

Électrochimie des solutions

Cours N°7

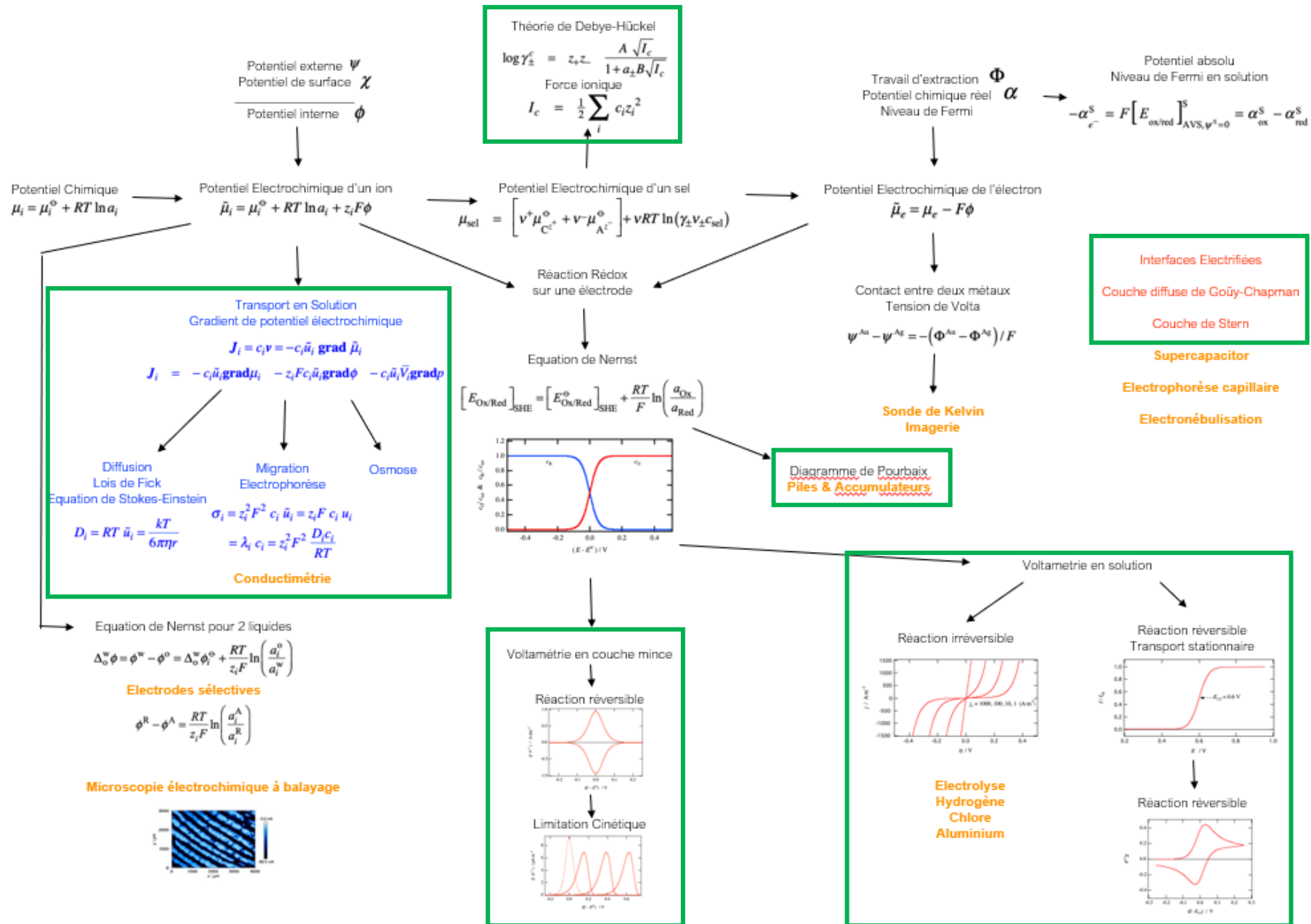
28.10.2025

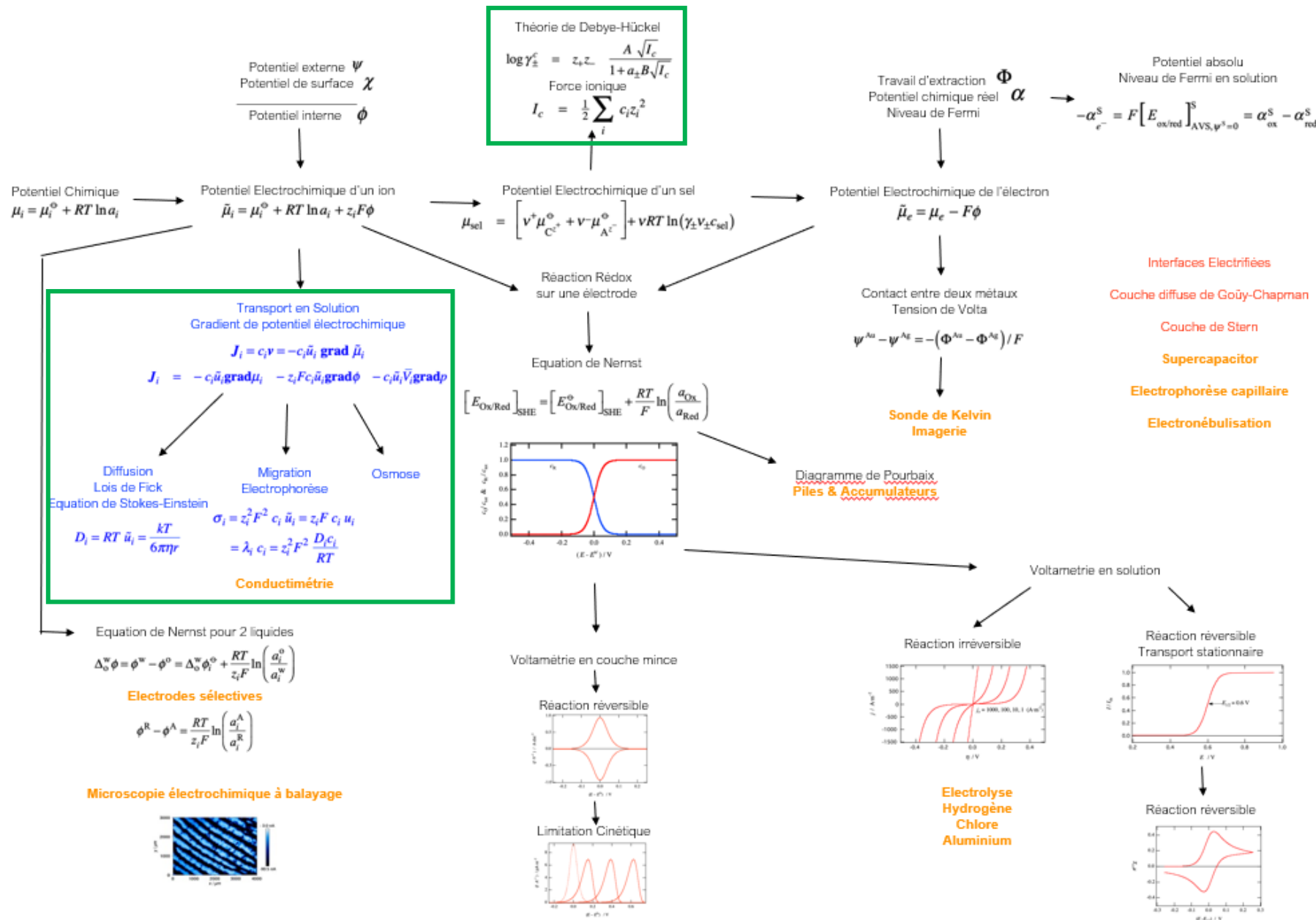
Grégoire Gschwend

gregoire.gschwend@csem.ch

paradis.naderasli@epfl.ch

li.jiajun@epfl.ch





Transport en solution:

- Le potentiel (électro)chimique d'une espèce en solution idéalement diluée est donné par l'expression suivante:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right) + z_i F \phi$$

- Le terme standard est fonction de la pression et de la température. En explicitant les variables du potentiel (électro)chimique on obtient:

$$\tilde{\mu}_i(T, c_i, p, \phi) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right) + \bar{V}_i p + z_i F \phi$$

- Où \bar{V}_i est le volume partiel molaire de l'espèce i .
- La dépendance envers la pression est donnée ici sous la forme inhabituelle du produit du volume partiel molaire et de la pression. Néanmoins, cette expression est équivalente à l'expression habituelle faisant intervenir un logarithme. En effet, la dépendance envers la pression du potentiel chimique était obtenu par la relation suivante:

$$\mu(T, p) - \mu^0(T) = \int_{p^0}^p V dp = \int_{p^0}^p \frac{RT}{p} dp$$

$$\Rightarrow \mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

$$\Rightarrow \mu(T, p) = \mu^0(T) + V(p - p^0)$$

- On utilise la deuxième expression quand on peut négliger la dépendance du volume partiel molaire envers la pression, ce qui est le cas pour une phase condensée.

Transport en solution:

- Le potentiel (électro)chimique d'un ion en solution idéalement diluée est donc donné par l'expression suivante:

$$\tilde{\mu}_i(T, c_i, p, \phi) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right) + \bar{V}_i p + z_i F \phi$$

- Si le potentiel (électro)chimique de l'ion n'est pas homogène dans la solution, il y aura déplacement de matière jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La force motrice \mathbf{F} de ce déplacement peut être exprimée en utilisant le gradient de potentiel chimique:

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{N_A} \mathbf{grad}(\tilde{\mu})$$

- Le déplacement de l'ion est freiné par une force de friction \mathbf{f} proportionnelle à sa vitesse de déplacement.

$$\mathbf{f} = -\xi \mathbf{v}$$

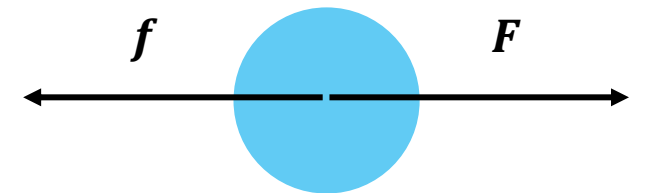
- À l'équilibre, les deux forces seront égales et on aura ainsi:

$$\mathbf{f} = -\frac{1}{N_A \xi} \mathbf{grad}(\tilde{\mu})$$

- Le flux de matière, donné par le produit de la vitesse et de la concentration, sera finalement:

