



**HAL**  
open science

# Application du formalisme des fonctions mémoire à l'étude de la relaxation de conductivité électrique dans les solutions électrolytiques

Martin-Luc Rosinberg

► **To cite this version:**

Martin-Luc Rosinberg. Application du formalisme des fonctions mémoire à l'étude de la relaxation de conductivité électrique dans les solutions électrolytiques. Chimie. Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, 1974. Français. NNT : . tel-04862604

**HAL Id: tel-04862604**

**<https://hal.science/tel-04862604v1>**

Submitted on 3 Jan 2025

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE présentée  
pour l'obtention  
du  
DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE  
à  
L'UNIVERSITE DE PARIS VI

spécialité : Sciences Physiques  
mention : Sciences des Matériaux

par Monsieur Martin Luc ROSINBERG

Sujet de la thèse : *Application du formalisme des fonctions mémoire  
à l'étude de la relaxation de conductivité  
électrique dans les solutions électrolytiques.*

soutenue le 4. 2. 1974 devant la Commission composée de :

M.	AUTHIER	Président
M.	BRATOS	Examineur
M.	UEBERSFELD	" "
M.	LESTRADE	" "
M.	BADIALI	" "
M.		Invité

S O M M A I R E

- - - - -

I - Introduction

II - Théories en présence.

1. Théorie semi-phénoménologique de Debye-Onsager-Falkenhagen.

2. Approches microscopiques.

2a - Utilisation d'une équation de transport généralisée

2b - Utilisation de la théorie de Kubo pour la conductivité.

III - Utilisation du formalisme des fonctions mémoire.

1. Bref rappel historique.

2. Formalisme général des fonctions mémoire.

3. Utilisation des fonctions mémoire pour la conductivité électrique.

IV - Cas des solutions électrolytiques diluées.

1. Introduction.

2. Traitement du terme associé à  $\sigma_0$  et à l'électrophorèse.

3. Traitement des termes liés à des effets non purement hydrodynamiques : un modèle simple.

V - Conclusion.

Bibliographie.

## INTRODUCTION

L'étude théorique des propriétés de transport des électrolytes, et plus particulièrement de la conductivité, nous confronte à deux types de difficultés : les premières sont communes à tout l'état liquide et ont trait à son caractère désordonné ; les secondes, plus caractéristiques des électrolytes, sont dues à l'interaction coulombienne entre les ions et à la présence du solvant.

Il existe, pour de nombreuses solutions électrolytiques, des résultats expérimentaux  $|1|$  concernant la variation de la conductivité complexe (ou ce qui est équivalent de la permittivité complexe) en fonction de la fréquence et de la concentration. Mais il n'existe pas de théorie satisfaisante décrivant tous les effets observés aux concentrations utilisées, toujours assez fortes pour des raisons d'ordre expérimental. Cette insuffisance théorique est attribuable aux deux types de difficultés évoquées plus haut.

Les récents développements de la mécanique statistique du non équilibre ont amené plusieurs auteurs à s'intéresser aux propriétés de transport des électrolytes et à tenter de fonder la théorie sur des bases mathématiques solides. Le principal succès de ces approches a été de justifier microscopiquement l'ancienne théorie semi-phénoménologique de Debye Onsager et Falkenhagen (D.O.F.), valable à grande dilution. Mais dès que la concentration augmente, les calculs deviennent inextricables et l'on ne peut guère espérer actuellement aller plus avant.

Nous nous proposons ici d'aborder le problème sous un angle quelque peu différent; en utilisant un formalisme récent de la mécanique statistique, celui des projecteurs et des fonctions mémoire et en l'adaptant au cas spécifique des solutions électrolytiques. Nous montrerons alors qu'un modèle assez simple permet de retrouver à partir de ce formalisme les résultats de la théorie D.O.F., en mettant en évidence les différents problèmes qui se posent. Une telle approche

permet d'espérer des développements plus importants à forte concentration.

Dans ce mémoire, nous rappellerons d'abord la théorie semi-phénoménologique D.O.F. et passerons en revue les différentes approches microscopiques qui ont été proposées depuis quelques années.

Dans le chapitre suivant, nous introduirons le formalisme des fonctions de corrélation et des fonctions mémoire et l'adapterons au cas de la conductivité électrique d'une solution électrolytique.

Dans le dernier chapitre, nous développerons alors notre calcul et proposerons un schéma permettant de retrouver à grande dilution les résultats de la théorie D.O.F.

## II -- THEORIES EN PRESENCE.

### II.1 - Théorie semi-phénoménologique de Debye- Onsager-Falkenhagen (D.O.F.) |2|.

Nous ne présenterons ici que les idées fondamentales de la théorie et le principe du calcul.

Comme dans tout le reste de ce travail, nous considérons le cas d'une solution électrolytique à deux composants, contenant dans un volume  $V$ ,  $N_a$  anions de valence  $Z_a$  et de masse  $m_a$  et  $N_c$  cations de valence  $Z_c$  et de masse  $m_c$ . Cette restriction au cas binaire simplifie les expressions sans pour autant diminuer la généralité des calculs.

Dans la théorie de l'équilibre de Debye-Huckel |3|, |4|, le solvant est approximé par un continuum de constante diélectrique  $\epsilon$  dans lequel les ions assimilés à des charges ponctuelles, interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel coulombien  $V_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon r}$  où  $e$  est la charge de l'électron et  $r$  la distance entre les ions  $i$  et  $j$ . Pour les solutions très diluées telles que  $\frac{\beta e^2 C^{1/3}}{\epsilon} \ll 1$  où  $\beta$  est le facteur de Boltzmann et  $C$  la concentration en sel, les propriétés à l'équilibre sont alors bien décrites par la fonction de distribution radiale :

$$G_{ij}^{D.H.}(r) = 1 - \frac{\beta Z_i Z_j e^2}{\epsilon} \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

où  $\frac{1}{\kappa}$  est le rayon de l'atmosphère ionique dont s'entoure chaque ion, défini par  $\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 \beta}{\epsilon} (n_a Z_a^2 + n_c Z_c^2)$  où  $n_a$  et  $n_c$  sont les concentrations respectives en anions et cations.

Sous l'action d'un champ électrique extérieur  $\vec{E}(t)$  chaque ion tend à se déplacer. Pour préserver l'électroneutralité locale, les ions de l'atmosphère ionique essayent de suivre l'ion central dans son mouvement. La réponse du nuage n'étant pas instantanée, il s'ensuit en régime stationnaire une dissymétrie dans la répartition des ions positifs et

négatifs de l'atmosphère ionique, et une force supplémentaire sur l'ion central, qui tend à s'opposer au champ appliqué : c'est l'effet de relaxation de champ.

Il existe un autre effet dont il faut tenir compte, dû à la présence du solvant. Dans le voisinage immédiat de chaque ion, se trouve un excès d'ions se mouvant dans la direction opposée sous l'influence du champ. Les ions entraînent avec eux une certaine quantité de solvant, si bien que l'ion central se meut dans un milieu lui-même en mouvement dans le sens opposé. Il en résulte une nouvelle force qui tend à retarder l'ion central : c'est l'effet d'électrophorèse. Les équations générales de ces effets ont été établies par Debye-Huckel [4], reprises par Onsager [5] et finalement par Debye-Falkenhagen [6].

Considérons la fonction de distribution de paire  $n_{2ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, t)$  qui représente la probabilité à l'instant  $t$  de trouver un ion de type (i) en  $\vec{r}_i$  et un ion de type (j) en  $\vec{r}_j$ . Le point de départ des calculs est alors l'équation de continuité [7] qui exprime que la variation temporelle de  $n_{2ij}$  est reliée au flux des ions (i) en  $\vec{r}_i$  et des ions (j) en  $\vec{r}_j$ .

$$\frac{\partial n_{2ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, t)}{\partial t} + \text{div}_i(n_{2ij} \vec{V}_i^j) + \text{div}_j(n_{2ji} \vec{V}_j^i) = 0$$

où  $V_i^j(\vec{r}_i, \vec{r}_j, t)$  est la vitesse de l'ion (i) en  $\vec{r}_i$  sachant qu'il y a un ion (j) en  $\vec{r}_j$ .

Pour résoudre le problème, il faut une équation supplémentaire sur les vitesses qui s'obtient en notant que dans le cas quasistationnaire, la force totale agissant sur un ion est nulle : il y a équilibre entre la force électrique  $\vec{F}_i^E$ , la force de friction  $\vec{F}_i^F$  et la force de diffusion  $\vec{F}_i^D$ .

$$\vec{F}_i^E + \vec{F}_i^F + \vec{F}_i^D = 0$$

Les expressions de ces forces sont les suivantes :

i)  $\vec{F}_i^E$  est la force électrostatique totale agissant sur l'ion i due au champ externe et au champ interne moyen créés par les ions et leurs atmosphères ioniques :

$$\vec{F}_i^E = z_i e \left| \vec{E} - \vec{\nabla}_i \phi_i(\vec{r}_i, \vec{r}_j, t) - \vec{\nabla}_j \phi_j(\vec{r}_i, \vec{r}_j, t) \right|$$

où les potentiels  $\phi$  sont calculés comme à l'équilibre par l'intermédiaire de l'équation de Poisson.

ii)  $\vec{F}_i^F$  est la force de friction hydrodynamique. Pour cette force, on considère que le solvant a une viscosité  $\eta$  et les ions un rayon  $R_i$ . Le coefficient de friction de l'ion (i) est alors donné par la loi de Stokes  $\zeta_i = 6\pi\eta R_i$ . On a :

$$\vec{F}_i^F = - \zeta_i \left| \vec{\nabla}_i^j(\vec{r}_i, \vec{r}_j, t) - \vec{\nabla}_i^S(\vec{r}_i, \vec{r}_j, t) \right|$$

$\vec{\nabla}_i^S$  est la vitesse du solvant en  $r_i$ , sachant qu'il y a un ion (j) en  $r_j$ . Elle se calcule classiquement en hydrodynamique :

$$\vec{\nabla}_i^S(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \overset{\downarrow}{\overset{\uparrow}{T}} \vec{V}_j(\vec{r}_j)$$

où  $\vec{V}_j$  est la vitesse de l'ion (j) en  $r_j$  et  $\overset{\uparrow}{\overset{\downarrow}{T}}$  le tenseur défini par

$$\overset{\uparrow}{\overset{\downarrow}{T}}(\vec{r}_{ij}) = \frac{3R_j}{4r_{ij}} \left[ \overset{\rightarrow}{U} + \frac{\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right]$$

$\overset{\rightarrow}{U}$  est le tenseur unité et  $\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij}$  est un produit dyadique.

iii)  $\vec{F}_i^D$  est la force de diffusion donnée par :

$$\vec{F}_i^D = - kT \vec{\nabla}_i \log n_{2ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, t)$$

Cet ensemble de relations permet alors de résoudre l'équation de continuité en développant les quantités autour de leur valeur d'équilibre.

On trouve finalement pour la conductivité à fréquence  $\omega$  :

$$G(\omega) = \sigma_0 \left[ 1 - \frac{e^2 |z_a z_c| \kappa \beta}{3\epsilon} \frac{q^2}{1 + q\sqrt{1+i\omega\tau}} \right] - \frac{\kappa e^2}{6\pi\eta} \left[ n_a z_a^2 + n_c z_c^2 \right] \quad (1)$$

où :  $\sigma_0 = e^2 \left| \frac{n_a z_a^2}{\zeta_a} + \frac{n_c z_c^2}{\zeta_c} \right|$  est la conductivité à dilution infinie,

$$q^2 = \frac{z_a \zeta_c - z_c \zeta_a}{(z_a - z_c)(\zeta_a + \zeta_c)}$$

une quantité sans dimension,

$$\tau = \frac{\zeta_a \zeta_c}{\zeta_a + \zeta_c} \frac{\beta}{q^2 \kappa^2} = \frac{\epsilon}{4\pi\sigma_0}$$

le temps caractéristique de l'effet de relaxation.

Le deuxième terme dans le membre de droite représente la contribution de l'effet de relaxation de champ, le troisième, la contribution de l'électrophorèse.

Cette expression de  $\sigma(\omega)$  n'est valable qu'à l'ordre  $C^{3/2}$ . L'introduction d'un diamètre ionique a permis d'étendre en concentration la validité de la loi limite [8], [9], [10] sans pour cela résoudre de manière satisfaisante les différents problèmes qui se posent. Nous n'envisagerons pas ici ces développements car les approches microscopiques n'ont permis jusqu'à maintenant de justifier les résultats précédents qu'à l'ordre  $C^{3/2}$ .

