



**HAL**  
open science

# Le potentiel thermodynamique à volume constant dans les solutions d'électrolytes forts

Jacques Yvon

► **To cite this version:**

Jacques Yvon. Le potentiel thermodynamique à volume constant dans les solutions d'électrolytes forts. *Journal de Physique et le Radium*, 1936, 7 (2), pp.93-94. 10.1051/jphysrad:019360070209300 . jpa-00233395

**HAL Id: jpa-00233395**

**<https://hal.science/jpa-00233395>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## LE POTENTIEL THERMODYNAMIQUE A VOLUME CONSTANT DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES FORTS

Par JACQUES YVON.

**Sommaire.** — En s'aidant du théorème statistique de Liouville l'auteur établit simplement la formule fondamentale de la théorie des électrolytes de Debye et Hückel relative à la répartition moyenne des ions les uns au voisinage des autres dans une solution en équilibre thermodynamique.

Le problème essentiel de la théorie cinétique des liquides consiste à rechercher comment les molécules se répartissent en moyenne les unes au voisinage des autres. Sa solution s'obtient, au moins formellement, en s'appuyant sur la remarque que les forces intermoléculaires diminuent rapidement avec la distance ; naturellement il faut choisir un modèle moléculaire très simple.

Comme les actions électrostatiques diminuent au contraire lentement quand la distance augmente, la méthode de calcul qui réussit dans le cas des molécules ordinaires devient inutilisable lorsqu'il s'agit d'étudier la répartition des ions dans une solution.

Debye et Hückel (1) ont très heureusement trouvé la solution du problème posé par les ions ; mais leur démonstration comportait l'emploi un peu arbitraire d'une formule établie par Boltzmann qui donne la répartition des molécules d'un gaz dans un champ extérieur. Kramers (2) a ensuite confirmé de manière rigoureuse le résultat de Debye et Hückel. Sa démonstration est compliquée. Je vais en donner une beaucoup plus simple ici : elle aura l'avantage de pouvoir s'adapter quand on voudra tenir compte exactement du rôle du solvant. Dans ce qui suit il ne sera question que des électrolytes très dilués.

J'utilise les formules que j'ai déduites ailleurs du théorème de Liouville ; je renvoie à ce premier travail (3) pour les définitions et l'essentiel des notations

On considère  $N$  ions positifs et  $\dot{N}$  ions négatifs de charges respectives  $\varepsilon$  et  $\dot{\varepsilon}$  dissous dans un certain solvant,  $\nu$  est la densité des ions positifs,  $\dot{\nu}$  celle des ions négatifs ; on a

$$N\varepsilon + \dot{N}\dot{\varepsilon} = 0; \quad (1)$$

$x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots$  sont les coordonnées des centres des ions. On admet que le solvant forme pratiquement un fluide homogène autour de chaque ion et qu'il n'exerce par conséquent aucune force sur lui. On lui attribue une constante diélectrique définie  $D$ , égale à celle qu'il a quand il est pur. Deux ions positifs ont une énergie mutuelle

$$\varepsilon^2 : Dr = \varepsilon^2 f_{12};$$

l'ion 1 est soumis de la part de l'ion 2 à une force

$$- \varepsilon^2 \partial f_{12} : \partial x_1;$$

si l'ion 2 est négatif, la force vaut

$$- \varepsilon\dot{\varepsilon} \partial f_{12} : \partial x_1;$$

si l'ion 1 et l'ion 2 sont négatifs en même temps, elle vaut

$$- \dot{\varepsilon}^2 \partial f_{12} : \partial x_1.$$

Nous négligeons les forces qui s'exercent entre les ions autres que les forces électrostatiques parce que la solution est très étendue.

Envisageons les densités simultanées

$$\nu_{12}, \nu_{1\dot{2}}, \nu_{\dot{1}2}, \nu_{\dot{1}\dot{2}}, \nu_{123}, \nu_{1\dot{2}3}, \dots$$

relatives respectivement à deux ions positifs, un ion positif et un ion négatif, deux ions négatifs, trois ions positifs, deux ions positifs et un ion négatif. On a évidemment

$$\nu_{1\dot{2}} = \nu_{\dot{1}2}.$$

Comme la solution est en équilibre thermodynamique, le théorème de Liouville (1) nous donne

$$\left. \begin{aligned} kT \partial \log \nu_{12} : \partial x_1 + \varepsilon^2 \partial f_{12} : \partial x_1 \\ + \nu_{12}^{-1} \int (\varepsilon^2 \nu_{123} + \varepsilon\dot{\varepsilon} \nu_{1\dot{2}3}) \partial f_{13} : \partial x_1 d\omega_3 = 0 \\ kT \partial \log \nu_{1\dot{2}} : \partial x_1 + \varepsilon\dot{\varepsilon} \partial f_{12} : \partial x_1 \\ + \nu_{1\dot{2}}^{-1} \int (\varepsilon^2 \nu_{123} + \varepsilon\dot{\varepsilon} \nu_{1\dot{2}3}) \partial f_{13} : \partial x_1 d\omega_3 = 0 \\ kT \partial \log \nu_{\dot{1}2} : \partial x_1 + \dot{\varepsilon}\varepsilon \partial f_{12} : \partial x_1 \\ + \nu_{\dot{1}2}^{-1} \int (\dot{\varepsilon}\varepsilon \nu_{123} + \varepsilon^2 \nu_{\dot{1}23}) \partial f_{13} : \partial x_1 d\omega_3 = 0 \\ kT \partial \log \nu_{\dot{1}\dot{2}} : \partial x_1 + \dot{\varepsilon}^2 \partial f_{12} : \partial x_1 \\ + \nu_{\dot{1}\dot{2}}^{-1} \int (\dot{\varepsilon}\varepsilon \nu_{123} + \dot{\varepsilon}^2 \nu_{\dot{1}\dot{2}3}) \partial f_{13} : \partial x_1 d\omega_3 = 0 \end{aligned} \right\} (2)$$

et vingt autres équations analogues où les dérivées

(1) DEBYE et HÜCKEL. *Physik. Z.*, 1923, 24, p. 185.

