

Fiche-bilan

Modèle de DEBYE-HÜCKEL : des origines aux applications

1. Aux origines du modèle de DEBYE-HÜCKEL

A. Des solutions idéales aux solutions réelles : écart à l'idéalité

Dans une solution, le potentiel chimique μ_i d'un soluté i s'exprime selon

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad (1)$$

en négligeant l'influence de la pression P sur les phases condensées et où μ_i° et a_i désignent respectivement le potentiel chimique standard du soluté i dans un solvant donné à la température T et l'activité chimique de l'espèce i . Physiquement, le potentiel chimique μ_i correspond à l'énergie nécessaire pour placer une mole d'entités i , initialement dans le vide et sans interaction, dans un solvant donné à la température T . De fait, l'énergie molaire en question prend macroscopiquement en compte la mise en place d'interactions microscopiques, notamment entre le solvant et le soluté.

En référence *solution infiniment diluée*, l'activité chimique du soluté i est définie par :

$$a_i = \gamma_i c_i \quad \text{avec} \quad \lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (2)$$

où γ_i et c_i désignent respectivement le coefficient d'activité et la concentration de l'espèce i en solution. Une **solution** est alors dite **idéale**, dès lors que le potentiel chimique peut s'écrire

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln c_i \quad (3)$$

ce qui revient à considérer que la solution tend vers la référence *solution infiniment diluée* $c_i \rightarrow 0$ et donc que $\gamma_i = 1$. Ce comportement traduit le caractère négligeable des interactions soluté-soluté, compte tenu de la distance moyenne importante qui sépare deux entités de soluté aux faibles concentrations considérées. En revanche, aux plus fortes concentrations, les interactions soluté-soluté – interactions électrostatiques, liaisons hydrogène ou de VAN DER WAALS – ne peuvent être négligées : on parle d'un **écart à l'idéalité**, qui justifie l'introduction de l'activité a_i – ou de façon équivalente du coefficient d'activité γ_i – pour décrire une **solution réelle**.

Dans ce qui suit, on notera $\mu_i^{\text{idéal}}$ et $\mu_i^{\text{réel}}$, respectivement le potentiel chimique dit idéal et le potentiel chimique dit réel, prenant en compte, quant à lui, l'écart à l'idéalité.

B. Du coefficient d'activité au travail d'interaction soluté-soluté

À ce stade, le coefficient d'activité est introduit en tant que paramètre correctif, qui décrit l'écart au modèle de la solution idéale infiniment diluée. Quel sens physique peut-on attribuer au coefficient d'activité ?

Pour une solution contenant un soluté i , on considère la variation d'enthalpie libre molaire Δg_i définie par

$$\Delta g_i = \mu_i^{\text{réel}} - \mu_i^{\text{idéal}} = RT \ln \gamma_i \quad (4)$$

Compte tenu de la distinction entre la description de la solution réelle et la description de la solution idéale, Δg_i correspond au travail molaire d'interaction molaire soluté-soluté, notée $w_i^{\text{soluté-soluté}}$, soit encore :

$$w_i^{\text{soluté-soluté}} = RT \ln \gamma_i \quad (5)$$

Le coefficient d'activité γ_i peut donc se déduire de la détermination du travail molaire d'interaction soluté-soluté, pour laquelle il est nécessaire de définir un modèle.

2. Au cœur du modèle de DEBYE-HÜCKEL

En 1923, DEBYE et HÜCKEL proposent une approche s'appuyant sur la description d'une **atmosphère ionique** pour déterminer le **coefficient d'activité** γ_i dans l'échelle des concentrations, à partir du travail molaire d'interaction électrostatique entre des solutés ioniques.

A. Hypothèses du modèle de DEBYE-HÜCKEL

Pour décrire l'interaction d'un ion – en tant qu'ion de référence – avec les autres ions en solution, DEBYE et HÜCKEL modélisent l'environnement ionique par un nuage chargé continu dont la distribution statistique – spatiale et temporelle – se caractérise par une prédominance des ions de charges opposées à l'ion de référence : on parle d'**atmosphère ionique**. Ainsi, pour assurer l'électroneutralité à l'échelle de la solution, l'atmosphère ionique d'un ion donné est de charge opposée à la charge de l'ion considéré.

Pour modéliser l'atmosphère ionique et déterminer le travail molaire d'interaction électrostatique, le modèle de DEBYE-HÜCKEL s'appuie sur les hypothèses décrites ci-après.