## II.2 Approches microscopiques.

Le point de départ de ces approches est la mécanique statistique et plus particulièrement l'équation de Liouville classique.

Celle-ci exprime d'une façon générale l'évolution temporelle de la fonction de distribution d'un système composé de  $N$  particules  $f_N(\{N\}, t)$  dans l'espace des phases de dimension au moins égale à  $6N$ .

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + L_N f_N = 0$$

où  $L_N$  est l'opérateur de Liouville défini par :

$$L_N = \sum^N \left[ \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \vec{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right]$$

où  $\vec{p}_i$  est le moment de la particule ;

$m_i$  sa masse

$\vec{F}_i$  la force sur la particule  $i$

$\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$  et  $\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i}$  les opérateurs gradients respectivement pour les coordonnées et les moments.

La forme à l'équilibre de  $f_N$  est :

$$f_N^0 = \frac{e^{-\beta H}}{\int e^{-\beta H} d\{N\}}$$

où  $H = H(\{\mathcal{N}\})$  est l'hamiltonien total du système et  $d\{\mathcal{N}\}$  l'élément de volume dans l'espace des phases.

Dans une solution électrolytique, les  $\mathcal{N}$  particules sont en fait regroupées en deux types d'entités, les ions et les molécules de solvant. Pour les premières, on néglige en général tout état interne et on les assimile uniquement à une charge placée au centre. Pour les molécules, la connaissance du centre de gravité est insuffisante pour décrire les interactions et l'on doit en général introduire la répartition électronique et nucléaire que l'on représente en première approximation par un moment dipolaire.

Le courant total est lié au mouvement de toutes les particules mais on ne s'intéresse ici qu'à la partie due au seul mouvement ionique, c'est-à-dire que l'on considère :

$$\vec{J}(\vec{r}) = \sum_i^{N_a + N_c} z_i e \vec{v}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

D'autre part, nous nous trouvons en présence d'un milieu à la fois polaire et conducteur et <sup>en</sup> toute rigueur le champ électrique ne peut être introduit sans précautions dans l'équation de Liouville. Ainsi, il est bien connu que dans le cas de milieux strictement polaires, il convient de distinguer le champ moyen régnant dans la matière, du champ extérieur. Pour les solutions électrolytiques, ce problème, sauf exception [11], n'est pas pris en considération ou bien est écarté par des arguments ayant trait à l'homogénéité du milieu [7]. Nous ne nous en préoccupons pas dans le cadre de ce travail et admettrons que le champ électrique  $E(t)$  s'introduit simplement dans l'hamiltonien par un terme "extérieur".

$$H^E = - \sum_i^{N_a + N_c} z_i e \vec{E}(t) \cdot \vec{r}_i$$

Une telle écriture implique en particulier que l'on néglige tous les effets croisés [12].

2.a - Utilisation d'une équation de transport généralisée [4] [13] [14].

Le point de départ de cette approche est le

formalisme général établi par Prigogine et son école.

Partant de l'équation de Liouville écrite plus haut et se limitant au cas d'un champ  $\vec{E}$  statique, ils montrent qu'en régime stationnaire et dans la limite thermodynamique ( $V \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$ ,  $\frac{N}{V} \rightarrow c$  fini), la fonction de distribution des vitesses d'un ion  $\alpha$ ,  $\phi_\alpha(\vec{p}_\alpha)$  obéit à l'équation :

$$\sum_\alpha e \vec{E} \cdot \frac{\partial \phi_\alpha^\circ}{\partial \vec{p}_\alpha} - \mathcal{T}_\alpha(\vec{p}_\alpha | \phi_\alpha^\circ) = C_\alpha(\phi_j - \phi_j^\circ) \quad (2)$$

où  $\phi_\alpha^\circ(\vec{p}_\alpha)$  est la fonction de distribution à l'équilibre de Maxwell-Boltzmann et  $\phi_j(\vec{p}_j)$  représente la fonction de distribution des vitesses soit des ions soit des molécules de solvant. Cette équation est une équation de transport généralisée exprimant qu'en régime stationnaire il y a équilibre entre trois effets :

1) l'accélération des ions due au champ électrique représentée par le premier terme de gauche,

2) l'effet des collisions entre les particules du système représenté par le terme de droite  $C_\alpha(\phi_j - \phi_j^\circ)$

3) l'effet du champ électrique pendant un processus de collision, représenté par le deuxième terme de gauche. Cet effet d'interférence qui est négligé dans l'équation de Boltzmann classique est ici à l'origine de l'effet de relaxation de champ et de l'électrophorèse. Comme l'on suppose que le champ perturbateur  $\vec{E}$  est faible, l'opérateur  $\mathcal{T}_\alpha$  est linéaire en  $\vec{E}$  et ne dépend que de la fonction de distribution à l'équilibre  $\phi_\alpha^\circ(\vec{p}_\alpha)$ .

Les hypothèses suivantes sont alors faites :

1) L'électrolyte est supposé dilué, comme dans la théorie de Debye-Hückel :

$$\frac{e^2 C^{1/3}}{\epsilon k T} \ll 1$$

2) La masse des ions est supposée grande devant celle des molécules de solvant :

$$\gamma = \left( \frac{m_o}{m_\alpha} \right)^{1/2} \ll 1$$

où  $m_o$  est la masse d'une molécule de solvant,  
 $m_\alpha$  la masse d'un ion (anion ou cation).

D'autre part pour des temps  $t$  plus grands qu'un certain temps caractéristique  $\tau_c$ , on suppose que les molécules de solvant qui interagissent avec un ion  $\alpha$  ne sont pas corrélées aux molécules qui ont interagi avec  $\alpha$  à l'instant zéro.

Ces deux hypothèses qui sont à la base des travaux modernes sur le mouvement brownien [15] [16] [17] [18] [19], permettent de retrouver à partir de l'équation de Liouville, l'équation de Fokker-Plank.

Les hypothèses 1 et 2 permettent alors d'explicitier le terme décrivant les collisions en introduisant l'opérateur de Fokker-Plank  $\Omega_\alpha$  :

$$C_\alpha(\phi_j - \phi_j^o) = \Omega_\alpha(\phi_\alpha - \phi_\alpha^o) = \zeta_\alpha \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha} \cdot [kT \frac{\partial}{\partial \vec{p}_\alpha} + \vec{V}_\alpha](\phi_\alpha - \phi_\alpha^o)$$

La grande dilution de l'électrolyte a permis de considérer que la distribution des vitesses des molécules de solvant restait celle de l'équilibre

$$i.e \phi_i(\vec{p}_i) = \phi_i^o(\vec{p}_i)$$

$i$  étant une molécule de solvant, et d'autre part de négliger la dissipation mutuelle entre les ions.

On peut alors intégrer l'équation de transport (2) et l'on trouve immédiatement pour le courant  $\vec{J}$  :

$$\vec{J} = \vec{J}_o + \vec{J}_1$$

où 
$$\vec{J}_o = \sum_{(i)=a,c} \frac{e^2 Z_{(i)}^2 n_{(i)}}{\zeta_{(i)}} \vec{E}$$

$$\vec{J}_1 = \sum_{(i)=a,c} \frac{e Z_{(i)} n_{(i)}}{\zeta_{(i)}} \int d^3p \vec{p}_{(i)} \mathbf{T}_{(i)}(\vec{p}_{(i)})$$

La somme  $\sum_{(i)}$  indiquant qu'il faut sommer sur les deux espèces anion et cation.

$\vec{J}_o$  représente le courant à dilution infinie (si les ions étaient indépendants).

$\vec{J}_1$  est lié à l'électrophorèse et à la relaxation de champ.

Les deux dernières hypothèses permettent d'expliquer l'opérateur  $\mathbf{T}$  qui décrit la dynamique des ions interagissant en présence du champ.

3) On suppose que tous les effets de polarisation peuvent être décrits par l'introduction de la constante diélectrique  $\epsilon$  du solvant. Les ions interagissent alors par l'intermédiaire du potentiel :

$$V_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon r}$$

La justification de cette hypothèse est délicate et nécessite l'utilisation de la méthode du potentiel de la force moyenne [20]. Elle est évidemment d'autant plus problématique que la concentration de l'électrolyte augmente.

4) La dernière hypothèse à trait au mouvement des ions, indépendamment de leur interaction coulombienne dans le traitement de  $\mathbf{T}$ . Deux cas peuvent être envisagés :

- le cas de faible friction exprimé par la condition  $\frac{\zeta_\alpha^2}{m_\alpha} \ll \frac{e^2 Z_\alpha^2 n_\alpha}{\epsilon}$ . Les ions se déplacent alors librement comme dans un gaz complètement ionisé : c'est l'approximation appelée "plasma-dynamic model".

- le cas de grande friction exprimé par la condition  $\frac{\zeta_\alpha^2}{m_\alpha} \gg \frac{e^2 Z_\alpha^2 n_\alpha}{\epsilon}$ . Les ions effectuent alors un mouvement brownien aléatoire au lieu d'un mouvement libre. C'est l'approximation appelée "Brownian-dynamic model".

En fait, compte tenu du traitement précédent du terme de collision et de l'introduction de l'opérateur de Fokker-Plank, il est évident que seul le deuxième cas peut assurer une description cohérente du mouvement des ions dans cette théorie. D'ailleurs à faible concentration, c'est la deuxième condition qui est vérifiée.

- Il est alors possible de calculer le courant

$\vec{J}_1$ , du moins la partie liée à l'effet de relaxation de champ. Resibois et Hasselle-Schuermans [7] [14] montrent alors que dans le cadre du modèle "Brownian dynamic", on retrouve exactement le résultat de la théorie semi-phénoménologique D.O.F.

- La justification microscopique de l'électrophorèse présente de grandes difficultés, car cet effet nécessite une description hydrodynamique de l'interaction ion-solvant.

En fait, dans le cadre de l'hypothèse 2, on parvient à justifier l'équation hydrodynamique de Navier-Stokes [7] et à retrouver que le champ de vitesse du fluide en  $\vec{r}$ , dû à un ion  $\alpha$  en  $\vec{r}_\alpha$ , de vitesse moyenne  $\langle \vec{v}_\alpha \rangle$ , est donné par :

$$\vec{\omega}(\vec{r}-\vec{r}_\alpha) = \vec{\chi}(\vec{r}-\vec{r}_\alpha) \langle \vec{v}_\alpha \rangle + O\left(\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|^2}\right)$$

où  $\vec{\chi}$  est le tenseur défini par :

$$\vec{\chi}(\vec{r}-\vec{r}_\alpha) = \frac{Q_\alpha}{|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|} \left[ \vec{U} + \frac{(\vec{r}-\vec{r}_\alpha)(\vec{r}-\vec{r}_\alpha)}{(\vec{r}-\vec{r}_\alpha)^2} \right]$$

Dans la théorie classique, la longueur  $Q_\alpha$  est égale à  $\frac{3}{4} R_\alpha$  où  $R_\alpha$  est le rayon de l'ion  $\alpha$ . Dans la théorie  $\frac{3}{4}$  statistique par contre,  $Q_\alpha$  demeure indéterminée.

On peut néanmoins utiliser l'équation précédente pour calculer la force de friction supplémentaire s'exerçant sur un ion  $\beta$  placé en  $\vec{r}$ .

On retrouve alors l'effet d'électrophorèse et le résultat de la théorie classique si l'on prend pour  $Q_\alpha$  la valeur indiquée plus haut.

2.b - Utilisation de la théorie de Kubo pour la conductivité [21] [22].

La théorie de Kubo [23] permet d'exprimer rigoureusement la réponse linéaire d'un système physique à une

perturbation extérieure, en terme de fluctuations à l'équilibre d'une certaine grandeur du système isolé. Dans le cas qui nous intéresse, le système est perturbé par un champ électrique  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$  de fréquence  $\omega$  et la théorie permet de relier la tenseur de conductivité  $\sigma(\omega)$  à la transformée de Fourier-Laplace de la fonction d'autocorrélation du courant à l'équilibre :

$$\sigma(\omega) = \beta V^{-1} \int_0^\infty \langle J(t) J(0) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (3)$$

où  $\beta$  est le facteur de Boltzman et  $V$  le volume de l'échantillon.

Dans la suite, pour simplifier l'écriture, les grandeurs vectorielles et tensorielles seront représentées sans flèches, le produit scalaire de deux vecteurs  $a$  et  $b$  noté  $a.b$  et le produit dyadique  $ab$ . Une telle convention a été utilisée dans (3).