(2) KRAMERS. *Proc. Amsterdam*, 19-7, 30, p. 145.

(3) YVON. *Actualités scientifiques et industrielles*, 1935, n° 203.

(1) Ci-dessus, p. 22.

en  $x_1$  sont remplacées par les dérivées en  $y_1, z_1, x, y_2, z_2$ .  $k$  est la constante de Boltzmann. Dans le cas d'une solution non électrolytique étendue, il serait légitime de négliger dans les équations (2) les termes intégraux. Ici une approximation plus délicate est nécessaire.

Nous poserons

$$v_{12} = v^2 (1 + s_{12}) \quad v_{12}^2 = \dot{v}v (1 + s_{12}) \quad v_{12}^3 = \dot{v}^2 (1 + s_{12}).$$

Sauf pour des distances très petites les  $s_{12}$  sont petits; nous les traiterons comme des infiniment petits. Puis nous formulerons l'hypothèse, justifiée par ses conséquences et fondamentale dans cette question, que l'on a très sensiblement

$$\begin{aligned} v_{123} &= v^3 (1 + s_{12})(1 + s_{13})(1 + s_{23}) \\ v_{123}^2 &= v^3 (\dot{v} + \dot{v} s_{12})(\dot{v} + \dot{v} s_{13})(\dot{v} + \dot{v} s_{23}) \\ &\dots \end{aligned}$$

ou, ce qui revient au même ici,

$$v_{123} = v^3 (1 + s_{12} + s_{13} + s_{23})$$

Les équations (2) se transforment alors; la première devient par exemple, en tenant compte de (4),

$$kT \partial s_{12} : \partial x_1 + \varepsilon^2 \partial f_{12} : \partial x_1 + \int (\varepsilon^2 v s_{13} + \varepsilon^2 v s_{23} + \varepsilon \dot{\varepsilon} v s_{13} + \varepsilon \dot{\varepsilon} v s_{23}) \partial f_{13} : \partial x_1 d\omega_3 = 0. \quad (3)$$

Mais, par raison de symétrie, on a

$$\int s_{13} \partial f_{13} : \partial x_1 d\omega_3 = 0.$$

En tenant compte de toutes les équations (2) on forme une équation contenant la seule combinaison linéaire des  $s_{12}$  utile pour la suite :

$$F_{12} = \varepsilon^2 v^2 s_{12} + \varepsilon \dot{\varepsilon} v \dot{v} s_{12} + \varepsilon \ddot{\varepsilon} v v \dot{v} s_{12} + \dot{\varepsilon}^2 v^2 s_{12}.$$

Cette équation est

$$kT. d F_{12} : dr - (\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v)^2 \frac{1}{Dr_{12}^2} + \int (\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v) F_{13} \frac{1}{Dr_{23}^2} d\omega_3 = 0.$$

D'après les propriétés du champ newtonien relatives aux couches sphériques homogènes, cela peut s'écrire, en supprimant des indices devenus superflus,

$$kT. d F : dr - (\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v)^2 \frac{1}{Dr^2} - 4\pi (\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v) \frac{1}{Dr^2} \int_0^r F r^2 dr = 0;$$

au point de vue physique il est clair que  $F$  tend rapidement vers 0 quand  $r$  augmente. L'équation obtenue se résout et donne

$$F = Ar^{-1} e^{-Br}$$

avec

$$B^2 = 4\pi (\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v) : DkT, B > 0,$$

et

$$A = -(\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v)^2 : DkT.$$

C'est la solution de Debye et Hückel.

On en déduit : 1° l'énergie potentielle, due aux charges électrostatiques, dans le volume  $v$  de la solution :

$$\frac{1}{2} \int_v \int_v F_{12} f_{12} d\omega_1 d\omega_2$$

ou

$$- \frac{\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v}{2D} Bv.$$

2° La pression partielle due aux actions électrostatiques; elle se calcule par la formule du viriel convenablement généralisée. Cette pression partielle est :

$$- \frac{2}{3} \pi \int F_{12} (df_{12} : dr) r^3 dr$$

ou

$$- \frac{\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v}{6D} B.$$

Les formules de la thermodynamique donnent alors le potentiel thermodynamique à volume constant

$$\Psi = U - TS.$$

On a

$$\begin{aligned} \Psi - T \partial \Psi : \partial T &= U \\ \partial \Psi : \partial v &= -p; \end{aligned}$$

il faut donc ajouter à la valeur qu'aurait  $\Psi$  en l'absence de forces électrostatiques le terme suivant

$$- \frac{\varepsilon^2 v + \dot{\varepsilon}^2 v}{3D} Bv.$$

C'est la correction de Debye et Hückel. On a négligé la variation de  $D$  avec la température.