- Les **interactions** entre solutés ioniques sont purement de nature **électrostatique** ; les interactions de VAN DER WAALS sont négligées du fait de leur effet à plus courtes distances.
- Quelle qu'en soit sa concentration, l'**électrolyte** est considéré comme **totalelement dissocié**, ce qui permet de ne pas prendre en compte la contribution de paires d'ions.
- La solution ionique est décrite comme un **milieu diélectrique homogène** de **permittivité relative** ϵ_r , égale à la permittivité du solvant : les variations de la permittivité de la solution avec la concentration en électrolyte sont négligées.
- Les ions sont modélisés par des **sphères dures uniformément chargées** – donc non polarisables – à l'origine de champs électriques à symétrie sphérique.
- L'**énergie d'interaction électrostatique** est faible devant l'**énergie d'agitation thermique**.



Modèle de DEBYE-HÜCKEL et solutés neutres

Le modèle de DEBYE-HÜCKEL ne permet que de décrire l'écart à l'idéalité dans le cas de solutions ioniques, en excluant de fait les solutés neutres. Ce résultat se justifie dans le sens où les écarts à l'idéalité sont plus marqués dans le cas des solutés ioniques que dans le cas de solutés neutres à concentrations égales, compte tenu des distances caractéristiques d'interactions électrostatiques et de VAN DER WAALS.

B. Éléments de construction du modèle de DEBYE-HÜCKEL

Cette section ne prétend pas démontrer la relation de DEBYE-HÜCKEL mais uniquement donner des éléments de construction du modèle, afin d'appréhender les différentes hypothèses qui lui sont sous-jacentes.

Pour déterminer l'interaction électrostatique entre l'ion de référence et son atmosphère ionique, il est nécessaire de déterminer le potentiel $\phi(r)$ généré à une distance r de l'ion central via l'équation de POISSON :

$$\Delta\phi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (6)$$

où $\rho(r)$ désigne la densité de charge.

Par définition, la densité de charge $\rho(r)$ à une distance r s'exprime

$$\rho(r) = \sum_i z_i e N_i(r) \quad (7)$$

avec $N_i(r)$, la densité volumique des ions d'espèce i et de charge $z_i e$ à la distance r de l'ion central. Dans l'hypothèse d'une distribution des ions en solution selon la statistique de BOLTZMANN, il vient :

$$N_i(r) = N_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i e [\phi(r) - \phi_\infty]}{k_B T}\right) = N_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \quad (8)$$

en posant N_i^∞ la densité volumique moyenne des ions d'espèce i et en prenant une référence en potentiel $\phi_\infty = 0$ à l'infini.

Dans la mesure où l'énergie d'interaction électrostatique est faible devant l'énergie de l'agitation thermique, c'est-à-dire $z_i e \phi(r) \ll k_B T$, la densité volumique des ions se réécrit, par développement limité,

$$N_i(r) = N_i^\infty \exp\left(\frac{-z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \approx N_i^\infty \left(1 - \frac{z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \quad (9)$$

De fait, la densité de charge s'en déduit :

$$\rho(r) = \sum_i z_i e N_i^\infty \left(1 - \frac{z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \quad (10)$$

qui se simplifie en

$$\rho(r) = - \sum_i \frac{z_i^2 e^2 N_i^\infty \phi(r)}{k_B T} = - \frac{e^2 \phi(r)}{k_B T} \left[\sum_i z_i^2 N_i^\infty \right] \quad (11)$$

dans la mesure où $\sum_i z_i e N_i^\infty = 0$ par électroneutralité de solution.

Il vient alors, pour l'équation de POISSON, une équation différentielle linéaire :

$$\Delta \phi(r) = \frac{e^2 \phi(r)}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \left[\sum_i z_i^2 N_i^\infty \right] \quad (12)$$

qui se résout, compte tenu des conditions aux limites, en

$$\phi(r) = \frac{q_c}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right] \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (13)$$

où q_c désigne la charge de l'ion central de référence, a la distance minimale d'approche de deux ions, c'est-à-dire la somme des rayons ioniques cationique et anionique, et κ_D la **distance réciproque de DEBYE** définie par :

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum_i z_i^2 N_i^\infty \quad (14)$$

En introduisant la concentration molaire ionique $c_i = N_i^\infty / \mathcal{N}_A$, il vient :

$$\kappa_D^2 = \frac{e^2 \mathcal{N}_A}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{2 e^2 \mathcal{N}_A}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} I \quad \text{avec} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (15)$$

où I désigne la **force ionique** dans l'échelle des concentrations, qui quantifie les interactions entre ions en solution, à l'image de la force électrostatique proportionnelle également proportionnelle à z_i^2 .