Le point de départ de la théorie est donc fort différent de celui utilisant une équation de transport telle que (2). Néanmoins, on a pu montrer [24] la totale équivalence de ces deux approches. (3) est d'ailleurs une expression purement formelle faisant intervenir l'opérateur d'évolution total du système de  $N$  particules.

On peut écrire aussi comme Friedman [21] :

$$\sigma(\omega) = \beta V^{-1} \sum_{i,j} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \int d\{N'\} j_i P_N(\{N'\}, t \leftarrow \{N\}, 0) j_j \int d\{N\} \quad (4)$$

où l'on a introduit le courant élémentaire  $j_i = \frac{p_i e_i}{m_i}$  correspondant à la particule  $i$ .

$f_N$  est la fonction de distribution à l'équilibre

$P_N(\{N'\}, t \leftarrow \{N\}, 0)$  un propagateur représentant la densité de probabilité pour que le système se trouvant dans la phase  $\{N\}$  à l'instant 0 passe dans la phase  $\{N'\}$  à l'instant  $t$ .

Si l'on effectue dès ce stade la moyenne sur le solvant, la formulè (4) devient alors :

$$\sigma(\omega) = \beta V^{-1} \sum_i^{N_a+N_c} \sum_j^{N_a+N_c} \int_0^\omega dt e^{-i\omega t} \int d\{N\}'_{j_i} \bar{P}_N(t \leftarrow 0)_{j_i} \int_N^0 d\{N\} \quad (5)$$

où la sommation n'a plus lieu que sur les ions et où  $\bar{P}_N$  et  $\int_N^0$  résultent de la moyenne sur le solvant.

Friedman effectue alors un développement "cluster" du propagateur  $\bar{P}_N$  pour transformer l'équation (5) en un développement en puissance de la concentration en soluté. La conductivité s'exprime alors comme une somme pondérée d'intégrales clusters représentées par des graphes auxquels on peut appliquer les procédures de réarrangement utilisées par Mayer [25] dans sa dérivation de la théorie de l'équilibre de Debye-Hückel.

Le comportement des ions dans le solvant est décrit par un modèle de browniens en interaction. Plus précisément, la force agissant sur un ion  $i$  compte tenu du solvant s'écrit :

$$F_i = F_i'(\{i\}) + \sum_{j/i} [F_{ij}^c(\{ij\}) + F_{ij}^s(\{ij\}) + F_{ij}^r(\{ij\})] + F_i''$$

où  $\sum_{j/i}$  est une somme sur tous les ions différents de  $i$   
 1)  $F_i'$ , due à l'interaction d'un seul ion avec le solvant donne à l'ion son mouvement brownien. On peut l'écrire formellement :

$$F_i' = - \frac{\zeta_i p_i}{m_i} - \frac{\zeta_i}{\beta} \frac{\partial}{\partial p_i}$$

comme on peut le voir en comparant l'équation de Liouville et l'équation de Fokker-Plank.

Le propagateur d'une telle particule a été calculé par Chandrasekhar [26].

2)  $F_{ij}^c$  est la moyenne à l'équilibre sur le solvant de la force coulombienne entre les ions. On introduit ainsi la constante diélectrique  $\epsilon$  du solvant.

$$F_{ij}^c = \frac{e^2 Z_i Z_j}{\epsilon} \frac{r_{ij}}{|r_{ij}|^3}$$

3)  $F_{ij}^R$  est lié à la partie répulsive de l'interaction ion-ion. A faible concentration, cette force est négligeable. (ceci revient en fait à négliger la dissipation mutuelle entre les ions).

4)  $F_{ij}^S$  est la partie hydrodynamique de la force entre les ions  $i$  et  $j$ , qui s'exprime par l'intermédiaire du tenseur  $T(r)$  comme on l'a vu précédemment.

5)  $F''$  contient la partie non-markovienne des interactions et les forces qui ne sont plus seulement par paires. Les premières sont toujours négligées, ce qui implique en particulier que les phases des molécules de solvant évoluent plus rapidement que celles du soluté. Cette hypothèse est d'ailleurs nécessaire dans la dérivation des équations du mouvement brownien à partir de la mécanique statistique (voir par exemple [15]).

Pour les deuxièmes Friedman [22] considère le cas de forces hydrodynamiques non par paires et montre qu'il convient alors de remplacer le tenseur  $T$  par un tenseur effectif dans lequel intervient un certain écrantage caractéristique des effets collectifs.

Ces hypothèses, sous une forme quelque peu différente, sont en fait assez similaires à celles faites par Résibois et Hasselle-Schuermans : électrolyte dilué, description du mouvement de l'ion par l'intermédiaire du mouvement brownien, introduction de la constante diélectrique du solvant, description hydrodynamique de l'interaction ion-solvant.

Friedman constate alors que la loi limite pour la conductivité dérive du comportement aux temps longs des propagateurs et utilise ainsi le propagateur associé à l'équation de diffusion. Ce lien entre la description du mouvement des ions par la diffusion et la grande dilution de l'électrolyte peut s'exprimer quantitativement : c'est en fait la condition de grande friction exprimée plus haut (II.2.a). Nous reviendrons plus longuement dans notre dérivation sur cette condition.

Ce modèle de brownons permet alors de calculer les différentes intégrales associées d'une part aux fonctions d'autocorrélation  $\langle j_i(t) j_i(0) \rangle$  et d'autre part aux fonctions d'intercorrélacion  $\langle j_i(t) j_j(0) \rangle$  où  $j \neq i$ .

On retrouve alors, à fréquence nulle, le résultat d'Onsager en ce qui concerne l'effet de relaxation. On retrouve également le résultat classique pour l'électrophorèse. Mais il a fallu pour cela considérer des forces hydrodynamiques qui ne sont plus seulement par paires.

III - UTILISATION DU FORMALISME DES FONCTIONS MEMOIRE.

III.1 - Bref rappel historique.

Comme nous l'avons vu précédemment, la théorie de la réponse linéaire de Kubo permet de ramener l'étude de la conductivité à celle de la fonction d'autocorrélation du courant à l'équilibre. Mais au lieu de calculer directement la fonction de corrélation, on peut utiliser la fonction mémoire associée.

La théorie du mouvement brownien nous apprend que l'on peut relier simplement le coefficient de frottement à la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire agissant sur la particule brownienne. Plus précisément la fonction d'autocorrélation de la vitesse de la particule s'écrit :

$$m \frac{d}{dt} \langle V(0) \cdot V(t) \rangle = -\zeta \langle V(0) \cdot V(t) \rangle$$

$$\text{où } \zeta = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} dt \langle F^+(0) \cdot F^+(t) \rangle$$

Dans l'idée de généraliser ce résultat, Zwanzig [27], considérant la fonction d'autocorrélation d'une variable dynamique quelconque  $u$ , soit  $\phi(t) = \langle u(0) u(t) \rangle / \langle u(0) u(0) \rangle^{-1}$  a montré qu'elle vérifiait exactement l'équation d'évolution suivante :

$$\frac{d\phi}{dt} = - \int_0^t d\tau K(t - \tau) \phi(\tau)$$

$$\phi(0) = 1$$

où le noyau  $K(t)$  appelé fonction mémoire associée à  $\phi(t)$  peut être calculé formellement.

Mori [18], par un formalisme quelque peu différent, a généralisé ce résultat au cas d'un ensemble de variables dynamiques.

Nous utiliserons ici une présentation plus systématique analogue à celle choisie par Berne [28].

### III.2 Formalisme général des fonctions mémoire.

#### 2.a Expression de la fonction mémoire par l'intermédiaire d'un opérateur de projection [28].

L'espace des variables dynamiques peut être muni d'une structure d'espace de Hilbert si l'on choisit comme produit scalaire de deux variables  $u$  et  $v$  :

$$\langle u | v \rangle = \int u^* \{N\} v \{N\} f^{\circ} d \{N\}$$

où  $u^*$  est le conjugué hermitien de  $u$ .

Par analogie avec le formalisme de la mécanique quantique, on représentera alors la variable  $u$  par le ket  $|u\rangle$ . (notation de Dirac)

Considérons alors l'ensemble des variables dynamiques  $|u_1\rangle \dots |u_2\rangle$  que l'on choisira orthonormées et de valeur moyenne nulle, c'est-à-dire :

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\langle u_i \rangle = 0$$

où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker.

Ces variables obéissent à l'équation de Liouville

$$\frac{\partial |u_j\rangle}{\partial t} = iL|u_j\rangle \text{ où } L \text{ est l'opérateur de Liouville.}$$

Définissons l'opérateur  $P = \sum_{i=1}^n |u_i\rangle \langle u_i|$

qui projette toute variable dynamique sur le sous-espace engendré par les  $|u_i\rangle$ . P est appelé un projecteur :

De simples manipulations mathématiques permettent alors d'écrire que la matrice des fonctions de corrélation  $\mathbb{C}(t)$  où  $C_{ij}(t) = \langle u_i(0) | u_j(t) \rangle$  obéit à l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbb{C}(t) = \Omega \mathbb{C}(t) - \int_0^t d\tau \mathbb{K}(\tau) \mathbb{C}(t - \tau) \quad (6)$$

où  $\Omega$  est la matrice de résonance :

$$\Omega_{ij} = \langle u_i | iL | u_j \rangle$$

et  $\mathbb{K}(t)$  la matrice des fonctions mémoire :

$$K_{ij}(t) = \langle iLu_i | (1 - P)e^{i(1-P)Lt} (1-P) | iLu_j \rangle$$

En passant en transformée de Fourier-Laplace sur le temps, l'équation 6) devient :

$$i\omega \mathbb{C}(\omega) - \mathbb{C}(t=0) = \Omega \mathbb{C}(\omega) - \mathbb{K}(\omega) \mathbb{C}(\omega)$$

$$\text{soit } \mathbb{C}(\omega) = \mathbb{C}(t=0) [i\omega \mathbb{I} + \mathbb{K}(\omega) - \Omega]^{-1} \quad (7)$$

où  $\mathbb{I}$  est la matrice unité.

Considérons le cas particulier où il n'y a pas de corrélation entre les  $|u_i\rangle$  et les  $|u_j\rangle$ , c'est-à-dire où l'on a  $\langle u_i | iL | u_j \rangle = 0 \quad \forall i, j$

$$\text{On a alors } \Omega_{ij} = 0$$

$$\text{et } (1 - P) | iLu_j \rangle = | u_j \rangle$$

Les fonctions mémoire s'écrivent alors :

$$K_{ij}(t) = \langle iLu_i | e^{-i(1-P)Lt} | iLu_j \rangle \quad (8)$$

et l'équation 7) devient :

$$\mathbb{C}(\omega) = \mathbb{C}(t=0) [i\omega \mathbb{I} + \mathbb{K}(\omega)]^{-1} \quad (9)$$

L'étude de la fonction mémoire  $K_{ij}(t)$  est assez délicate, car l'évolution temporelle n'est pas la véritable évolution régie par le propagateur  $e^{iLt}$ , en raison de la présence du projecteur P. Il s'agit là en fait de la principale difficulté de ce formalisme et certains ont pu y voir une sorte de "tare originelle" [29][30]. On a pu néanmoins montrer que de tels projecteurs s'éliminaient dans certains cas précis [31] ou dans des cas limites. Ainsi pour le mouvement brownien, la limite  $\gamma = \left(\frac{m_0}{m_\alpha}\right)^{1/2} \ll 1$  permet d'éliminer le projecteur en remplaçant le système physique par un système dit de référence dans lequel la particule brownienne reste fixe alors que les particules du bain évoluent [28].

Il est en fait possible d'éliminer formellement le projecteur P en généralisant au cas de plusieurs variables dynamiques un résultat connu pour une variable [28].

