

THEORIE DEBYE-HÜCKEL

(1923)

Interaction ion-ion.

1

Par définition, un gaz parfait est un gaz où il n'y a pas d'interaction entre ses particules. Sinon, il s'agit d'un gaz réel.

A l'exception des gaz parfaits, il y a toujours des interactions entre les particules des gaz et des solutions.

Dans les solutions électrolytiques, quand les ions se trouvent très éloignés les uns des autres (cas des solutions diluées), les interactions sont, principalement, électrostatiques (selon la loi de Coulomb (1785) qui exprime la force de l'interaction électrique entre deux particules chargées : q_1 et q_2 :

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}$$

Encore, à des distances plus petites entre particules (c'est-à-dire aux concentrations plus grandes) commence le recouvrement des couches de solvation : c'est l'interaction ion-dipôle ; puis on assiste à la formation d'associations et de complexes ; où l'interaction n'est plus électrostatique.

Toutes ces interactions peuvent être décrites en utilisant l'activité au lieu de la concentration. En effet la concentration (c) montre la quantité des ions présente en solution ; par contre, l'activité (a) indique le pourcentage (γ_i) des ions de type i qui sont actifs et qui caractérisent la solution. Ainsi, on peut dire que l'activité est une correction de la concentration :

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

Le coefficient d'activité (γ_i) est resté jusqu'à 1923 une quantité expérimentale. Depuis, elle est devenue prévisible théoriquement (calculable par les

relations de Debye-Hückel).

L'expression générale du potentiel chimique d'une particule i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, T, P}$$

où G - Energie de Gibbs

N_i - pourcentage molaire d'une particule de type i .

N_j - pourcentage molaire des particules de type $j \neq i$

T - Température

P - Pression.

Si i est ^{une} particule chargée, cette expression ne peut pas décrire ce processus, puisqu'il est impossible d'ajouter à la solution des ions d'un seul type. Chaque ion est toujours accompagné par un autre ion de charge opposée: c'est le principe d'électroneutralité.

Ainsi, l'énergie libre G change avec l'ajout d'un sel. Le changement est caractérisé par le potentiel chimique du sel:

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln (a_s/a_s^\circ).$$

où a_s - activité du sel

a_s° - activité du sel dans un état standard choisi.

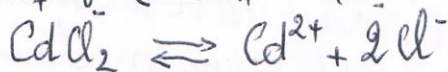
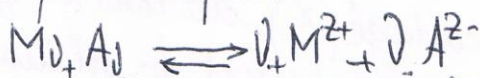
μ_s° - valeur standard du potentiel chimique, correspondant arbitrairement à $a_s = a_s^\circ$; généralement $a_s^\circ = 1 \text{ mole/l}$

donc: $\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s$ donc a_s aussi en mole/l.

On suppose aussi que cette relation est valable pour un ion i :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

Tout sel peut être représenté par:



m

$$C_+ = \nu_+ m \text{ et } C_- = \nu_- m$$

$$a_+ = \gamma_+ C_+ = \gamma_+ \nu_+ m \quad a_- = \gamma_- \nu_- m$$

Donc le potentiel chimique du sel:

$$\mu_s = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- \text{ et } \mu_s^\circ = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ$$

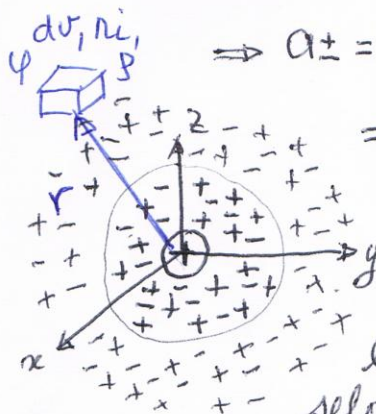
$$\begin{aligned} \text{On obtient: } \mu_s^\circ + RT \ln a_s &= \nu_+ (\mu_+^\circ + RT \ln a_+) + \nu_- (\mu_-^\circ + RT \ln a_-) \\ &= \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT \ln a_+^{\nu_+} + RT \ln a_-^{\nu_-} \\ &= \mu_s^\circ + RT \ln a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow a_{\pm} = a_{\pm} = a_{+}^{z_{+}} \cdot a_{-}^{z_{-}}$$