$$\mathbf{J}_i = c_i \mathbf{v} = -\frac{c_i}{N_A \xi} \mathbf{grad}(\tilde{\mu}) = -c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad}(\tilde{\mu})$$

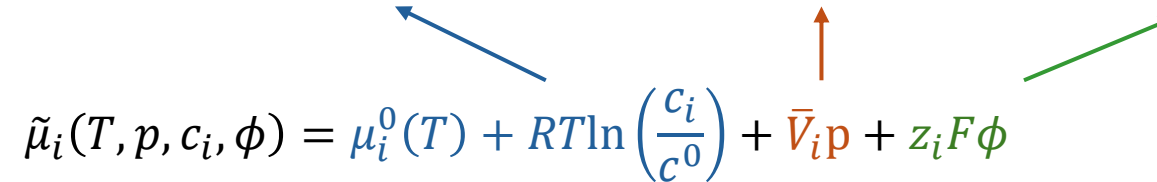
- Où \tilde{u}_i est la **mobilité électrochimique** (à ne pas confondre avec le potentiel électrochimique).



Transport en solution:

- En développant le gradient du potentiel chimique, on obtient finalement l'expression générale du flux:

$$J_i = -c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad}(\mu_i) - c_i \tilde{u}_i \bar{V}_i \mathbf{grad}(p) - c_i \tilde{u}_i z_i F \mathbf{grad}(\phi)$$

$$\tilde{\mu}_i(T, p, c_i, \phi) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right) + \bar{V}_i p + z_i F \phi$$


- On voit ainsi que le flux de matière J_i ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$) peut provenir d'un gradient de potentiel chimique, de pression ou de potentiel électrique.
 - Dans le cas d'un déplacement lié seulement à un gradient de concentration, on parlera de **diffusion**.
 - Dans le cas d'un déplacement lié seulement à un gradient de pression, on parlera de **convection**.
 - Dans le cas d'un déplacement lié seulement à un gradient de potentiel, on parlera de **migration**.

Transport en solution: diffusion

- Dans le cas où les gradients de pression et de potentiel sont nuls, on retrouve la première loi de Fick: le flux de matière est directement proportionnel au gradient de concentration. Dans le cas à une dimension on aura ainsi:

$$J_i = -c_i \tilde{u}_i \frac{\partial \left(\mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right) \right)}{\partial x}$$

$$= -c_i \tilde{u}_i RT \frac{\partial \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right)}{\partial x}$$

$$= -c_i \tilde{u}_i RT \frac{c^0}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

$$= -\tilde{u}_i RT \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

$$\boxed{J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}} \rightarrow \text{Première loi de Fick}$$

- Par comparaison avec la première loi de Fick, on voit que le coefficient de proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration, c'est-à-dire le coefficient de diffusion, est donné par:

$$D_i = \tilde{u}_i RT$$

Transport en solution: migration

- Dans le cas où les gradients de pression et de concentration sont nuls, on retrouve la loi d'Ohm: le flux de matière est directement proportionnel au gradient de potentiel électrique. Dans le cas à une dimension on aura ainsi:

$$J_i = -c_i \tilde{u}_i z_i F \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