La **distance de DEBYE** κ_D^{-1} peut être interprétée comme le rayon moyen de l'atmosphère ionique, tel que représenté sur la FIGURE 1. Physiquement, la distance de DEBYE κ_D^{-1} traduit la distance d'écrantage de l'ion central : toute autre charge, située à une distance $r > \kappa_D^{-1}$ de l'ion de référence, « ne verra pratiquement l'ion central » et ne pourra pas interagir avec cette charge dans la mesure où, vue de l'extérieur, la charge centrale est quasiment totalement écrantée par son nuage ionique.

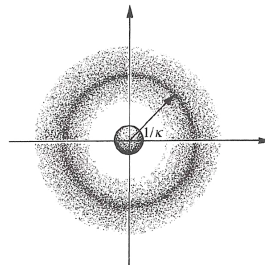


FIGURE 1 – Représentation de l'atmosphère ionique autour de l'ion central de référence.

On pourra remarquer que la longueur de DEBYE κ_D^{-1} diminue avec la concentration en soluté, ce qui est cohérent avec le fait que l'écrantage est plus efficace lorsque le milieu est davantage chargé. De même, plus le solvant est dissociant (ϵ_r élevé), plus κ_D^{-1} est plus élevé dans la mesure où les interactions électrostatiques sont moins marquées.

Pour déterminer le travail molaire d'interaction électrostatique soluté-soluté, il faut déterminer le potentiel dû à l'atmosphère ionique seule $\phi_{\text{atm}}(r)$: en effet, le potentiel $\phi(r)$ prend en compte à la fois le potentiel $V(r)$ généré par l'ion central de référence et à la fois l'atmosphère ionique $\phi_{\text{atm}}(r)$, si bien que

$$\phi_{\text{atm}}(r) = \phi(r) - V(r) = \frac{q_c}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{1}{r} \right] \quad (16)$$

Le travail molaire d'interaction soluté-soluté $w_{\text{soluté-soluté}}$ se déduit du passage d'une espèce initialement neutre ($q_c = 0$) – donc sans interaction avec l'atmosphère ionique – au sein de potentiel $\phi_{\text{atm}}(a)$ à une espèce de charge $q_c = z_c e$:

$$w_{\text{soluté-soluté}} = \mathcal{N}_A \int_0^{z_c e} \phi_{\text{atm}}(a) dq_c = -\frac{\mathcal{N}_A}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\kappa z_c^2 e^2}{1 + \kappa a} \quad (17)$$

On en déduit finalement le coefficient d'activité de l'ion i central c dans l'échelle des concentrations, donné par la **relation de DEBYE-HÜCKEL** :

$$\log \gamma_i^c = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} \quad (18)$$

où $A = \frac{e^3 \sqrt{2\mathcal{N}_A}}{8\pi(\epsilon_0\epsilon_r k_B T)^{3/2} \ln 10} = 0,509 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $B = \mathcal{N}_A e \sqrt{\frac{2}{\epsilon_0\epsilon_r RT}} = 3,29 \cdot 10^9 \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1}$ pour l'eau à 25 °C si I est exprimé en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et a en mètres.

L'expression du coefficient d'activité γ_i^c ne présente qu'un intérêt limité, dans la mesure où la déviation de l'idéalité d'un cation ou d'un anion n'est pas accessible expérimentalement du fait de la contribution du contre-ion pour assurer l'électroneutralité de la solution. On définit de fait un coefficient d'activité moyen, que l'on peut estimer à partir de la relation de DEBYE-HÜCKEL

C. Coefficient d'activité moyen et modèle de DEBYE-HÜCKEL

On considère un électrolyte binaire $C_{\nu^+}A_{\nu^-}$ dissocié en solution, dont la dissolution s'écrit



On définit alors le potentiel (électro)chimique de l'électrolyte $\mu_{\text{électrolyte}}$ (noté temporairement $\tilde{\mu}_{\text{électrolyte}}$) par

$$\tilde{\mu}_{\text{électrolyte}} = \nu_+ \tilde{\mu}_+ + \nu_- \tilde{\mu}_- \quad (20)$$

$$= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \mu_{\text{électrolyte}} \quad (21)$$

car, par électroneutralité, $\nu_+ z_+ \mathcal{F} \varphi + \nu_- z_- \mathcal{F} \varphi = 0$ où φ désigne le potentiel de phase de la solution.