Pour décrire les propriétés des électrolytes on introduit la notion d'activité moyenne : $a_{+}^{z_{+}} \cdot a_{-}^{z_{-}} = a_{\pm}^{z_{+}+z_{-}} = a_{\pm}^{z_{\pm}} = a_{\pm}$ avec $z_{\pm} = |z_{+}| + |z_{-}|$

$$\Rightarrow a_{\pm} = (a_{+}^{z_{+}} \cdot a_{-}^{z_{-}})^{1/z_{\pm}} = \left[(\gamma_{+}^{z_{+}} m)^{z_{+}} \cdot (\gamma_{-}^{z_{-}} m)^{z_{-}} \right]^{1/z_{\pm}}$$

$$= (\gamma_{+}^{z_{+}} \gamma_{-}^{z_{-}})^{1/z_{\pm}} \cdot (v_{+}^{z_{+}} v_{-}^{z_{-}})^{1/z_{\pm}} m = \gamma_{\pm} \cdot L \cdot m$$



d'après cette théorie chaque ion est pris comme ion-central ($\oplus$) entouré d'une atmosphère ionique (formée par les ions qui entourent l'ion central et qui interagissent avec lui selon des forces de Coulomb). La charge de l'ion central ($z_i q_0$) doit être égale à la somme des charges des ions qui composent l'atmosphère ionique : $\sum q_i = -z_i q_0$.

Le potentiel chimique ϕ autour de l'ion central est défini comme le travail nécessaire pour déplacer l'unité de charge de ∞ dans le vide jusqu'à ce point.

Comme l'atmosphère ionique (**AI**) est sphérique, on utilise la loi de POISSON pour un système sphérique :

$$\begin{cases} \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = -\rho / \epsilon \epsilon_0 \\ \text{ou } \nabla^2 \phi = -\rho / \epsilon \epsilon_0 \end{cases}$$

Cette loi lie la densité de charge volumique ρ avec le potentiel ϕ à une distance r de l'ion central (**IC**).

avec : $\nabla^2 \phi = \frac{d^2 \phi}{dx^2} + \frac{d^2 \phi}{dy^2} + \frac{d^2 \phi}{dz^2}$

ρ - densité de charge volumique : [Coulomb/ M^3]

n_i - concentration de l'ion i dans dv , [ions/ M^3].

La concentration de l'ion i au point de potentiel ϕ est en relation avec sa concentration $n_{i,0}$ où le potentiel $\phi = 0$ selon l'équation de BOLTZMAN : $n_i = n_{i,0} e^{-W_i / kT}$

Dans ce modèle, on tient compte uniquement des forces de COULOMB; donc $W_i = z_i q_0 \phi$ - énergie d'interaction électrostatique des ions.

$$n_i \cdot \delta_v = [\text{ions}/\text{m}^3] \times [\text{m}^3] = [\text{ions}].$$

$$n_i \cdot \delta_v \times z_i e_0 \text{ [coul.]}$$

$$\rho = \sum \frac{n_i \delta_v \cdot z_i e_0}{\delta_v} = \sum n_i z_i e_0$$

$$\rho = \sum n_{i0} \cdot z_i \cdot e_0 \cdot e^{-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}}$$

L'équation différentielle obtenue :

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = - \frac{\sum n_{i0} z_i e_0 e^{-\frac{z_i e_0 \varphi}{kT}}}{\epsilon \epsilon_0}$$

ne peut pas être intégrée : c'est pourquoi on la simplifie.