- La densité de courant j_i ($\frac{C}{m^2 s} = \frac{A}{m^2}$) portée par l'ion i est donnée par:

$$j_i = z_i F J_i$$

$$j_i = -c_i \tilde{u}_i z_i^2 F^2 \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

- En définissant la **conductivité ionique** $\sigma_i = c_i \tilde{u}_i z_i^2 F^2 \left(\frac{1}{\Omega m} \right)$ on obtient:

$$j_i = -\sigma_i \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

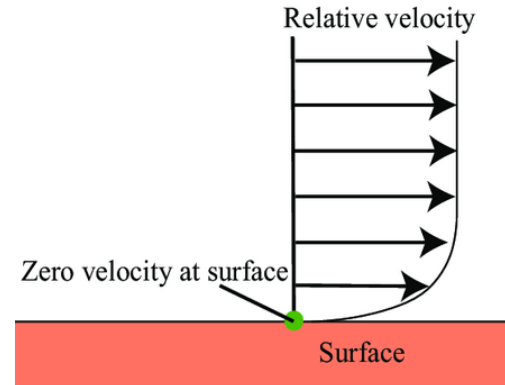
- Finalement, en définissant la résistivité ionique ρ_i comme l'inverse de la conductivité ionique on retrouve bien la loi d'Ohm:

$$j_i \rho_i = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$$

$\boxed{IR = U}$  Loi d'Ohm

Transport en solution: équation de Nernst-Planck

- En pratique, **l'agitation thermique, voire mécanique, a tendance à homogénéiser les concentrations de soluté**, ce qui rend difficile l'observation d'effets liés à la diffusion sur des grandes distances ou des temps longs.
- Cependant, **proche des interfaces solide-liquide on considère que la vitesse du fluide est nulle** (condition de «non-glissement» en mécanique des fluides). Ceci est dû à la viscosité du solvant et aux forces de friction sur la paroi.



Profil de vitesse d'un fluide avec condition de non-glissement à l'interface solide-liquide. La couche où la convection est négligeable est appelée **couche de diffusion** et est de l'ordre de la **dizaine de micromètre**.

- Ainsi, dans les applications électrochimiques, **on néglige généralement la convection** dans le flux de matière. On aura donc:

$$J_i = -c_i \tilde{u}_i \mathbf{grad}(c_i) - c_i \tilde{u}_i z_i F \mathbf{grad}(\phi)$$

$$= -D_i \left(\mathbf{grad}(c_i) - \frac{z_i F c_i}{RT} \mathbf{grad}(\phi) \right)$$



Équation de Nernst-Planck

Transport en solution: équation de Nernst-Planck

- Il est intéressant d'observer **les ordres de grandeur des flux prédits par l'équation de Nernst-Planck** en utilisant des grandeurs physiques typiques des système électrochimiques.
- Considérons une solution aqueuse de $K_4Fe(CN)_6$ 1mM dans du NaCl 100 mM. Les coefficients de diffusion des ions sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. De plus, faisons l'hypothèse qu'une différence de potentiel de 1 V est appliquée entre les électrodes séparées d'une distance de 1 cm et que la concentration en $Fe(CN)_6^{4-}$ proche de l'électrode travail est nulle. On considère que la couche de diffusion a une épaisseur de 10 μm .
- En faisant l'approximation que les gradients sont linéaires, on aura:

$$\mathit{grad}\left(c_{Fe(CN)_6^{4-}}\right) = \frac{1 \text{ mM}}{10^{-5} \text{ m}} = \frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{10^{-5} \text{ m}} = 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^4}, \mathit{grad}(\phi) = \frac{1 \text{ V}}{10^{-2} \text{ m}} = 10^2 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

- L'équation de Nernst-Planck donne pour les flux de diffusion et de migration:

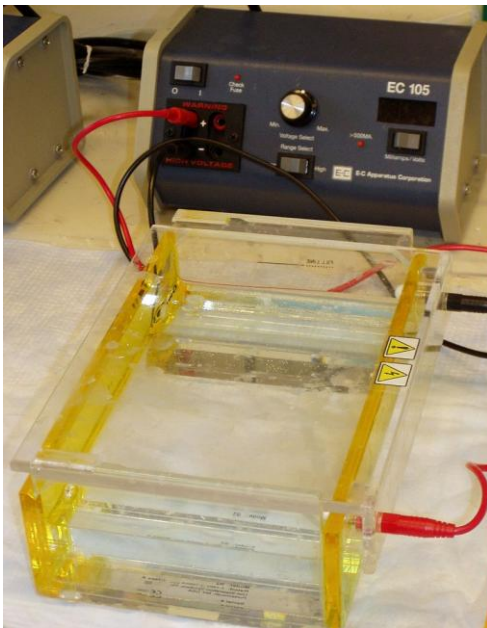
$$J_{\text{diff}, Fe(CN)_6^{4-}} = 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 10^5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^4} = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

$$J_{\text{mig}, Fe(CN)_6^{4-}} = 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{-4 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{8.315 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} 10^2 \frac{\text{V}}{\text{m}} \cong 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot 155 \frac{\text{C} \cdot \text{mol}}{\text{J} \cdot \text{m}^3} \cdot 10^2 \frac{\text{V}}{\text{m}} \cong 1.55 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

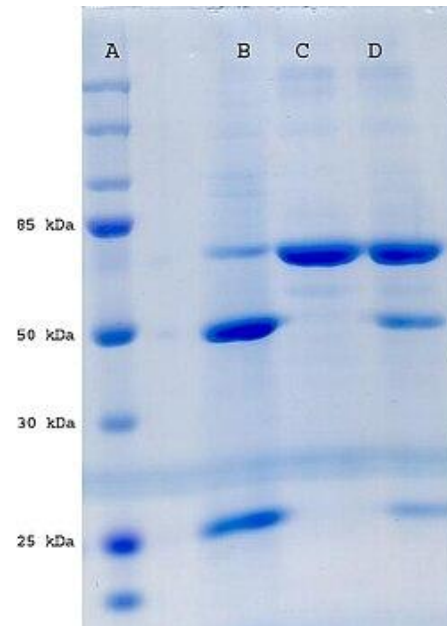
- Le flux de migration est environ dix fois plus faible que le flux de diffusion.