Par définition,

$$\mu_{\text{électrolyte}} = \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ + RT \ln (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) + \nu_+ RT \ln (\nu_+ c_0) + \nu_- RT \ln (\nu_- c_0) \quad (22)$$

$$= \mu_{\text{électrolyte}}^{\text{idéal}} + RT \ln \gamma_{\text{électrolyte}} \quad (23)$$

où $\gamma_{\text{électrolyte}} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$. Dans la mesure où γ_+ et γ_- ne sont pas accessibles expérimentalement, on définit un coefficient d'activité moyen γ_{\pm} selon

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \gamma_{\text{électrolyte}}^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad (24)$$

Compte tenu de la définition et de relation (18), on aboutit à la **relation de DEBYE-HÜCKEL étendue** :

$$\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- \frac{A \sqrt{I}}{1 + a_{\pm} B \sqrt{I}} \quad (25)$$

qui permet de déterminer le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte pour des concentrations pouvant aller jusqu'à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour des solutions plus diluées, c'est-à-dire de concentrations pouvant aller jusqu'à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la relation de DEBYE-HÜCKEL se simplifie. On parle de la **relation de DEBYE-HÜCKEL simplifiée** :

$$\log \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{I} \quad (26)$$

Note. La relation de DEBYE-HÜCKEL simplifiée peut être issue également de l'hypothèse des ions modélisés par des charges ponctuelles et non plus par des sphères chargées.

3. Applications du modèle de DEBYE-HÜCKEL

Maintenant que l'origine et la construction du modèle de DEBYE-HÜCKEL sont plus claires. Qu'est-ce qu'on en fait concrètement? En pratique, le modèle de DEBYE-HÜCKEL s'applique dès lors qu'on considère des solutions ioniques suffisamment concentrées pour présenter un écart à la solution idéale. Les sels fondus, les solutions proches ou à la limite de saturation pour des espèces très solubles, les électrolytes supports en électrochimie sont autant d'exemples qui ne peuvent être décrits thermodynamiquement sans prendre en compte la correction de DEBYE-HÜCKEL.

EXEMPLES D'APPLICATION.

⇨ Fosset B., Lefrou C., Masson A., Mingotaud C., *Chimie physique expérimentale*, Hermann, 2000, 64-102-119-248-327-381

Références

- Girault H., *Électrochimie physique et analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2012, 150-170
- Miomandre F., Sadki S., Audebert P., Méallet-Renault R., *Électrochimie. Des concepts aux applications*, Dunod, 2005, 39-43
- Fosset B., Lefrou C., Masson A., Mingotaud C., *Chimie physique expérimentale*, Hermann, 2000, 64-102-119-248-327-381

CE QU'IL FAUT RETENIR SUR LE MODÈLE DE DEBYE-HÜCKEL

- Le modèle de DEBYE-HÜCKEL cherche à décrire l'écart à l'idéalité des solutions ioniques, vis-à-vis de la référence de la solution idéale, par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ , que l'on peut relier au travail des interactions électrostatiques ions-ions.
- Le modèle de DEBYE-HÜCKEL propose une description de l'interaction électrostatique entre les ions en solution à travers une approche d'atmosphère ionique, dont les hypothèses sous-jacentes sont listées ci-après.
 - interactions de nature uniquement électrostatiques ;
 - électrolyte totalement dissocié ;
 - solution décrite comme un milieu diélectrique homogène ;
 - ions considérés comme des charges ponctuelles (modèle simplifié) ou comme des sphères dures uniformément chargées (modèle étendu) ;
 - énergie d'interaction électrostatique négligeable devant l'énergie d'agitation thermique.
- La relation de DEBYE-HÜCKEL étendue

$$\log \gamma_i^c = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$$

met en évidence différents paramètres dont

- la **force ionique** $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$, qui quantifie les interactions entre ions en solution ;
- la **distance minimale d'approche** de deux ions de charges opposées, a ;
- des **paramètres numériques** A et B , qui dépendent du solvant via ϵ_r et de la température T .
- Les relations de DEBYE-HÜCKEL simplifiée et étendue ne sont applicables que pour des concentrations inférieures respectivement à environ $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Expérimentalement, le coefficient d'activité d'un ion n'est pas accessible dans la mesure où il est indissociable de son contre-ion, c'est pourquoi on définit un **coefficient d'activité moyen** γ_{\pm} avec

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$$