### 2.b - Elimination du projecteur

Il suffit de développer l'exponentielle  $e^{it(1-P)L}$  suivant la formule :

$$e^{it(1-P)L} = e^{itL} + e^{itL} \sum_{p=1}^{\infty} \int_0^t dz_1 \int_0^{z_1} dz_2 \dots \int_0^{z_{p-1}} dz_p e^{-iz_1 L} (-iPL) e^{iz_1 L} \dots e^{-iz_p L} (-iPL) e^{iz_p L}$$

Considérons alors l'action des termes successifs de ce développement dans l'expression (8) de  $K_{ij}(t)$  :

$$\begin{aligned} (-iPL)e^{i\tau PL} |iLu_j\rangle &= \sum_k |u_k\rangle \langle u_k| (-iL)e^{i\tau PL} |iLu_j\rangle \\ &= \sum_k |u_k\rangle \langle iLu_k| e^{i\tau PL} |iLu_j\rangle \end{aligned}$$

en vertu de l'hermiticité de l'opérateur  $iL$ , soit :

$$(-iPL)e^{i\tau PL} |u_j\rangle = \sum_k |u_k\rangle K_{kj}^\circ(\tau_p)$$

où  $K_{kj}^\circ(t) = \langle \dot{u}_k | \dot{u}_j(t) \rangle$  est la fonction de corrélation des variables dynamiques dérivées.

$$(-iPL) e^{i(z_{p-1} - z_p)L} \sum_k |u_k\rangle K_{kj}^\circ(z_p) = \sum_{k, k'} |u_{k'}\rangle \phi_{|k'k}(z_{p-1} - z_p) K_{kj}^\circ(z_p)$$

où  $\phi_{k',k}(t) = \langle \dot{u}_{k'} \mid u_k(t) \rangle$

On en déduit donc par iteration que :

$$K_{ij}(t) = K_{ij}^{\circ}(t) + \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{k_1, k_2, \dots, k_p=1}^n \int_0^t dz_1 \dots \int_0^{z_{p-1}} dz_p \phi_{ik_1}(t-z_1) \dots \phi_{k_{p-1}k_p}(z_{p-1}-z_p) K_{k_pj}^{\circ}(z_p)$$

soit encore en passant en transformée de Fourier-Laplace sur le temps :

$$K_{ij}(\omega) = K_{ij}^{\circ}(\omega) + \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{k_1, k_2, \dots, k_p=1}^n \phi_{ik_1}(\omega) \phi_{k_1k_2}(\omega) \dots \phi_{k_{p-1}k_p}(\omega) K_{k_pj}^{\circ}(\omega)$$

En passant en notation matricielle  $K, K^{\circ}, \mathcal{Q}$  :

$$K(\omega) = K^{\circ}(\omega) + \sum_{p=1}^{\infty} \mathcal{Q}^p(\omega) K^{\circ}(\omega)$$

soit finalement :

$$K(\omega) = [ I + \mathcal{Q}(\omega) + \mathcal{Q}^2(\omega) + \dots ] K^{\circ}(\omega) \tag{10}$$

III.3 - Utilisation des fonctions mémoire pour la conductivité électrique |32|.

3.a - Expression de la conductivité

D'après (3), le tenseur de conductivité s'écrit :

$$\sigma(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \psi(t) dt$$

où  $\psi(t) = \beta V^{-1} \langle J(o) J(t) \rangle$

$$= \beta V^{-1} e^2 \left\langle \sum_{i=1}^{N_a+N_c} Z_i v_i \sum_{j=1}^{N_a+N_c} Z_j v_j \right\rangle$$

Le milieu étant supposé isotrope, le tenseur est diagonal et le produit tensoriel peut se réduire à un produit scalaire :

$$\psi(t) = \frac{\beta V^{-1}}{3} e^2 \left\langle \sum_{i=1}^{N_a+N_c} Z_i v_i \cdot \sum_{j=1}^{N_a+N_c} Z_j v_j \right\rangle \tag{11}$$

Dans notre cas d'une solution à deux composants,  $N_a$  anions et  $N_c$  cations, et d'après les propriétés de symétrie des fonctions de corrélation [28], il y a en fait cinq fonctions de corrélation indépendantes :

$$\begin{aligned} \langle V_a(0) \cdot V_a(t) \rangle & \quad \langle V_c(0) \cdot V_c(t) \rangle \\ & \quad \text{et } \langle V_a(0) \cdot V_c(t) \rangle \\ \langle V_a(0) \cdot V_{a'}(t) \rangle & \quad \langle V_c(0) \cdot V_{c'}(t) \rangle \end{aligned}$$

où  $a$  se réfère à un anion,  $c$  à un cation et où par exemple  $\langle V_c(0) \cdot V_{c'}(t) \rangle$  est la fonction de corrélation de deux cations différents.

Si l'on pose  $u_i = \left(\frac{\beta m_i}{3}\right)^{1/2} V_i$ , les variables  $u_i$  sont alors orthonormées et l'on obtient les cinq fonctions de corrélation en considérant les quatre variables  $u_a, u_{a'}, u_c, u_{c'}$ . La matrice  $\mathcal{C}(t)$  telle que  $C_{ij}(t) = \langle u_i \cdot u_j(t) \rangle$  est alors une matrice  $4 \times 4$  symétrique.

D'autre part, comme il n'y a pas de corrélations position-vitesse à l'instant initial :  $\langle u_i | iL | u_j \rangle = 0$  et l'on peut appliquer les expressions (8) et (9)

$$K_{ij}(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \langle F_i \cdot e^{i(1-P)Lt} F_j \rangle \quad (12)$$

où  $F_i$  est la force totale sur la particule  $i$  et où  $P$  projetée dans le sous espace engendré par  $u_a, u_{a'}, u_c$  et  $u_{c'}$ . Alors

$$\mathcal{C}(\omega) = \left[ i\omega \mathbf{I} + \mathcal{K}(\omega) \right]^{-1} \quad (13) \quad \text{car} \quad \mathcal{C}(t=0) = \mathbf{I}$$

D'autre part, en développant (11) on peut écrire :

$$\begin{aligned} \psi(t) = e^2 \{ & n_c m_c^{-1/2} Z_c^2 [m_c^{-1/2} C_{cc}(t) + (N_c - 1) m_c^{-1/2} C_{cc'}(t) - \\ & N_c m_a^{-1/2} C_{ca}(t)] + n_a m_a^{-1/2} Z_a^2 [m_a^{-1/2} C_{aa}(t) + (N_a - 1) m_a^{-1/2} \\ & C_{aa'}(t) - N_a m_c^{-1/2} C_{ac}(t)] \} \end{aligned} \quad (14)$$

L'inversion de (13) est fastidieuse mais sans difficultés et l'on trouve finalement :

$$\mathcal{G}(\omega) = \frac{1}{A} \begin{pmatrix} X_{aa} & X_{aa'} & X_{ac} & X_{ac} \\ X_{aa'} & X_{aa} & X_{ac} & X_{ac} \\ X_{ac} & X_{ac} & X_{cc} & X_{cc'} \\ X_{ac} & X_{ac} & X_{cc'} & X_{cc} \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$\text{où } A = (K_{cc} + i\omega - K_{cc'}) (K_{aa} + i\omega - K_{aa'}) \left[ (K_{aa} + i\omega + K_{aa'}) (K_{cc} + i\omega + K_{cc'}) - 4 K_{ac}^2 \right]$$

$$X_{aa} = (K_{cc} + i\omega - K_{cc'}) \left[ (K_{aa} + i\omega) (K_{cc} + i\omega + K_{cc'}) - 2K_{ac}^2 \right]$$

$$X_{aa'} = - (K_{cc} + i\omega - K_{cc'}) \left[ K_{aa'} (K_{cc'} + K_{cc} + i\omega) - 2K_{ac}^2 \right]$$

$$X_{ac} = (K_{cc} + i\omega - K_{cc'}) \left[ K_{aa'} K_{ac} - (K_{aa} + i\omega) K_{ac} \right]$$

$$X_{cc} = (K_{aa} + i\omega - K_{aa'}) \left[ (K_{cc} + i\omega) (K_{aa} + K_{aa'} + i\omega) - 2K_{ac}^2 \right]$$

$$X_{cc'} = - (K_{aa} + i\omega - K_{aa'}) \left[ K_{cc'} (K_{aa'} + K_{aa} + i\omega) - 2K_{ac}^2 \right]$$

Pour simplifier l'écriture on a omis d'indiquer la dépendance en  $\omega$ .

En fait, les expressions précédentes peuvent encore se simplifier. En effet, en utilisant la procédure d'élimination du projecteur (10), les  $K_{ij}$  s'expriment à partir d'une part des fonctions de corrélation des forces

$$K_{ij}^{\circ}(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \langle F_i(0) \cdot F_j(t) \rangle \quad (16)$$

d'autre part des fonctions de corrélation force-vitesse :

$$\phi_{ij}(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j^{-1})^{-1/2} \langle F_i(0) \cdot V_j(t) \rangle \quad (17)$$

D'une manière générale, les fonctions d'intercorrélation ( $i \neq j$ ) sont N fois plus faibles que les fonctions d'autocorrélation ( $i = j$ ) (voir par exemple l'expression (14) de la conductivité).

Ainsi dans la limite thermodynamique, si ces dernières tendent vers des valeurs finies, les premières tendent vers zéro. Donc, dans cette limite, les fonctions  $\phi_{ij}$ ,  $K_{ij}^0$  et par suite  $K_{ij}$  sont nulles, et compte tenu de notre choix particulier de projecteur nous pouvons négliger dans (10) et (15) les termes où  $i \neq j$  devant les termes où  $i = j$ .

D'après (10), nous avons :

$$K_{ij}(\omega) = K_{ij}^0(\omega) + \sum_k' \phi_{ik}(\omega) K_{kj}^0(\omega) + \sum_{k,l}' \phi_{ik} \phi_{kl} K_{lj}^0(\omega) + \dots$$

où  $\sum'$  indique que la somme se fait sur les quatre ions a, a', c, c'.

Il est alors aisé de voir, compte tenu de la remarque précédente, que cette expression peut s'écrire :

$$K_{ij}(\omega) = K_{ij}^0(\omega) \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \phi_{ii}^n(\omega) \right] + K_{jj}^0(\omega) \phi_{ij}(\omega) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p < n} \phi_{ii}^p(\omega) \phi_{jj}^{n-p}(\omega)$$

si  $i \neq j$

et

$$K_{ii}(\omega) = K_{ii}^0(\omega) \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \phi_{ii}^n(\omega) \right]$$

ou finalement, en supposant qu'il y a convergence des séries infinies :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{ij}(\omega) = \frac{1}{1-\phi_{ii}(\omega)} \left| K_{ij}^0(\omega) + K_{jj}^0(\omega) \frac{\phi_{ij}(\omega)}{1-\phi_{jj}(\omega)} \right| \quad \text{si } i \neq j \\ K_{ii}(\omega) = \frac{K_{ii}^0(\omega)}{1-\phi_{ii}(\omega)} \quad \text{si } i = j \end{array} \right. \quad (18)$$

Remarquons que ce dernier résultat est celui que l'on aurait obtenu directement en considérant un opérateur P projetant sur l'espace engendré seulement par  $|u_i\rangle$ .

Les mêmes simplifications peuvent être effectuées dans (15). Ils vient alors :

$$\mathcal{G}(\omega) = \frac{1}{(K_{cc}+i\omega)^2 (K_{aa}+i\omega)^2} \begin{pmatrix} X_{aa} & X_{aa'} & X_{ac} & X_{ac} \\ X_{aa'} & X_{aa} & X_{ac} & X_{ac} \\ X_{ac} & X_{ac} & X_{cc} & X_{cc'} \\ X_{ac} & X_{ac} & X_{cc'} & X_{cc} \end{pmatrix}$$

$$\text{où } X_{aa} = (K_{cc} + i\omega)^2 (K_{aa} + i\omega)$$

$$X_{aa'} = - (K_{cc} + i\omega)^2 K_{aa'}$$

$$X_{ac} = - (K_{cc} + i\omega) (K_{aa} + i\omega) K_{ac}$$

$$X_{cc} = (K_{aa} + i\omega)^2 (K_{cc} + i\omega)$$

$$X_{cc'} = (K_{aa} + i\omega)^2 K_{cc'}$$

(19)

L'expression (14) peut alors également se simplifier et l'on a finalement pour la conductivité :

$$\sigma(\omega) = e^2 \left\{ n_c m_c^{-1/2} Z_c^2 \left[ m_c^{-1/2} \frac{1}{K_{cc}+i\omega} - (N_c-1) m_c^{-1/2} \frac{K_{cc'}}{(K_{cc}+i\omega)^2} \right. \right. \\ \left. \left. + N_c m_a^{-1/2} \frac{K_{ca}}{(K_{cc}+i\omega)(K_{aa}+i\omega)} \right] + n_a m_a^{-1/2} Z_a^2 \left[ m_a^{-1/2} \frac{1}{K_{aa}+i\omega} - (N_a-1) \right. \right. \\ \left. \left. m_a^{-1/2} \frac{K_{aa'}}{(K_{aa}+i\omega)^2} + N_a m_c^{-1/2} \frac{K_{ac}}{(K_{cc}+i\omega)(K_{aa}+i\omega)} \right] \right\} \quad (20)$$

Pour aller plus loin, il nous faut une expression de la force  $F_i$  agissant sur un ion  $i$ . Et là réside le principal avantage du formalisme que nous venons d'exposer. En effet, nous avons ramené l'étude de la conductivité à celle des fonctions  $K_{ij}^0$  et  $\phi_{ij}$  et le calcul de ces fonctions est directement influencé par le schéma d'approximation que nous choisirons pour traiter le problème à  $N$  corps et en particulier par l'expression de la force  $F_i$  que nous allons adopter [33]. Remarquons également qu'à ce stade s'introduit le difficile problème de l'irréversibilité. En effet pour obtenir une expression effective de la force  $F_i$ , il faudra comme nous le verrons par la suite, prendre certaines limites mathématiques et l'on ne peut plus affirmer dans ce cas que les fonctions de corrélation vérifient les lois de la mécanique.