Transport en solution: électrophorèse

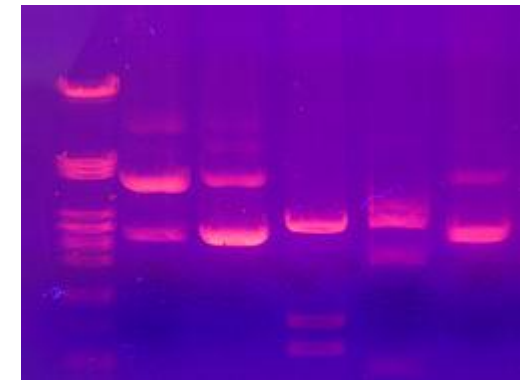
- L'électrophorèse est **une méthode de séparation analytique qui repose sur la migration**. Elle est généralement appliquée dans l'analyse de biopolymères (protéines, ADN).
- Le milieu dans lequel les biopolymères migrent est généralement un gel de polyacrylamide ou d'agarose (pore plus gros); il agit comme un tamis qui ralentit les plus gros fragments.
- Les fragments les plus petits migreront le plus vite le long du gel.
- Comme un courant est maintenu durant toute la séparation, des réactions rédox ont lieu aux électrodes. Ces dernières sont cependant négligeables.
- La durée typique d'une expérience est de quelques heures pour des champs de 1 V/m.



Appareil d'électrophorèse



Électrophorèse de protéines



Électrophorèse d'ADN

Transport en solution: migration

Conductivité ionique

- Il est intéressant de regarder un peu plus en détail l'expression de la conductivité ionique:

$$\sigma_i = c_i \tilde{u}_i z_i^2 F^2$$

- On voit que σ_i est **directement proportionnelle à la mobilité électrochimique et à la concentration**. En utilisant l'expression dérivée précédemment pour le coefficient de diffusion:

$$D_i = \tilde{u}_i RT \Rightarrow \tilde{u}_i = \frac{D_i}{RT}$$

- On a:

$$\sigma_i = c_i D_i \frac{z_i^2 F^2}{RT}$$

- De plus, des considérations d'hydrodynamique permettent d'estimer le coefficient de diffusion comme:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad \rightarrow \quad \text{Loi de Stokes-Einstein, livre p. 173-175}$$

(où η est la viscosité du solvant et r le rayon hydrodynamique de l'ion).

- En remplaçant cette expression dans celle de la conductivité ionique on obtient:

$$\sigma_i = \frac{c_i z_i^2 F^2}{\eta r 6\pi N_A}$$

Transport en solution: migration

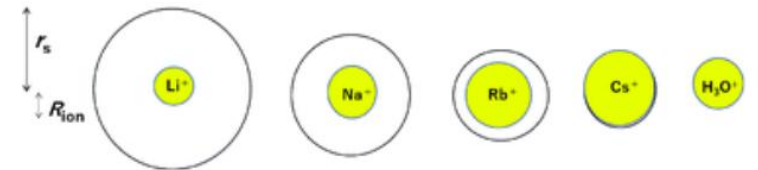
Conductivité ionique

- La formule de la conductivité ionique nous montre que pour augmenter la conductivité d'une solution (ou baisser sa résistivité) on peut utiliser essentiellement trois paramètres:
 - La **concentration en ion**, c_i : plus la concentration est élevée, plus la solution est conductrice.
 - La **viscosité du solvant**, η : moins le solvant est visqueux, plus la solution est conductrice.
 - Le **rayon hydrodynamique de l'ion**, r : moins le rayon hydrodynamique de l'ion est grand plus la solution est conductrice.

$$\sigma_i = \frac{c_i z_i^2 F^2}{\eta r 6\pi N_A}$$

- Quelques valeurs de conductivités ioniques pour les ions alcalins:

Ion:	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\sigma_i(10^{-3}\text{M})$:	349.8	38.7	50.1	73.5	77.8	77.3



Rayon statique (jaune) vs. rayon hydrodynamique.
Hayamizu et al., 10.1039/D1RA02301B

- La conductivité semble diminuer avec la taille de l'ion...
- Le rayon hydrodynamique n'est pas égal au rayon physique de l'ion.** Il faut prendre en compte la sphère de solvatation. À cause de leur plus grande densité de charge, les petits ions sont plus fortement solvatés (dans l'eau) ce qui leur donne un plus grand rayon hydrodynamique.

Transport en solution: migration

Conductivité ionique molaire

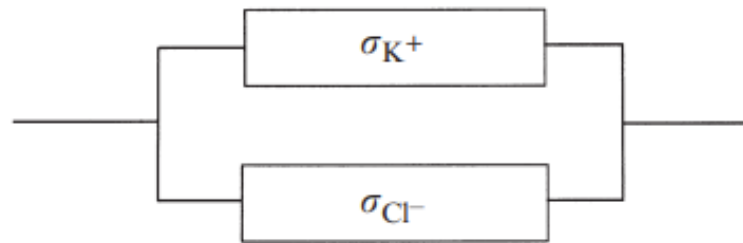
- Pour s'affranchir de la dépendance en concentration de la conductivité ionique, on peut définir la **conductivité ionique molaire** λ_i comme:

$$\lambda_i = \frac{\sigma_i}{c_i}$$

- La conductivité ionique est propre à un ion. Pour un sel, on peut définir de la même manière la **conductivité molaire** comme:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c_{sel}} = \frac{\sigma_+ + \sigma_-}{c_{sel}} = \frac{v_+ \sigma_+}{c_+} + \frac{v_- \sigma_-}{c_-} = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-$$

- La formule de la conductivité molaire montre que dans une solution d'électrolyte, **les anions et les cations participent à la conductivité** de la solution. D'un point de vue électrique, on peut voir la solution comme un système de résistance en parallèle où chaque branche correspond au transport du courant par un ion.

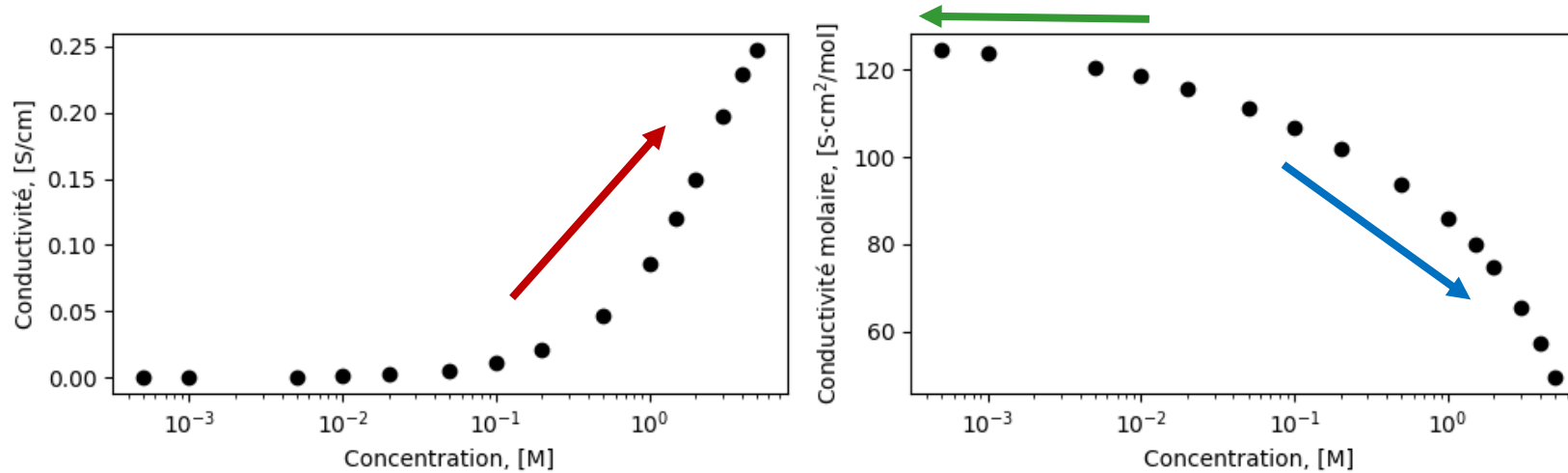


Circuit équivalent d'une solution de KCl

Transport en solution: migration

Conductivité molaire limite

- Les graphiques ci-dessous montrent la conductivité d'une solution aqueuse de NaCl pour différentes concentrations:



- On voit que **la conductivité de la solution augmente avec la concentration d'électrolyte**.
- En revanche, **la conductivité molaire diminue avec la concentration d'électrolyte**.
 - La diminution de la conductivité molaire avec la concentration est due à l'augmentation des interactions ion-ion qui gêne leur mobilité.
- La valeur de la **conductivité molaire extrapolée pour une concentration nulle** est appelée «conductivité molaire limite» Λ_m^0 .

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

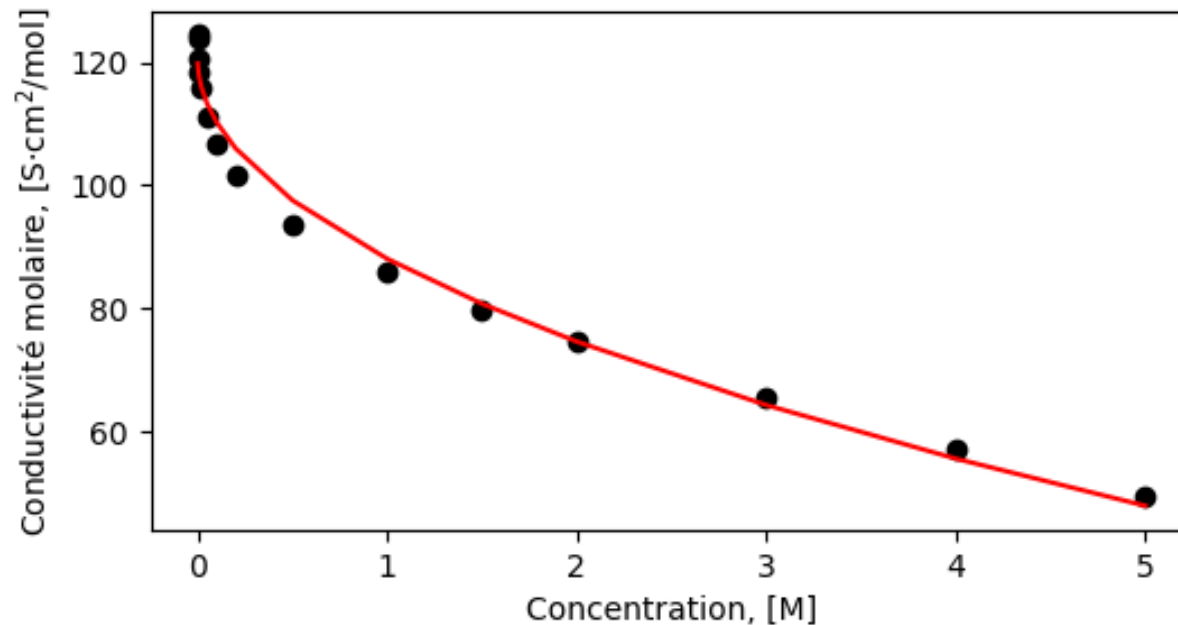
Transport en solution: migration

Loi de Kohlrausch

- La loi de Kohlrausch est une loi empirique qui exprime la conductivité molaire en fonction de la concentration en électrolyte (K est une constante):

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c}$$

- En reprenant les données du graphe précédent (tracées cette fois dans une échelle linéaire), on voit que la loi de Kohlrausch est une bonne approximation pour NaCl.



Conductivité molaire de NaCl
et loi de Kohlrausch (en rouge).

Transport en solution:

Diffusion – facteur thermodynamique

- La loi de Kohlrausch illustre l'importance des interactions ion-ion dans la thermodynamique des solutions; quand la concentration en soluté augmente, les propriétés de la solution ne sont plus idéales.
- La non-idéalité de la solution est prise en compte dans le potentiel chimique par le coefficient d'activité γ_i .

$$\tilde{\mu}_i(T, p, c_i, \phi) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{\gamma_i c_i}{c^0} \right) + \bar{V}_i p + z_i F \phi$$

- En conséquence, le flux de matière lié à la diffusion ne peut plus être décrit simplement comme étant proportionnel au gradient de concentration: il devient proportionnel au gradient d'activité.

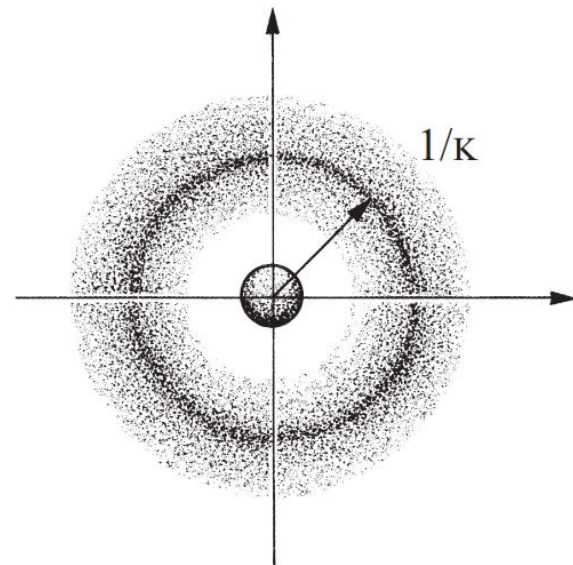
$$\begin{aligned} J_i &= -c_i \tilde{u}_i RT \frac{\partial \ln \left(\frac{\gamma_i c_i}{c^0} \right)}{\partial x} \\ &= -c_i \tilde{u}_i RT \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial x} + \frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \\ &= -c_i \tilde{u}_i RT \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \\ &= -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad \text{où } D_i = c_i \tilde{u}_i RT \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial c_i} + \frac{1}{c_i} \right) = D_i^0 \left(1 + c_i \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial c_i} \right) \end{aligned}$$

Le coefficient d'activité agit comme un facteur qui module la valeur du coefficient de diffusion.

Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Introduction

- Jusqu'à présent, nous avons vu l'importance des interactions ion-ion et du coefficient d'activité dans le transport des espèces chargées en solution. À cet égard, **la théorie de Debye-Hückel vise à calculer le coefficient d'activité des ions en solution** en utilisant l'électrostatique et la thermodynamique.
- La théorie de Debye-Hückel repose sur le modèle de l'**atmosphère ionique**:
 - Autour d'un ion central, choisi au hasard en solution, il existe toujours statistiquement plus d'ions de charge opposée que d'ions de même charge que l'ion central (en se plaçant dans le référentiel mobile de l'ion central).



Représentation schématique de l'atmosphère ionique autour d'un ion central. Chaque point représente la position d'un contre ion à un moment donné. L'ensemble des points représente donc la moyenne temporelle de la position des contre-ions. $1/\kappa$ représente la **distance réciproque de Debye** et sera introduite plus tard dans le cours.

Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Densité de charge

- En posant $\phi(r)$, le potentiel électrique autour de l'ion central, la statistique de Boltzmann nous permet de calculer la densité d'espèce i à une distance r de l'ion central :

$$N_i(r) = N_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \phi(r)}{kT}\right) \quad \rightarrow \quad \sim \text{Équation de Poisson-Boltzmann}$$

où N_i^∞ est la densité moyenne en solution de l'espèce i .

- La densité de charge $\rho(r)$ autour de l'ion central est donc:

$$\rho(r) = \sum_i z_i e N_i(r) = \sum_i z_i e N_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \phi(r)}{kT}\right)$$

- Si l'interaction électrostatique est beaucoup plus faible que l'agitation thermique ($z_i e \phi(r) \ll kT$), on peut linéariser l'exponentielle. On aura donc:

$$\rho(r) = \sum_i z_i e N_i^\infty \left(1 - \frac{z_i e \phi(r)}{kT}\right) = \sum_i z_i e N_i^\infty - \sum_i z_i e N_i^\infty \frac{z_i e \phi(r)}{kT}$$

- La première somme à droite de l'équation vaut 0 du fait de l'électroneutralité. Finalement:

$$\rho(r) = -\frac{e^2}{kT} \phi(r) \sum_i N_i^\infty z_i^2$$

Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Potentiel électrique

- Dans un système à symétrie sphérique l'équation de Poisson en coordonnées polaires est:

$$\frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

- Pour la suite du calcul, on utilise l'identité suivante:

$$\frac{\partial^2 [r\phi(r)]}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial [r\phi(r)]}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\phi(r) + r \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right] = \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} + \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} = r \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial \phi(r)}{\partial r}$$

- Ce qui permet d'écrire (en utilisant l'expression de la densité de charge dérivée précédemment):

$$\frac{\partial^2 [r\phi(r)]}{\partial r^2} = -\frac{r\rho(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} r\phi(r) \sum_i N_i^\infty z_i^2$$

- En posant: $\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_i N_i^\infty z_i^2$, l'équation ci-dessus peut s'écrire plus simplement comme:

$$\frac{\partial^2 [r\phi(r)]}{\partial r^2} = \kappa^2 r\phi(r)$$

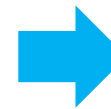
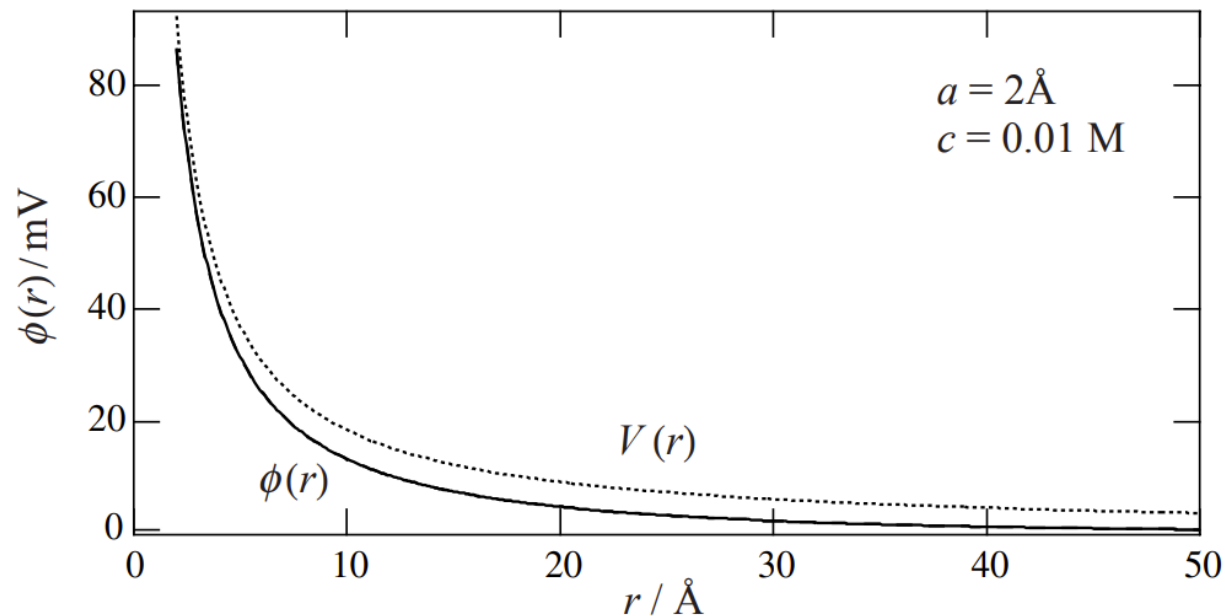
Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Potentiel électrique

- La solution de l'équation précédente peut être trouvée de le livre p. 155-156 (en français), p. 109-110 (en anglais). On obtient pour le potentiel:

$$\phi(r) = \frac{z_c}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

- Où a est la distance minimale à laquelle les ions de l'atmosphère peuvent approcher l'ion central.
- Il est intéressant de comparer le potentiel $\phi(r)$ au potentiel électrostatique $V(r)$ généré par l'ion central s'il n'y avait aucun autre ion:



La présence d'une atmosphère ionique fait décroître plus rapidement le potentiel électrostatique généré par l'ion central. On parle d'**écranage de la charge**.

Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

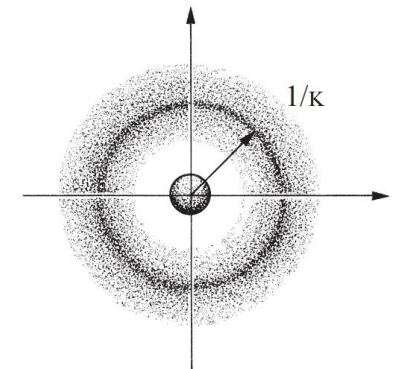
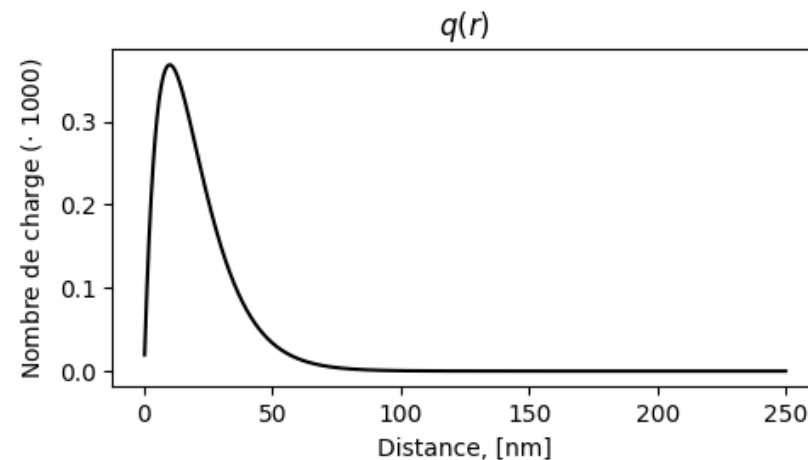
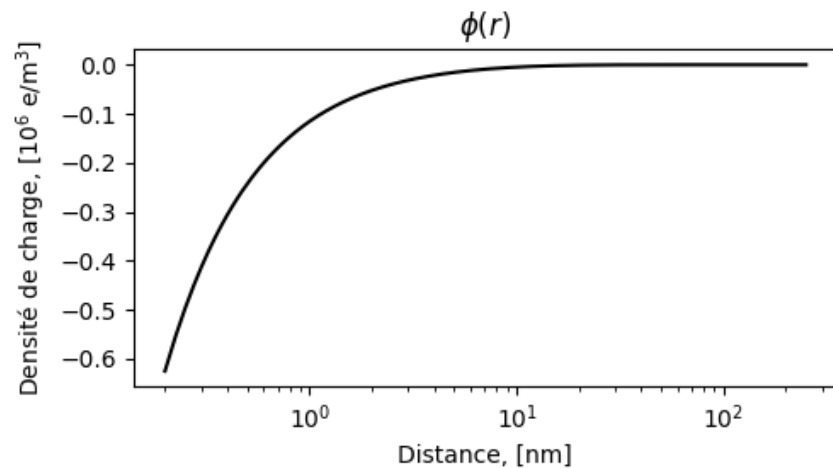
Atmosphère ionique:

- Maintenant que nous avons une expression pour le potentiel de l'ion central, nous pouvons recalculer la densité de charge à l'aide des équations précédentes. On aura donc:

$$\rho(r) = \frac{-z_c e \kappa^2}{4\pi} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

- On peut aussi calculer le nombre de charges contenues dans une coque d'épaisseur dr située à une distance r de l'ion central en utilisant la relation suivante:

$$q(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr = -z_c e \kappa^2 \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] r e^{-\kappa r}$$



La densité de charge décroît de manière monotone autour de l'ion central. Le nombre de charges contenues dans une coque d'épaisseur dr présente **un maximum à une distance $1/\kappa$ de l'ion central.**

Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Distance réciproque de Debye:

- Nous avons vu plusieurs fois apparaître la variable κ dans la dérivation de la théorie de Debye-Hückel. Comme dit précédemment, **κ est la distance réciproque de Debye.**
- Le nom «distance réciproque» vient du fait que les unités de κ sont des m^{-1} c'est-à-dire l'inverse d'une distance. En effet:

$$\begin{aligned}\kappa^2 &= \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_i N_i^\infty z_i^2 \\ &= \frac{C^2}{\frac{F}{m} \frac{J}{K} K m^3} && \epsilon_0 = \frac{F}{m}, \epsilon_r = 1 \\ &= \frac{C^2}{\frac{C}{Vm} J m^3} && F = \frac{C}{V} \\ &= \frac{C^2}{\frac{C^2}{Jm} J m^3} && V = \frac{J}{C} \\ &= \frac{1}{m^2} && \Rightarrow \kappa = \frac{1}{m}\end{aligned}$$

- La distance réciproque de Debye est considérée comme le rayon moyen de l'atmosphère ionique.

Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Calcul du coefficient d'activité ionique:

- La théorie de Debye-Hückel permet de manière élégante de **calculer le coefficient d'activité des ions en solution**.
- Pour ça, il faut se rendre compte **que dans les solutions ioniques diluées les interactions entre les ions sont principalement d'ordre électrostatique**. Si, à concentration identique, les ions n'étaient pas chargés, la solution serait idéale et l'on aurait alors:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i)$$

- Le passage à une solution d'espèce chargées implique:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i)$$

Apparition d'un coefficient d'activité car la solution n'est plus idéale; il y a des interactions soluté-soluté.

- Si l'on change la concentration de cette solution de c_1 à c_2 , tout en restant dans des conditions diluées, le travail de dilution sera:

$$w_{dil} = nRT \ln \left(\frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) + nRT \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right)$$

- Les deux termes à droite de l'équation peuvent être considérés comme **un travail de dilution osmotique** et **un travail de dilution électrostatique**:

$$w_{osm} = nRT \ln \left(\frac{c_2}{c_1} \right)$$

$$w_{elec} = nRT \ln \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)$$

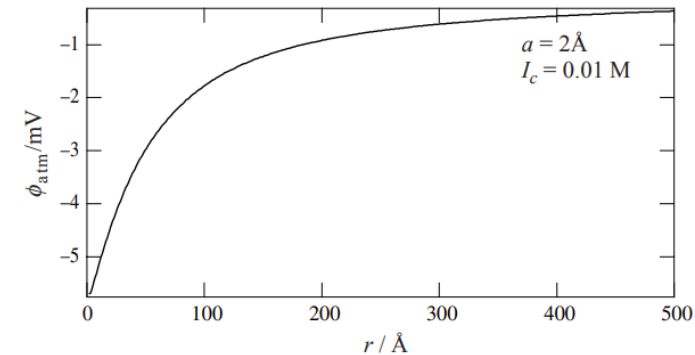
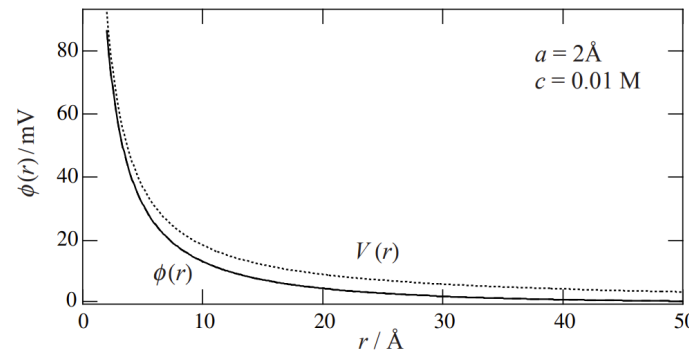
Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Calcul du coefficient d'activité ionique:

- Le coefficient d'activité étant lié aux interactions électrostatiques, il peut être estimé en considérant l'influence de l'atmosphère ionique sur l'ion central. Pour ça, on calcule la différence entre le potentiel $\phi(r)$ et le potentiel électrostatique $V(r)$ généré par l'ion central s'il n'y avait aucun autre ion. Cette différence est:

$$\phi_{atm}(r) = \phi(r) - V(r) = \frac{z_c e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{1}{r} \right]$$

- Cette expression correspond à la différence des deux courbes sur la figure ci-dessous à gauche. La différence est représentée sur la figure ci-dessous à droite.