Sachant que :

$$\begin{cases} e^x \approx 1 + \frac{x^1}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \approx 1+x. \\ \text{Si } x \rightarrow 0 \\ \text{ou } x \ll 1 \end{cases}$$

Donc si $\frac{z_i e_0 \varphi}{kT} \ll 1$ on a $z_i e_0 \varphi \ll kT$

cela veut dire si l'énergie d'interaction électrique est négligeable devant l'énergie thermique - Ceci est valable dans les solutions diluées.

$$\rho = \sum n_{i0} z_i e_0 \left(1 - \frac{z_i e_0 \varphi}{kT}\right)$$

$$= e_0 \sum n_{i0} z_i - \sum n_{i0} z_i^2 e_0^2 \cdot \frac{\varphi}{kT}$$

or $\sum n_{i0} z_i = 0$ (Principe d'électroneutralité).

$$\rho = - \left(\frac{e_0^2}{kT} \cdot \sum n_{i0} z_i^2 \right) \cdot \varphi$$

L'équation devient :

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} = \frac{\left(\frac{e_0^2}{kT} \cdot \sum n_{i0} z_i^2 \right) \cdot \varphi}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$= \frac{e_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \cdot \sum n_{i0} z_i^2 \cdot \varphi = \kappa^2 \cdot \varphi$$

avec: $\kappa^2 = \frac{q_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \cdot \sum n_{i0} Z_i^2$

donc: $\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \kappa^2 \psi$.

Si on introduit une nouvelle variable: $y = \psi \cdot r$.

$$\frac{dy}{dr} = r \cdot \frac{d\psi}{dr} + \psi \frac{dr}{dr} = r \frac{d\psi}{dr} + \psi$$

et $\frac{d^2y}{dr^2} = r \frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{d\psi}{dr} + \frac{d\psi}{dr} = r \frac{d^2\psi}{dr^2} + 2 \frac{d\psi}{dr} = r \left(\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} \right)$

$$\frac{d^2y}{dr^2} = r \cdot \kappa^2 \psi = \kappa^2 y$$

Equation différentielle du second degré qui a pour solution:

$$y = A_1 e^{-\kappa r} + A_2 e^{\kappa r} = \psi r$$

donc $\psi = \frac{A_1}{r} e^{-\kappa r} + \frac{A_2}{r} e^{\kappa r}$,

• loin de l'ion central: $r \rightarrow \infty \Rightarrow \psi \rightarrow 0$ $e^{-\kappa r} \rightarrow 0$

$$0 = \frac{A_1}{r} e^{-\kappa r} + \frac{A_2}{r} e^{\kappa r} \Rightarrow A_2 = 0$$

on obtient: $\psi = \frac{A_1}{r} e^{-\kappa r}$

• Pour obtenir A_1

⊕
ion central



$$\rho = \frac{dq}{dv}$$

La charge dq d'une couche sphérique mince dv d'épaisseur dr et

$$dq = \rho dv \quad v = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{et} \quad \frac{dv}{dr} = 4\pi r^2$$

$$dq = 4\pi r^2 dr \cdot \rho$$

$$dq = 4\pi r^2 dr \cdot \left(-\frac{\epsilon_0}{kr} \cdot \sum n_i o_i Z_i^2 \right) \cdot \frac{A_1}{r} \cdot e^{-\kappa r}$$

$$dq = -4\pi r \cdot \epsilon \epsilon_0 \cdot \kappa^2 \cdot A_1 e^{-\kappa r} \cdot dr$$

$$\int_0^{\infty} dq = -4\pi \epsilon \epsilon_0 A_1 \int_{\kappa r}^{\infty} (-\kappa r) e^{-\kappa r} \cdot d(-\kappa r)$$

$$(uv)' = u'v + v'u$$

$$\int (uv)' = \int u'v + \int v'u$$

~~$$\int u'v = uv - \int v'u$$~~

$$uv = \int u'v + \int v'u$$

$$\int u'v = uv - \int v'u$$

$$e^x dx$$

$$\int x e^x dx = x e^x - \int e^x dx = x e^x - e^x$$

$$\int_{-\kappa a}^{\infty} (-\kappa r) \cdot e^{-\kappa r} \cdot d(-\kappa r) = -\kappa r e^{-\kappa r} - e^{-\kappa r} \Big|_{\kappa a}^{\infty}$$