En particulier, on n'a plus nécessairement

$\phi_{ij}(\omega) = \frac{K_{ij}^0(\omega)}{j\omega}$ , égalité qui nous aurait permis de simplifier encore l'expression (18) de  $K_{ij}(\omega)$  et d'obtenir une expression symétrique en  $i$  et  $j$  :

$$K_{ij}(\omega) = \frac{K_{ij}^0(\omega)}{|1-\phi_{ii}(\omega)| |1-\phi_{jj}(\omega)|}$$

Dans la suite, nous conserverons donc l'expression (18) telle quelle et nous vérifierons que la symétrie subsiste à l'intérieur du modèle proposé.

### 3.b - Expression de la force : équation de Langevin.

Dans les dernières années, différents auteurs [34][35][36][37], utilisant une technique de projecteur développée pour l'étude du mouvement brownien à une particule, ont considéré le cas de plusieurs particules browniennes interagissantes au sein d'un fluide.

Ainsi Deutch et Oppenheim [36] ont pu dériver un système d'équations de Langevin, à partir des mêmes hypothèses que dans le cas d'une particule brownienne, c'est-à-dire :

1) Les particules browniennes sont très lourdes par rapport aux molécules de solvant i.e  $\gamma \ll 1$ .

2) Le plus long temps de relaxation  $\tau_b$  caractérisant le bain est nettement plus court que les temps de relaxation des vitesses des particules browniennes.

Nous savons qu'en pratique de telles hypothèses ne sont pas évidentes et qu'en particulier la condition  $\left(\frac{m_e}{m_a}\right)^{1/2} \ll 1$  n'est pas toujours vérifiée dans les solutions électrolytiques même en faisant intervenir la solvation. Mais d'autre part, il n'est pas évident non plus que cette condition soit nécessaire pour dériver les équations du mouvement brownien [38]. Nous n'aborderons pas ce problème ici et admettrons donc que les équations de Deutch et Oppenheim sont applicables au cas d'ions en solution. Une autre approche moins déductive serait évidemment de choisir a priori une expression de la force : c'est ce que fait Friedman avec son modèle de Brownons.

D'après Deutch et Oppenheim, quant  $t \gg \tau_b$ , l'expression de la force s'exerçant sur une particule brownienne  $i$  est :

$$F_i(t) = e^{iLt} \langle F_i \rangle_s + E_i^+(t) - \sum_j^{N_a+N_c} v_j(t) \cdot \sum_{ji} [E^+(t)] \quad (21)$$

$\langle \rangle_s$  indique que la moyenne est prise seulement sur le solvant.

$E_i^+(t)$  est une certaine force possédant les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} E_i^+(0) & = F_i - \langle F_i \rangle_s \\ \langle E_i^+(t) \rangle_s & = 0 \\ \langle E_i^+(0) E_j^+(t) \rangle_s & = \frac{2}{\beta} \zeta_{ij}(r^n) \delta(t) \end{cases} \quad (22)$$

où  $\zeta_{ij}(r^n)$  est un tenseur de friction qui dépend de positions  $r^n$  de toutes les particules browniennes.

Dans (21)  $\zeta_{ij}[r^n(t)] = e^{iLt} \zeta_{ij}(r^n)$  dépend des positions à l'instant  $t$ .

On voit que l'équation (21) est une généralisation au cas de  $N$  particules de l'équation de Langevin à une particule :

$$F_i(t) = E_i^+(t) - \zeta_i V_i(t) \quad (23)$$

où  $\zeta_i$  est la constante de friction associée à la seule particule brownienne  $i$  et où  $E_i^+(t)$  est une force qui vérifie des propriétés tout à fait analogues à (22) et que l'on peut par suite identifier à la force aléatoire introduite classiquement.

L'expression (21) permet alors d'expliciter la fonction de corrélation du paragraphe précédent  $K_{ij}^0(t)$ .

On a :

$$\begin{aligned} \langle F_i(0) \cdot F_j(t) \rangle &= \langle F_i \cdot e^{iLt} \langle F_j \rangle_S \rangle + \langle F_i \cdot E_j^+(t) \rangle \\ &\quad - \sum_k^{N_a + N_c} \langle F_i \cdot V_k(t) \cdot \zeta_{kj} [r^n(t)] \rangle \end{aligned}$$

Or d'après (22) :

$$\begin{aligned} \langle F_i \cdot E_j^+(t) \rangle &= \langle (E_i^+ + \langle F_i \rangle_S) \cdot E_j^+(t) \rangle \\ &= \langle E_i^+ \cdot E_j^+(t) \rangle + \langle \langle F_i \rangle_S E_j^+(t) \rangle \\ &= \frac{2}{\beta} \langle \text{Trace } \zeta_{ij}(r^n) \rangle_{\text{ions}} \delta(t) + \langle \langle F_i \rangle_S \langle E_j^+(t) \rangle_S \rangle_{\text{ions}} \end{aligned}$$

où  $\langle \rangle_{\text{ions}}$  indique que la moyenne est prise sur les ions.

Le dernier terme de droite est nul d'après (22) et il reste :

$$\langle F_i(0) \cdot E_j^+(t) \rangle = \frac{2}{\beta} \langle \text{Trace } \zeta_{ij}(r^n) \rangle \delta(t) \quad (24)$$

où  $\delta(t)$  est la mesure de Dirac.

On a donc finalement d'après 16) et (24) l'expression suivante pour  $K_{ij}^0(t)$  :

$$K_{ij}^0(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \left| \langle F_i \cdot e^{iLt} \langle F_j \rangle_s \rangle + \frac{2}{\beta} \langle \text{Trace } \zeta_{ij}(r^n) \rangle \delta(t) \right. \\ \left. - \sum_k^{N_a + N_c} \langle F_i \cdot V_k(t) \cdot \zeta_{kj} | r^n(t) | \rangle \right| \quad (25)$$

Nous allons maintenant effectuer le calcul dans le cas particulier des solutions très diluées. Nous verrons alors plus précisément le sens des différents termes de  $K_{ij}^0$ .

IV - CAS DES SOLUTIONS ELECTROLYTIQUES DILUEES.IV.1 - Introduction.

Les expressions précédentes permettent en principe de déterminer  $\sigma(\omega)$  indépendamment de la concentration de l'électrolyte, l'hypothèse essentielle étant que les ions puissent être considérés comme des particules browniennes.

Nous allons maintenant appliquer à titre d'exemple ce formalisme au cas des solutions très diluées pour retrouver la théorie classique D.O.F.

Nous supposerons donc que les propriétés à l'équilibre sont correctement décrites par la fonction de distribution radiale de Debye-Hückel, la partie électrostatique de l'interaction ion-solvant étant décrite par l'introduction de la constante diélectrique  $\epsilon$  du solvant.

Cela signifie que dans les expressions (21) et suivantes du chapitre III, on a :

$$\langle F_i \rangle_s = \sum_{j \neq i} \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon |r_{ij}|^3} r_{ij} \quad (26)$$

Pour la partie hydrodynamique des interactions, nous utiliserons les résultats de [37] concernant N particules browniennes se mouvant dans un fluide incompressible de viscosité  $\eta$ . On a alors, si la distance interionique  $|r_{ij}|$  est grande devant le rayon hydrodynamique des ions :

$$\begin{cases} \zeta_{ii} &= \zeta_i \\ \zeta_{ij}(r^n) &= -\zeta_i \cdot T \cdot \zeta_j \quad \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (27)$$

où  $T$  est le tenseur de Lorentz :

$$T = \frac{1}{8\pi\eta|r_{ij}|} \left[ U + \frac{r_{ij} r_{ij}}{|r_{ij}|^2} \right]$$

et :

$$\begin{cases} \mathcal{D}_{ii} = kT \zeta_i^{-1} \\ \mathcal{D}_{ij} = kT T(r_{ij}) \end{cases} \quad (28)$$

pour les tenseurs de diffusion correspondants.

Si l'on suppose valide la loi de Stokes, le tenseur  $\zeta_i$  est diagonal :

$$\zeta_i = 6\pi\eta R_i U$$

où  $R_i$  est le rayon de l'ion  $i$ .

$U$  le tenseur unité.

et (27) devient :

$$\begin{cases} \zeta_{ii} = \zeta_i U \\ \zeta_{ij} = -\zeta_i \zeta_j T(r_{ij}) \end{cases} \quad (29)$$

où  $\zeta_i$  et  $\zeta_j$  sont maintenant les coefficients de friction classiques.

Ces résultats nous permettent de transformer quelque peu les expressions des fonctions mémoire  $K_{ij}(\omega)$ .

Posons :

$$\begin{aligned} R_{ij}(\omega) &= \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \int_0^\infty \langle F_i(0) \cdot e^{iLt} \langle F_j \rangle_s \rangle e^{-i\omega t} dt \\ E_{ij}(\omega) &= \frac{2}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \int_0^\infty \langle \text{Trace } \zeta_{ij}(r^n) \rangle \delta(t) e^{-i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \langle \text{Trace } \zeta_{ij}(r^n) \rangle \\ Q_{ikj}(\omega) &= \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \int_0^\infty \langle F_i(0) \cdot V_k(t) \cdot \zeta_{kj}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (30)$$

Alors d'après (25) :

$$K_{ij}^{\circ}(\omega) = R_{ij}(\omega) + E_{ij}(\omega) - \sum_k^{N_a+N_c} Q_{ikj}(\omega)$$

D'après (29) :

$$\begin{cases} E_{ii}(\omega) = \frac{\zeta_i}{m_i} \\ Q_{ijj}(\omega) = \frac{\zeta_j}{m_j} \phi_{ij}(\omega) \end{cases} \quad (31)$$

d'où :

$$\begin{cases} K_{ii}^{\circ}(\omega) = R_{ii}(\omega) + \frac{\zeta_i}{m_i} [1 - \phi_{ii}(\omega)] - \sum_{k \neq i}^{N_a+N_c} Q_{ik i} \\ K_{ij}^{\circ}(\omega) = R_{ij}(\omega) + E_{ij} - \frac{\zeta_j}{m_j} \phi_{ij} - \sum_{k \neq j}^{N_a+N_c} Q_{ikj} \end{cases} \quad (32)$$

On peut alors réécrire les expressions (18) des fonctions mémoire :

$$\begin{aligned} K_{ii} &= \frac{K_{ii}^{\circ}}{1 - \phi_{ii}} = \frac{\zeta_i}{m_i} + \frac{R_{ii} - \sum_{k \neq i}^{N_a+N_c} Q_{ik i}}{1 - \phi_{ii}} \\ K_{ij} &= \frac{1}{1 - \phi_{ii}} [K_{ij}^{\circ} + K_{ji} \phi_{ij}] = \frac{R_{ij} + E_{ij} - \sum_{k \neq j}^{N_a+N_c} Q_{ikj}}{1 - \phi_{ii}} \\ &+ \frac{R_{ji} - \sum_{k \neq j}^{N_a+N_c} Q_{jkj}}{(1 - \phi_{jj})(1 - \phi_{ii})} - \frac{\zeta_j}{m_j} \frac{\phi_{ij}}{1 - \phi_{ii}} + \frac{\phi_{ij}}{1 - \phi_{ii}} \frac{\zeta_j}{m_j} \end{aligned}$$

où pour simplifier, on n'a pas écrit la dépendance en  $\omega$ .