- La différence est la plus grande proche de l'ion central, c'est-à-dire à la distance a où elle vaudra:

$$\phi_{atm}(a) = -\frac{z_c e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Calcul du coefficient d'activité ionique:

- Le travail d'interaction entre l'ion central et son atmosphère correspond au travail de charge de cet ion de zéro à $z_c e$:

$$\begin{aligned}w_{\text{ion-ion}} &= N_A \int_0^{z_c e} \phi_{\text{atm}}(a) dq \\ &= -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \int_0^{z_c e} q dq \\ &= -\frac{N_A}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\kappa(z_c e)^2}{1 + \kappa a}\end{aligned}$$

- En comparant ce résultat à celui que nous avons obtenu sur le travail de dilution des solutions ionique diluées on obtient directement:

$$\ln(\gamma_i^c) = -\frac{(z_i e)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}$$

- En remplaçant κ par son expression complète, on peut montrer finalement que:

$$\ln(\gamma_i^c) = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I_c}}{1 + aB\sqrt{I_c}}, \text{ où } B = F \sqrt{\frac{2000}{\epsilon_0\epsilon_r RT}}, \text{ et } A = \frac{e^2 B}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT \ln(10)}$$

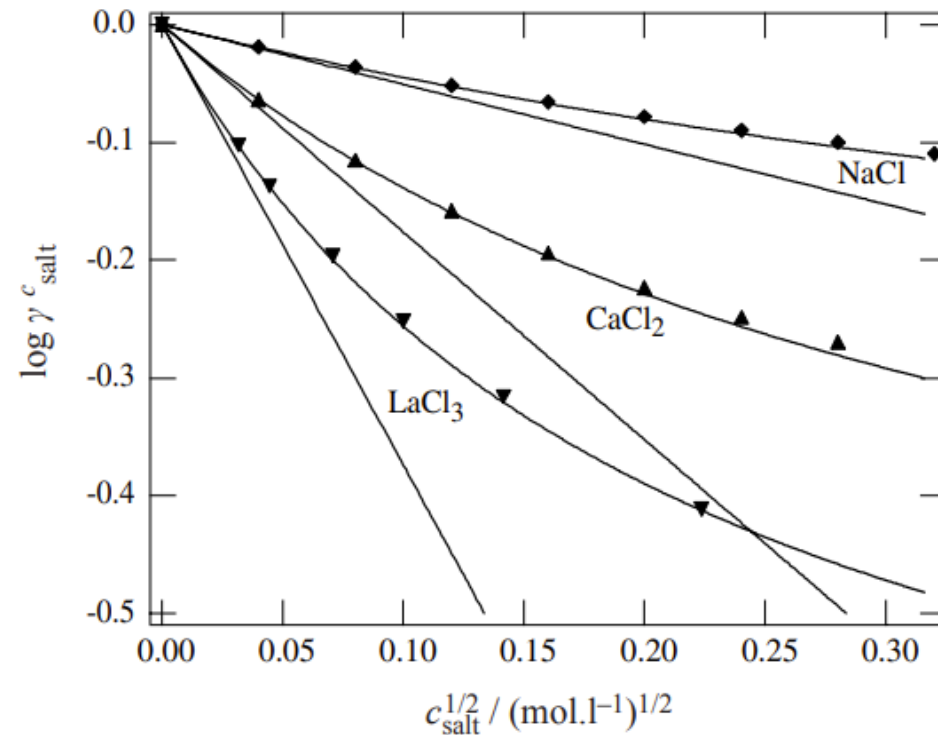
- I_c est la force ionique de la solution:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Calcul du coefficient d'activité ionique:

- Malgré sa relative simplicité, la théorie de Debye-Hückel fournit des prédictions en très bon accord avec l'expérience. La figure ci-dessous montre les coefficients d'activité de plusieurs sels (triangles noirs) et les prédictions de la théorie (courbes noires). Les lignes noires montrent les tangentes à l'origine pour les trois sels.



Transport en solution: Théorie de Debye-Hückel (1923)

Retour sur la loi de Kohlrausch

- Nous avons vu précédemment que le coefficient d'activité des ions était donné par:

$$\ln(\gamma_i^c) = -z_i^2 \frac{A\sqrt{I_c}}{1 + aB\sqrt{I_c}}, \text{ où } B = F \sqrt{\frac{2000}{\epsilon_0 \epsilon_r RT}}, \text{ et } A = \frac{e^2 B}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT \ln(10)}$$

- Dans la limite des faibles concentrations, c'est-à-dire des forces ioniques I_c faibles, l'équation ci-dessus se réduit à:

$$\ln(\gamma_i^c) = -z_i^2 A\sqrt{I_c}, \quad \text{où } A = \frac{e^2 B}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT \ln(10)}$$

- Par substitution dans l'équation du coefficient de diffusion pour une solution non-idéale (slide 17):

$$D_i^0 \left(1 + c_i \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial c_i} \right) = D_i^0 \left(1 - \frac{1}{2} A' \sqrt{c} \right) \quad \rightarrow \quad \text{Pour un électrolyte 1:1}$$

- Par substitution dans l'équation de la conductivité molaire (slide 12) on obtient:

$$\lambda_i = \frac{\sigma_i}{c_i} = D_i \frac{F^2}{RT} = \frac{F^2}{RT} D_i^0 \left(1 - \frac{1}{2} A' \sqrt{c} \right) = \lambda_i^0 - K\sqrt{c}$$

- On retrouve ainsi la loi de Kohlrausch.**

Transport en solution:

Concepts à comprendre:

- Transport:
 - Mécanismes de transport en solutions (diffusion, migration, convection)
 - Établir l'équation du flux à partir du potentiel chimique
 - Équation de Nernst-Planck
 - Électrophorèse
 - Mobilité électrochimique
 - Conductivité ionique
 - Conductivité ionique molaire
 - Conductivité molaire
 - Conductivité molaire limite
 - Loi de Kohlrausch
- Non-idéalité, Debye-Hückel:
 - Facteur thermodynamique du coefficient de diffusion
 - Théorie de Debye-Hückel
 - Distance réciproque de Debye
 - Écrantage des charges
 - Travail de dilution osmotique, électrostatique