of Colloid and Interface Science* **24**(3), 384-392.

- [Trivedi 2004] P. Trivedi, J.A. Dyer, D.L. Sparks et K. Pandya, « Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite », *Journal of Colloid and Interface Science* **270**(1), 77-85.
- [Tyrrell 1961] H.J.V. Tyrrell, *Diffusion and Heat Flow in Liquids* (Butterworths, Londres).
- [Van der Zee 2003] C. van der Zee, D.R. Roberts, D.G. Rancourt et C.P. Slomp, « Nanogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments », *Geology* **31**(11), 993-996.
- [Van der Zee 2005] C. van der Zee, C.P. Slomp, D.G. Rancourt, G.J. de Lange et W. van Raaphorst, « A Mössbauer spectroscopic study of the iron redox transition in eastern Mediterranean sediments », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(2), 441-453.
- [Volmer 1926] M. Volmer et A. Weber, « Keimbildung in übersättigten Gebilden », *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **119**, 277-301.
- [Walton 1962] D. Walton, « Nucleation of vapor deposits », *Journal of Chemical Physics* **37**(10), 2182-2188.
- [Walton 1969] A.G. Walton, « Nucleation in liquids and solutions », dans A.C. Zettlemoyer (éd.), *Nucleation* (Marcel Dekker, New York).
- [Waychunas 2002] G.A. Waychunas, C.C. Fuller et J.A. Davis, « Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I : X-ray absorption extended fine structure spectroscopy analysis », *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(7), 1119-1137.
- [Weaver 1984] B.L. Weaver et J. Tarney, « Empirical approach to estimating the composition of the continental crust », *Nature* **310**, 575-577.
- [Zeldovich 1943] J.B. Zeldovich, « On the theory of new phase formation ; cavitation », *Acta Physica Chimica URSS* **18**, 1-22.
- [Zhao 1993] J. Zhao, F.E. Huggins, Z. Feng et G.P. Huffman, « Ferrihydrite : Surface structure and its effects on phase transformation », *Clays and Clay Minerals* **42**(6), 737-746.
- [Zukoski 1990] C.F. Zukoski, M.K. Chow et G.H. Bogush, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **180**, 131-140.