On constate donc que certains termes s'éliminent. Ce résultat est très significatif : il montre qu'en aucun cas la fonction mémoire  $K_{ij}$  ne peut être assimilée à la fonction de corrélation des forces  $K_{ij}^{\circ}$ . Cela est à rapprocher des remarques faites en III.2.a sur l'emploi du projecteur P. (voir aussi |39|).

On a finalement :

$$\left\{ \begin{aligned} K_{ii} &= \frac{\zeta_i}{m_i} + \frac{R_{ii} - \sum_{k \neq i} Q_{ik_i}}{1 - \phi_{ii}} \\ K_{ij} &= \frac{1}{1 - \phi_{ii}} \left[ E_{ij} + R_{ij} - \sum_{k \neq j} Q_{ik_j} + \phi_{ij} \frac{R_{jj} - \sum_{k \neq j} Q_{jk_j}}{1 - \phi_{jj}} \right] \end{aligned} \right. \quad (33)$$

Friedman [21] a pu montrer que les contributions à la loi limite provenaient du comportement aux temps longs des propagateurs i.e pour des temps  $t \gg m_i / \zeta_i$ . Nous nous placerons donc dès maintenant dans le cadre de cette limite, et il n'y a plus alors dans la fonction de corrélation force-vitesse de terme indépendant de la concentration (il suffit pour s'en convaincre d'intégrer l'équation de Langevin à une particule).

Les termes R, E, Q dépendant de la concentration, on a alors, à l'ordre le plus faible en concentration :

$$\left\{ \begin{aligned} K_{ii} &= \frac{\zeta_i}{m_i} + R_{ii} - \sum_{k \neq i} Q_{ik_i} \\ K_{ij} &= E_{ij} + R_{ij} - \sum_{k \neq j} Q_{ik_j} + \phi_{ij} \left[ R_{jj} - \sum_{k \neq j} Q_{jk_j} \right] \end{aligned} \right. \quad (34)$$

Le premier terme dans le développement de  $K_{ij}$  ou de  $K_{ii}$  est lié à un effet purement hydrodynamique par l'intermédiaire du tenseur  $\zeta_{ij}$  et d'autre part, il n'introduit pas de relaxation ; il est en fait à l'origine de la conductivité limite  $\sigma_0$  et de l'effet d'électrophorèse.

#### IV.2 - Traitement du terme associé à $\sigma_0$ et à l'électrophorèse.

Considérons donc le premier terme du développement (34) de  $K_{ij}(\omega)$  :

$$E_{ij} = \frac{1}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \langle \text{Trace } \zeta_{ij}(r^n) \rangle = -\frac{1}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \zeta_i \zeta_j$$

$\langle \text{Trace } T \rangle$  d'après (29).

$$\text{Or } \text{Trace } T = \frac{1}{8\pi\eta|r_{ij}|} \text{Trace} \left[ U + \frac{r_{ij} r_{ij}}{|r_{ij}|^2} \right] = \frac{1}{8\pi\eta|r_{ij}|}$$

$$\text{d'où } E_{ij} = - (m_i m_j)^{-1/2} \frac{\zeta_i \zeta_j}{6\pi\eta} \left\langle \frac{1}{|r_{ij}|} \right\rangle \quad (35)$$

Calculons par exemple  $\left\langle \frac{1}{|r_{aa'}|} \right\rangle$  :

$$\left\langle \frac{1}{|r_{aa'}|} \right\rangle = \frac{1}{N_a(N_a-1)} \int dr_a dr_{a'} \frac{1}{|r_{aa'}|} n_2(r_a, r_{a'})$$

où  $n_2$  est la fonction de distribution de paires, d'où :

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{|r_{aa'}|} \right\rangle &= \frac{V n_a^2}{N_a(N_a-1)} \int d^3r \frac{1}{r} \left[ 1 - \frac{\beta Z_a^2 e^2}{\epsilon r} e^{-\kappa r} \right] \\ &= \frac{n_a}{N_a-1} \left[ S - \frac{\beta Z_a^2 e^2}{\epsilon} \frac{4\pi}{\kappa} \right] \end{aligned}$$

où  $S$  est un terme de surface qui diverge dans la limite thermodynamique.

$$\text{Soit } \left\langle \frac{1}{|r_{aa'}|} \right\rangle = \frac{n_a}{N_a-1} S - \frac{Z_a}{Z_a - Z_c} \frac{1}{N_a-1} \kappa$$

$$\text{où l'on a utilisé } \kappa^2 = \frac{4\pi e^2 / 3}{\epsilon} (Z_a n_a^2 + Z_c n_c^2)$$

On en déduit :

$$E_{aa'} = - \frac{1}{m_a} \frac{\zeta_a^2}{6\pi\eta} \left| \frac{n_a}{N_a-1} S - \frac{Z_a}{Z_a - Z_c} \frac{1}{N_a-1} \kappa \right| \quad (36)$$

On trouverait de même :

$$E_{cc'} = - \frac{1}{n_c} \frac{\zeta_c^2}{6\pi\eta} \left| \frac{n_c}{N_c - 1} S - \frac{Z_c}{Z_c - Z_a} \frac{1}{N_c - 1} \kappa \right| \quad (37)$$

$$E_{ac} = - (m_a m_c)^{-1/2} \frac{\zeta_a \zeta_c}{6\pi\eta} \left| \frac{n_c}{N_c} S + \frac{\kappa}{N_a + N_c} \right|$$

Si l'on considère alors dans l'expression (20) de la conductivité, la contribution des seuls termes  $E_{ii}$  et  $E_{ij}$ , on trouve :

$$\sigma_E(\omega) = e^2 \left\{ \frac{n_c Z_c^2}{\zeta_c} + \frac{n_c Z_c^2}{6\pi\eta} \left[ n_c S - \frac{Z_c}{Z_c - Z_a} \kappa \right] - \frac{n_c Z_c^2}{6\pi\eta} \left[ n_c S + \frac{N_c}{N_a + N_c} \kappa \right] \right. \\ \left. + \frac{n_a Z_a^2}{a} + \frac{n_a Z_a^2}{6\pi\eta} \left[ n_a S - \frac{Z_a}{Z_a - Z_c} \kappa \right] - \frac{n_a Z_a^2}{6\pi\eta} \left[ n_a S + \frac{N_a}{N_a + N_c} \kappa \right] \right\}$$

où l'on s'est restreint à des fréquences  $\omega \ll \zeta_i/m_i$  (donc à des temps  $t \gg m_i/\zeta_i$ ).

On constate que les termes de surface  $\sim S$  s'éliminent comme l'on pouvait s'y attendre puisqu'ils correspondent à un système où il n'y aurait pas d'interactions ( $n_2(r) = 1$ ).

On trouve finalement, en utilisant la relation d'électroneutralité  $Z_a n_a + Z_c n_c = 0$  :

$$\sigma_E(\omega) = \left( \frac{n_c Z_c^2 e^2}{\zeta_c} + \frac{n_a Z_a^2 e^2}{\zeta_a} \right) - \frac{\kappa}{6\pi\eta} (Z_a^2 n_a + Z_c^2 n_c) \quad (38)$$

On retrouve bien d'une part la conductivité limite  $\sigma_0$ , d'autre part le terme d'électrophorèse tel qu'il est donné par la théorie D.O.F.

#### IV.3 - Traitement des termes liés à des effets non purement hydrodynamiques : un modèle simple.

Dans la théorie classique de la conductivité, il n'y a pas de couplage entre les termes liés à la relaxation

de champ et les termes liés à l'électrophorèse. A partir de notre formalisme un tel résultat n'est pas évident. En effet, compte tenu que dans (34) les termes  $\frac{\zeta_i}{m_i}$  et  $E_{ij}$  donnent à eux seuls le résultat classique concernant  $\sigma_0$  et l'électrophorèse, il faudrait pour cela que les effets hydrodynamiques n'apparaissent pas dans les autres termes. Or, ils apparaissent explicitement par exemple dans les termes Q. Mais d'autre part, il n'est pas impossible qu'il y ait en fin de compte certaines éliminations : ainsi il ne faut pas oublier que dans  $R_{ii}$  et  $R_{ij}$  l'évolution temporelle est donnée par un propagateur qui contient lui-même des termes hydrodynamiques.

Ce calcul complexe n'a pas été effectué dans le cadre de ce travail et nous nous contenterons de supposer qu'il y a effectivement compensation de tous ces effets.

Cela revient donc, d'une part à négliger dans (34) les termes faisant intervenir Q, d'autre part à utiliser dans l'évolution temporelle de  $R_{ii}$  et  $R_{ij}$  un propagateur ne faisant pas intervenir le tenseur  $\zeta_{ij}$ .

On peut alors donner l'expression de la conductivité  $\sigma(\omega)$  en exprimant les  $K_{ij}$  dans (20).

Remarquons tout d'abord qu'à faible concentration et pour des fréquences  $\omega \ll \zeta_i/m_i$ , on a :

$$\frac{1}{K_{ii} + i\omega} = \frac{1}{\zeta_i/m_i + R_{ii}(\omega) + i\omega} \approx m_i/\zeta_i \left| 1 - m_i/\zeta_i R_{ii}(\omega) \right| \quad (39)$$

si bien que l'expression de la conductivité  $\sigma(\omega)$  devient, en ne gardant que les termes du premier ordre en concentration :

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & \frac{e^2 n_c Z_c^2}{\zeta_c} \left\{ 1 - \frac{m_c}{\zeta_c} R_{cc} - (N_c - 1) \frac{m_c}{\zeta_c} (E_{cc} + R_{cc}') + \frac{N_c \sqrt{m_a m_c}}{\zeta_a} (E_{ca} + R_{ca}') \right\} \\ & + \frac{e^2 n_a Z_a^2}{\zeta_a} \left\{ 1 - \frac{m_a}{\zeta_a} R_{aa} - (N_a - 1) \frac{m_a}{\zeta_a} (E_{aa} + R_{aa}') + \frac{N_a \sqrt{m_a m_c}}{\zeta_c} (E_{ca} + R_{ca}') \right\} \end{aligned} \quad (40)$$

On constate en particulier qu'il n'y a plus du

tout de terme du type  $N_j \phi_{ij} R_{jj}$ , puisque  $\phi_{ij}$  dépendant de la concentration ils sont d'ordre supérieur au terme  $R_{jj}$ .

Il ne nous reste donc plus qu'à étudier le terme  $R_{ij}$  :

$$R_{ij}(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \langle F_i \cdot e^{iLt} F_j^\epsilon \rangle \quad (41)$$

où  $F_i$  est la force totale s'exerçant sur l'ion  $i$ ,  
 $F_j^\epsilon = \langle F_j \rangle_{\text{solvant}}$  la valeur moyenne de la force sur  $j$  calculée sur le solvant, et  $L$  l'opérateur de Liouville décrivant l'évolution du système total (solvant + soluté).

Si l'on introduit le propagateur :

$$P_N(\Gamma, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}, t) = e^{iLt} \prod_i \delta(r - \hat{r}_i) \delta(p_i - \hat{p}_i)$$

où  $\Gamma$  et  $\hat{\Gamma}$  représentent des points de l'espace des phases, l'expression (41) s'écrit :

$$R_{ij}(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \int d\Gamma \int_N^0(\Gamma) F_i(\Gamma) \cdot P_N(\Gamma, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}, t) F_j^\epsilon(\hat{\Gamma}) d\hat{\Gamma} \quad (42)$$

où  $d\Gamma$  et  $d\hat{\Gamma}$  sont les éléments de volume dans l'espace des phases et  $\int_N^0(\Gamma)$  la fonction de distribution à l'équilibre.

Dans (42) l'effet du solvant est plus complexe que dans le cas d'une fonction de corrélation des vitesses car ici l'une des variables  $F_i(\Gamma)$  dépend explicitement de la phase du solvant. De ce fait l'introduction d'un propagateur moyen sur le solvant doit se faire d'une façon différente de celle de Friedman [21].