$q_1 = Z_i \epsilon_0$ (IC) ion central $\xrightarrow{1/\kappa} \infty$ $q_2 = -Z_i \epsilon_0 (AI)$

$$= \kappa a e^{-\kappa a} + e^{-\kappa a} = e^{-\kappa a} (\kappa a + 1)$$

Comme la charge de l'atmosphère ionique est: $-Z_i \epsilon_0$

$$\int_0^{-Z_i \epsilon_0} dq = -4\pi \epsilon \epsilon_0 A_1 \cdot e^{-\kappa a} (\kappa a + 1) = -Z_i \epsilon_0$$

$$A_1 = \frac{Z_i \epsilon_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{e^{\kappa a}}{(1 + \kappa a)}$$

Si on suppose que les ions sont ponctuels: $a=0$ THEORIE DEBYE-HÜCKE (7)

on obtient $A_1 = \frac{Z_i c_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \Rightarrow \boxed{\varphi = \frac{Z_i c_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\kappa r}}$

- Si $e^{-\kappa r} \approx 1 - \kappa r$
 $\kappa r \ll 1$ c'est à dire $r \ll \frac{1}{\kappa}$ d'ici on remarque le sens physique de $\frac{1}{\kappa}$: est une distance et ça représente le rayon de l'atmosphère ionique supposée sphérique.

Encore: $\kappa^2 = \frac{c_0^2}{\epsilon\epsilon_0 kT} \sum n_{i0} Z_i^2$

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{c_0^2} \cdot \frac{1}{\sum n_{i0} Z_i^2}}$$

Comme n_{i0} est le nombre d'ions / m³:

$\frac{n_{i0}}{c^R}$ sera le nombre de mole / m³

$\frac{n_{i0}}{10^3 c^R}$ représente le nombre de mole / l = C_{i0}

donc on peut remplacer $n_{i0} = 10^3 c^R C_{i0}$

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{2 \cdot 10^3 c^R \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2} \sum C_{i0} Z_i^2}}$$

$\frac{1}{2} \sum C_{i0} Z_i^2 = I$
 I - la force ionique

Si $Z_i \downarrow$ et $C_{i0} \downarrow \Rightarrow \frac{1}{\kappa} \uparrow$

On conclut que pour les grandes valeurs de $\frac{1}{\kappa}$ les solutions sont diluées.

Donc si $\kappa r \ll 1$ cad. $r \ll \frac{1}{\kappa}$ ^{THEORIE DEBYE-HUCKEL (8)} $\Rightarrow$ les grandes valeurs de $1/\kappa$ correspondent aux solutions diluées.

$$\varphi = \frac{Z_i c_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} e^{-\kappa r} \Rightarrow \varphi = \frac{Z_i c_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} (1 - \kappa r)$$

$$\varphi = \frac{Z_i c_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0} - \frac{Z_i c_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (1/\kappa)}$$

φ_{IC} - est le potentiel créé par l'ion central à une distance r

φ_{AI} - potentiel créé par l'atmosphère ionique de charge $Z_i c_0$ et de dimension $1/\kappa$.

$$\varphi = \varphi_{IC} - \varphi_{AI}$$

Le travail pour charger l'AI est :

$$\begin{aligned} W_{AI} &= \int_0^{Z_i c_0} \varphi_{AI} \cdot dq = \int_0^{Z_i c_0} - \frac{Z_i c_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (1/\kappa)} \cdot dq \\ &= - \frac{\kappa}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \int_0^{Z_i c_0} q \, dq = - \frac{\kappa}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{q^2}{2} \Big|_0^{Z_i c_0} \\ &= - \frac{\kappa \cdot Z_i^2 c_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0} = - \frac{Z_i^2 c_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 (1/\kappa)} \end{aligned}$$

C'est l'interaction coulombienne entre l'IC ($Z_i c_0$) et l'AI ($-Z_i c_0$) à une distance ($1/\kappa$).