$F_j^\epsilon(\hat{\Gamma})$  ne dépendant pas de la phase du solvant  $\hat{\Gamma}_S$  mais seulement de la phase des ions  $\hat{\Gamma}_N$ , on peut néanmoins tout d'abord intégrer (42) sur  $\hat{\Gamma}_S$  :

$$R_{ij}(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \int d\Gamma \int_N^0(\Gamma) F_i(\Gamma) \cdot P'_N(\Gamma, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}_N, t) F_j^\epsilon(\hat{\Gamma}_N) d\hat{\Gamma}_N \quad (43)$$

où 
$$\mathcal{P}'_N(\Gamma, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}_N, t) = \int \mathcal{P}_N(\Gamma, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}, t) d\Gamma_s$$

D'autre part, comme nous nous intéressons au comportement de  $R_{ij}(t)$  pour des temps suffisamment longs, c'est-à-dire entre autres beaucoup plus longs que les temps de relaxation du bain, on peut supposer que  $\mathcal{P}'_N(\Gamma, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}_N, t)$  ne dépend pas de l'état précis du solvant à l'instant  $t = 0$  et qu'en première approximation, on a :

$$\mathcal{P}'_N(\Gamma, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}_N, t) \simeq \bar{\mathcal{P}}_N(\Gamma_N, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}_N, t) \equiv \frac{\int \int_N^0(\Gamma) \mathcal{P}'_N(\Gamma, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}_N, t) d\Gamma_s}{\int \int_N^0(\Gamma) d\Gamma_s} \quad (44)$$

Dans l'approche de Friedman [21], c'est-à-dire dans le calcul de la fonction de corrélation des vitesses,  $\bar{\mathcal{P}}_N$  s'introduit naturellement; par contre des approximations sont nécessaires concernant le caractère non markoffien de certaines forces.

Compte tenu de (44),  $R_{ij}(t)$  s'écrit :

$$R_{ij}(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \int d\Gamma_N \int_N^0(\Gamma_N) F_i^\epsilon(\Gamma_N) \cdot \bar{\mathcal{P}}_N(\Gamma_N, 0 \rightarrow \hat{\Gamma}_N, t) F_j^\epsilon(\Gamma_N) d\hat{\Gamma}_N \quad (45)$$

où 
$$\int_N^0(\Gamma_N) = \int \int_N^0(\Gamma) d\Gamma_s$$

et 
$$\int_N^0(\Gamma_N) F_i^\epsilon(\Gamma_N) = \int \int_N^0(\Gamma) F_i(\Gamma) d\Gamma_s$$

Les forces  $F_i^\epsilon$  et  $F_j^\epsilon$  ne dépendant pas des vitesses des ions, on peut encore intégrer sur les vitesses et l'on a :

$$R_{ij}(t) = \frac{\beta}{3} (m_i m_j)^{-1/2} \int dr^N \int_{N, pos}^0(r^N) F_i^\epsilon(r^N) \cdot \bar{\mathcal{P}}_N^{pos}(r^N, 0 \rightarrow \hat{r}^N, t) F_j^\epsilon(\hat{r}^N) d\hat{r}^N \quad (46)$$

où

$$f_{N, \text{pos}}^0 = \int f_N^0(r_N) dP^N$$

$$\bar{P}_N^{\text{pos}} = \frac{\int f_N^0(r_N) \bar{P}_N dP^N dP^{1N}}{\int f_N^0(r_N) dP^N} \quad (47)$$

Les termes de l'intégrant ne dépendent plus maintenant que des positions des ions.

Enfin :

$$F_j^\epsilon(\hat{r}^N) = \sum_{k \neq j} F_{k_j}^\epsilon(\hat{r}_{k_j}) = \sum_{k \neq j} e^2 \sum_k \sum_j \frac{\hat{r}_{k_j}}{\epsilon |\hat{r}_{k_j}|^3}$$

si bien que l'on peut encore intégrer sur toutes les particules différentes de j et de k, et l'on obtient finalement :

$$R_{ij}(t) = \left(\frac{\beta}{3} m_i m_j\right)^{-1/2} \sum_{k \neq j} \int dr^N \int_{N, \text{pos}}^0 f_i^0(r^N) F_i^\epsilon(r^N) \cdot \bar{P}_2^{\text{pos}}(r^N, 0 \rightarrow \hat{r}_j, \hat{r}_k, t) F_{k_j}^\epsilon(\hat{r}_{k_j}) d\hat{r}_j d\hat{r}_k \quad (48)$$

où

$$\bar{P}_2^{\text{pos}}(r^N, 0 \rightarrow \hat{r}_j, \hat{r}_k, t) = \int \bar{P}_N^{\text{pos}}(r^N, 0 \rightarrow \hat{r}^N, t) d\hat{r}^N \quad (49)$$

L'intégration portant sur toutes les particules, sauf j et k.

Le propagateur  $\bar{P}_N$  défini par (44) est identique à celui introduit dans le travail de Deutch et Oppenheim [36] et noté  $\langle D(t) \rangle$ . A l'aide des mêmes hypothèses ayant mené aux équations de Langevin, ils montrent que  $\bar{P}_N$  obéit à l'équation de Fokker-Plank :

$$\frac{\partial \bar{P}_N}{\partial t} = - \sum_i \left[ \frac{\hat{P}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} + \hat{F}_i^\epsilon \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{p}_i} \right] \bar{P}_N$$

$$+ \sum_i \sum_j \frac{\partial}{\partial \hat{p}_i} \cdot \zeta_{ji}(\hat{r}^N) \cdot \left[ \hat{P}_i + \frac{m_i}{\beta} \frac{\partial}{\partial \hat{p}_i} \right] \bar{P}_N \quad (50)$$

Trouver à partir de (50) l'équation d'évolution

de  $\bar{P}_N^{pos}$  pose le problème classique du passage de l'équation de Fokker-Plank à celle de Smolukowski [37]. Il faut pour cela supposer que dans (50) tous les gradients  $\frac{\partial}{\partial \hat{r}_i}$  soient faibles. Cela est justifié à grande dilution, les ions étant suffisamment éloignés les uns des autres. D'ailleurs, les configurations correspondant à des ions proches et plus généralement tous les effets à courte distance n'interviennent pas dans l'expression de la loi limite [40]. Cela permet également d'utiliser les expressions (28) et (29) qui ne sont valables qu'au premier ordre en  $\frac{R_i}{|r_{ij}|}$  où  $R_i$  est le rayon de l'ion  $i$ .

Il faut aussi utiliser une procédure du type Chapman-Enskog : cela revient en fait à considérer qu'il n'y a plus pour des temps  $t \gg m_i/\zeta_i$  de corrélation force-vitesse. Une telle procédure est donc cohérente avec les remarques que nous avons faites au début de ce paragraphe.

On obtient alors l'équation d'évolution de  $\bar{P}_N^{pos}$  :

$$\frac{\partial \bar{P}_N^{pos}}{\partial t} = \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} \cdot D_{ij} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \hat{r}_j} - \frac{F_j^E}{kT} \right) \bar{P}_N^{pos} \quad (51)$$

où  $D_{ij}$  est le tenseur de diffusion défini par (28).

Dans le cas où l'on peut négliger toute interaction entre ions, soit directe, soit par l'intermédiaire du solvant, (51) se réduit à :

$$\frac{\partial \bar{P}_N^{pos}}{\partial t} = \sum_i D_i \Delta_i \bar{P}_N^{pos}$$

qui admet comme solution :

$$\bar{P}_N^{pos, ideal} = \prod_i (4\pi D_i t)^{-3/2} \exp \left\{ - \frac{|\hat{r}_i - r_i|^2}{4 D_i t} \right\} \quad (52)$$

On pourrait envisager de développer en diagrammes le propagateur  $\bar{P}_N^{pos}$  solution de (51), comme cela est suggéré dans [41]. Nous procéderons ici d'une manière plus phénoménologique et susceptible d'être généralisée à plus forte concentration.

Remarquons tout d'abord que, conformément aux hypothèses faites plus haut, nous devons négliger dans (51) les termes liés à l'électrophorèse, donc correspondant à  $i \neq j$ . Il reste :

$$\frac{\partial \bar{P}_N^{pos}}{\partial t} = \sum_i D_i \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} - \frac{\bar{F}_i^E}{kT} \right] \bar{P}_N^{pos} \quad (53)$$

D'après (48), seul  $\bar{P}_2^{pos}$  nous intéresse et il faudrait encore intégrer (53) sur toutes les particules, sauf  $j$  et  $k$ . Nous n'écrirons pas cette étape intermédiaire, et compte tenu des conditions nécessaires :

$$\left\{ \begin{array}{l} \int \bar{P}_2^{pos}(\hat{r}_j, \hat{r}_k, t) d\hat{r}_j d\hat{r}_k = 1 \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \bar{P}_2^{pos}(\hat{r}_j, \hat{r}_k, t) = n_2(\hat{r}_j, \hat{r}_k) \end{array} \right. \quad (54)$$

nous prendrons comme expression "effective" du propagateur à 2 particules :

$$\bar{P}_2^{pos}(j, k) = \bar{P}_2^{pos, ideal}(j, k) e^{-t/\tau_{jk}} + (1 - e^{-t/\tau_{jk}}) n_2(\hat{r}_j, \hat{r}_k) \quad (55)$$

où  $\tau_{jk}$  est un certain temps de relaxation caractéristique des effets collectifs.

Nous avons donc fait une hypothèse du type temps unique de relaxation [42], [43]. Remarquons que la cohérence de nos hypothèses implique que  $\tau_{ij} \gg m_j/\zeta_j$ . D'autre part, le terme  $(1 - e^{-t/\tau_{jk}}) n_2(\hat{r}_j, \hat{r}_k)$  assure l'ergodicité du système. Il ne donne aucune contribution dans l'expression (46) de  $R_{ij}(t)$ , et l'on peut se contenter d'utiliser

$$\bar{P}_2^{pos}(j, k) = \bar{P}_2^{pos, ideal}(j, k) e^{-t/\tau_{jk}}$$

Alors, en remarquant que l'on a :

$$\beta \int_{\mathcal{N}, pos} F_i^E = \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} \int_{\mathcal{N}, pos}$$

on peut écrire :

$$R_{ij}(t) = \frac{(m_i m_j)^{-1/2}}{3} \sum_{k \neq j} \int d\mathcal{N} \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} \left[ \int_{\mathcal{N}, pos} \bar{P}_2^{pos}(j, k) F_{kj}^E(\hat{r}_j) d\hat{r}_j d\hat{r}_k \right] \quad (56)$$

soit en intégrant par parties :

$$R_{ij}(t) = -\frac{(m_i m_j)^{-1/2}}{3} \sum_{k \neq j} \int dr^N \int_{N, pos}^{\circ} \frac{\partial}{\partial r_i} [\bar{P}_2^{pos}(j, k, t)] \cdot F_{kj}^E(\hat{r}_{kj}) d\hat{r}_j d\hat{r}_k \quad (57)$$

Or, d'après (52) et (55) :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r_i} \bar{P}_2^{pos}(j, k, t) = 0 & \text{si } i \neq j \text{ et } i \neq k \\ \frac{\partial}{\partial r_i} \bar{P}_2^{pos}(j, k, t) = -\frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} \bar{P}_2^{pos}(j, k, t) & \text{si } i=j \text{ ou } i=k \end{cases} \quad (58)$$

d'où 2 cas :

.  $i \neq j$

$$R_{ij}(t) = \frac{(m_i m_j)^{-1/2}}{3} \int dr^N \int_{N, pos}^{\circ} \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} [\bar{P}_2^{pos}(i, j, t)] \cdot F_{ij}^E(\hat{r}_{ij}) d\hat{r}_i d\hat{r}_j \quad (59)$$

.  $i = j$

$$R_{ii}(t) = \frac{1}{3 m_i} \sum_{k \neq i} \int dr^N \int_{N, pos}^{\circ} \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} [\bar{P}_2^{pos}(i, k, t)] \cdot F_{ki}^E(\hat{r}_{ki}) d\hat{r}_i d\hat{r}_k$$

On constate que  $R_{ij} \sim \frac{1}{N} R_{ii}$  si bien que les fonctions d'intercorrélacion sont nulles dans la limite thermodynamique. Cela illustre les remarques générales ayant mené à (18).