Comme la différence entre un système parfait (pas d'interaction) et un système réel (des interactions entre particules) est : $RT \ln \gamma_i$ et qui est égal à $N \cdot W_{AI} \Rightarrow RT \ln \gamma_i = - \frac{N \cdot Z_i^2 c_0^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 (1/\kappa)}$

9) THEORIE DEBYE-HÜCKEL₂

$$\ln \gamma_i = - \frac{cP \cdot z_i^2 \phi_0^2}{RT \cdot 8\pi \epsilon \epsilon_0} = - \frac{cP \cdot z_i^2 \phi_0^2}{RT \cdot 8\pi \epsilon \epsilon_0} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 10^3 N \cdot \phi_0^2 \cdot I}{\epsilon \epsilon_0 kT}}$$

$$\text{or } R = k c P \Rightarrow k = \frac{R}{cP}$$

$$\ln \gamma_i = - \frac{cP \cdot z_i^2 \phi_0^2}{8\pi \epsilon \epsilon_0 RT} \sqrt{\frac{2 \cdot 10^3 N \cdot \phi_0^2 \cdot I}{\epsilon \epsilon_0 RT}}$$

$$\lg \gamma_i = \frac{-cP \cdot z_i^2 \cdot \phi_0^2 \cdot \sqrt{2 \cdot 10^3}}{2.3 \cdot 8\pi (\epsilon \epsilon_0 RT)^{3/2}} \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} = -A \cdot z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\boxed{\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}} \quad \text{pour } \epsilon, T = \text{const.}$$

Comme $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= \frac{1}{\nu} (\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-) \\ &= -\frac{1}{\nu} (\nu_+ A z_+^2 \sqrt{I} + \nu_- A z_-^2 \sqrt{I}) \\ &= -\frac{A \sqrt{I}}{\nu} (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \end{aligned}$$

d'après le principe d'électroneutralité : $\nu_+ z_+ = -\nu_- z_-$

$$\begin{aligned} \nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 &= \nu_+ z_+ z_+ + \nu_- z_- z_- \\ &= -\nu_- z_- z_+ + \nu_- z_- z_- \\ &= \nu_- z_- (-z_+ + z_-) \\ &= \nu_- z_- (-z_+ - \frac{\nu_+ z_+}{\nu_-}) \\ &= z_- (-\nu_- z_+ - \nu_+ z_+) \\ &= -z_- z_+ (\nu_- + \nu_+) = -\nu z_+ z_- \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \lg \gamma_{\pm} = A z_+ z_- \sqrt{I} \quad \text{ou bien } \boxed{\lg \gamma_{\pm} = A |z_+ z_-| \sqrt{I}}$$

C'est la première approximation de Debye-Hückell.

THEORIE DEBYE-HÜCKEL (10)

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{Q_0^3 \cdot c r^2 \cdot z_+ z_- \cdot \sqrt{2 \cdot 10^3}}{2,3 \cdot 8 \pi (\epsilon \epsilon_0 R T)^{3/2}} \cdot \sqrt{I}$$

Pour une solution aqueuse et à 25°C et pour les valeurs constantes : $Q_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coul.}$;
 $c r = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J / (mole.K)}$;
 $\epsilon \epsilon_0 = 78,3 \cdot 0,885 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ on obtient :

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$A = 0,51 (\text{M}^3/\text{kmole})^{1/2}$$

Cette relation décrit d'une façon satisfaisante les solutions diluées.

La deuxième approximation tient compte des dimensions des ions et la relation précédente devient :

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + a b \sqrt{I}}$$

↑
tient compte des dimensions des ions.

a - est la distance minimale entre 2 ions $\approx 4,8 \text{ \AA}$

Enfin, la troisième approximation est obtenue pour les solutions très concentrées

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + a b \sqrt{I}} + c I$$

C - est une constante.