Effectuons le calcul, par exemple dans le premier cas. On peut écrire d'une manière plus compacte :

$$R_{ij}(t) = \frac{(m_i m_j)^{-1/2}}{3} \left\langle \int \frac{\partial}{\partial \hat{r}_i} [\bar{P}_2^{pos}(i, j, t)] \cdot F_{ij}^E(\hat{r}_{ij}) d\hat{r}_i d\hat{r}_j \right\rangle$$

la moyenne étant prise avec  $\int_{N, pos}^{\circ}$

En passant en transformée de Fourier sur  $\hat{r}_i$  et en utilisant les propriétés :

$$\int \frac{\partial}{\partial r} [f(r)] e^{ik \cdot r} dr = -ik f(k)$$

$$\int f(r) g(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int f(k) g(k) dk$$

(formule de Parseval)

$$\int (4\pi D_i t)^{-3/2} \exp\left\{-\frac{|\hat{r}_i - r_i|^2}{4D_i t}\right\} e^{ik \cdot \hat{r}_i} d\hat{r}_i = e^{-k^2 D_i t} e^{ik \cdot r_i}$$

$$\int F_{ij}^E(\hat{r}_{ij}) e^{ik \cdot \hat{r}_{ij}} d\hat{r}_{ij} = -ik \frac{4\pi e^2 Z_i Z_j}{\epsilon k^2} e^{ik \cdot \hat{r}_{ij}}$$

on obtient :

$$R_{ij}(t) = \frac{e^{-t/\tau_{ij}}}{3(2\pi)^3} (m_i m_j)^{-1/2} \left\langle \int d\hat{r}_{ij} dk ik e^{-k^2 D_i t} e^{-ik \cdot r_i} (4\pi D_j t)^{-3/2} \exp\left\{-\frac{|\hat{r}_{ij} - r_j|^2}{4D_j t}\right\} \cdot (-ik) \frac{4\pi e^2 Z_i Z_j}{\epsilon k^2} e^{ik \cdot \hat{r}_{ij}} \right\rangle$$

$$= \frac{4\pi e^2 Z_i Z_j}{\epsilon} \frac{e^{-t/\tau_{ij}}}{3(2\pi)^3} \left\langle \int d\hat{r}_{ij} dk e^{-k^2 D_i t} (4\pi D_j t)^{-3/2} \exp\left\{-\frac{|\hat{r}_{ij} - r_j|^2}{4D_j t}\right\} e^{-ik \cdot r_i} e^{ik \cdot \hat{r}_{ij}} \right\rangle$$

Il apparaît la transformée de Fourier sur  $\hat{r}_{ij}$   
et il vient :

$$R_{ij}(t) = (m_i m_j)^{-1/2} \frac{4\pi e^2 Z_i Z_j}{3\epsilon (2\pi)^3} \int dk e^{-k^2 (D_i + D_j) t} e^{-t/\tau_{ij}} \left\langle e^{ik(r_j - r_i)} \right\rangle$$

Il apparaît donc la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale :

Si j est de même type que i :

$$\left\langle e^{ik(r_i - r_j)} \right\rangle = \frac{n_{(i)}}{N_{(i)} - 1} g_{(i)(i)}(k) = -\frac{n_{(i)}}{N_{(i)} - 1} \frac{4\pi e^2 \beta Z_i^2}{\epsilon (k^2 + \kappa^2)}$$

sinon

$$\left\langle e^{ik(r_i - r_j)} \right\rangle = \frac{n_{(j)}}{N_{(j)}} g_{(i)(j)}(k) = -\frac{n_{(j)}}{N_{(j)}} \frac{4\pi e^2 \beta Z_i Z_j}{\epsilon (k^2 + \kappa^2)}$$

$n_{(i)}$  et  $N_{(i)}$  étant respectivement la concentration et le nombre d'ions de l'espèce (i).

En prenant la transformée de Laplace-Fourier sur le temps, on trouve par exemple pour  $R_{ac}$  :

$$R_{ac}(\omega) = - \frac{8 n_a}{3 N_a \sqrt{m_a m_c}} \frac{\beta e^4 (z_a z_c)^2}{\epsilon^2} \int d|k| \frac{k^2}{(k^2 + \kappa^2) \left[ i\omega + \frac{1}{\tau_{ac}} + k^2 (\mathcal{D}_a + \mathcal{D}_c) \right]}$$

$$= - \frac{8 n_a}{3 N_a \sqrt{m_a m_c}} \frac{\beta e^4 (z_a z_c)^2}{\epsilon^2} \int d|k| \frac{k^2}{(k^2 + \kappa^2) \left[ k^2 + \frac{1 + i\omega \tau_{ac}}{(\mathcal{D}_a + \mathcal{D}_c) \tau_{ac}} \right]} \quad (60)$$

Les autres fonctions de corrélation  $R_{ij}$  se calculent de façon similaire et les expressions obtenues sont de même type que (60).

On constate alors, en considérant l'expression (40) de la conductivité, que pour les termes donnant l'effet de relaxation, ceux faisant intervenir la diffusion d'ions de même type s'éliminent si bien qu'il n'intervient en fin de compte qu'un seul temps de relaxation,  $\tau_{ac}$ .

Choisissons alors pour expression de ce temps celui de la Théorie D.O.F., c'est-à-dire :

$$\tau_{ac} = \tau = \frac{1}{(\mathcal{D}_a + \mathcal{D}_c) q^2 \kappa^2} \quad (61)$$

où :

$$q^2 = \frac{z_a \zeta_c - z_c \zeta_a}{(z_a - z_c)(\zeta_a + \zeta_c)}$$

Ce temps qui est aussi le temps de Maxwell  $\frac{\epsilon}{4\pi\sigma_0}$  représente la durée de vie de l'atmosphère ionique, donc des effets collectifs.

La condition  $\tau_{ij} \gg \frac{m_j}{\zeta_j}$  devient alors, dans le cas symétrique  $z_a = -z_c$ ,  $\zeta_a = \zeta_c$ ,  $m_a = m_c$ , identique à l'hypothèse de large friction de Résibois [7]

$$\frac{\zeta_a^2}{m_a} \gg \frac{e^2 z_a^2 n_a}{\epsilon}$$

On a par exemple pour  $R_{ac}(\omega)$  :

$$R_{ac}(\omega) = -\frac{\delta n_a}{3N_a \sqrt{m_a m_c}} \frac{\beta e^4}{\epsilon^2} \frac{(z_a z_c)^2}{D_a + D_c} \int d|k| \frac{k^2}{(k^2 + \kappa^2) [k^2 + (i\omega\tau + 1)q^2 \kappa^2]}$$

$$= -\frac{\delta n_a}{3N_a \sqrt{m_a m_c}} \frac{\beta e^4}{\epsilon^2} (z_a z_c)^2 \frac{\zeta_a \zeta_c}{\zeta_a + \zeta_c} \frac{\pi}{2} \frac{1}{\kappa (1 + q \sqrt{i\omega\tau + 1})}$$

où l'on a utilisé  $D_i = \frac{1}{\beta \zeta_i}$

d'où finalement :

$$N_a R_{ac}(\omega) = -\frac{1}{\sqrt{m_a m_c}} \frac{\beta e^2 \kappa}{3\epsilon} \frac{z_a z_c^2}{z_a - z_c} \frac{\zeta_a \zeta_c}{\zeta_a + \zeta_c} \frac{1}{1 + q \sqrt{i\omega\tau + 1}} \quad (62)$$

où l'on a utilisé

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 \beta}{\epsilon} (z_a^2 n_a + z_c^2 n_c) = \frac{4\pi e^2 \beta}{\epsilon} z_a n_a (z_a - z_c)$$

et des résultats du même type pour les autres  $R_{ij}$ .

Finalement, en utilisant les résultats de IV.2, on trouve :

$$\bar{V}(\omega) = \bar{V}_0 - \frac{\kappa}{6\pi\eta} (z_a^2 n_a + z_c^2 n_c)$$

$$- \frac{\beta e^2 \kappa}{3\epsilon} \frac{1}{1 + q \sqrt{i\omega\tau + 1}} \left\{ \frac{e^2 n_c z_c^2}{\zeta_c} \left( \frac{n_a}{n_c} \frac{z_c z_a^2}{z_c - z_a} \frac{\zeta_a}{\zeta_a + \zeta_c} + \frac{z_c z_a^2}{z_c - z_a} \frac{\zeta_c}{\zeta_a + \zeta_c} \right) \right.$$

$$\left. + \frac{e^2 n_a z_a^2}{\zeta_a} \left( \frac{n_c}{n_a} \frac{z_a z_c^2}{z_a - z_c} \frac{\zeta_c}{\zeta_a + \zeta_c} + \frac{z_a z_c^2}{z_a - z_c} \frac{\zeta_a}{\zeta_c + \zeta_a} \right) \right\}$$

En se servant de la relation d'électroneutralité

et de la définition de  $q^2 = \frac{z_a \zeta_c - z_c \zeta_a}{(z_a - z_c)(\zeta_a + \zeta_c)}$

on trouve finalement :

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left( 1 - \frac{\beta e^2 \kappa}{3\epsilon} \frac{q^2}{1 + q\sqrt{i\omega\tau + 1}} |Z_a Z_c| \right) - \frac{e^2 \kappa}{6\pi \eta} (Z_a^2 n_a + Z_c^2 n_c)$$

(63)

Cette expression est bien identique à celle donnée par la Théorie D.O.F. (1).

## CONCLUSION

Le rôle essentiel joué par le mouvement brownien, et donc par l'équation de Langevin, dans l'étude de la conductivité ionique des solutions électrolytiques, nous a amenés à utiliser le formalisme des fonctions mémoire qui, à travers la théorie de la réponse linéaire, permet de donner une expression générale de la conductivité en fonction de la fréquence. Compte tenu de l'inexistence d'une solution rigoureuse du problème à  $N$  corps, l'intérêt d'une telle approche par rapport aux précédentes est d'aborder les problèmes théoriques sous un angle nouveau et d'introduire un schéma d'hypothèses quelque peu différent.

La force qui s'exerce sur un ion est donnée par l'équation de Langevin de  $N$  particules browniennes interagissantes, tandis que l'évolution temporelle du propagateur intervenant dans les fonctions de corrélation est fournie par l'équation de Fokker-Plank correspondante. Ceci assure la cohérence de notre description.

D'une façon générale on constate qu'en raison de l'utilisation d'un opérateur de projection, la fonction mémoire associée à la fonction de corrélation des vitesses est différente de la fonction de corrélation des forces et ne peut s'exprimer seulement à partir de cette dernière.

A faible concentration, on peut obtenir une expression de la fonction mémoire faisant apparaître explicitement plusieurs contributions.

La première redonne exactement la conductivité limite et l'électrophorèse de la théorie classique. Les autres ne redonnent l'effet de relaxation qu'au prix d'hypothèses supplémentaires, comme par exemple la séparation des effets hydrodynamiques et des effets purement coulombiens. Bien qu'il soit possible qu'une telle séparation existe effectivement à faible concentration, il est peu probable que cela soit le cas généralement.

Enfin, le traitement que nous proposons pour l'effet de relaxation et l'introduction d'un temps unique de relaxation pour caractériser les effets collectifs nous semblent être une voie possible vers une description phénoménologique à forte concentration.

Compte tenu de tous ces points, nous nous proposons pour l'avenir de pousser plus avant l'étude de la conductivité dans le cadre du formalisme exposé ici.

## BIBLIOGRAPHIE

1. J.P. BADIALI, H. CACHET, J.C. LESTRADE, Dielectric Relaxation Processes in Electrolyte Solutions, in Dielectric and Related Molecular Processes, Vol. II, The Chemical Society (à paraître).
2. H.S. HARNED, B.B. OWEN, Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Reinhold, New York (1950).
3. P. DEBYE, E. HUCKEL, Phys. Z., 24, 305 (1923).
4. P. RESIBOIS, Electrolyte Theory, Harper and Row, New York (1968).
5. L. ONSAGER, Physik Z., 27, 388 (1926).
6. P. DEBYE, H. FALKENHAGEN, Phys. Z., 29, 121, 401 (1928).
7. P. RESIBOIS, N. HASSELLE-SCHUERMANS, in Advances in Chemical Physics, Vol. XI, Interscience, New York (1966).
8. R.M. FUOSS, L. ONSAGER, Proc. Natl. Acad. Sci. (US) 41, 274 (1955).
9. R.M. FUOSS, L. ONSAGER, J. Phys. Chem., 61, 668 (1957).
10. R.M. FUOSS, L. ONSAGER, J. Phys. Chem., 66, 1722 (1962) ; 67, 621 (1963); 68, 1 (1964) ; R.M. FUOSS, L. ONSAGER, J.F. SKINNER, *ibid* 69, 2581 (1965).
11. J.P. BADIALI, J.C. LESTRADE, J. Chim. Phys., 67, 667 (1970).
12. J.P. BADIALI, H. CACHET, J.C. LESTRADE, Ber. der Buns. Phys. Chem. 75, 297 (1971).
13. H.T. DAVIS, P. RESIBOIS, J. Chem. Phys., 40, 3276 (1963).
14. P. RESIBOIS, N. HASSELLE-SCHUERMANS, J. Chem. Phys., 43, 1016 (1965).
15. J. LEBOWITZ, E. RUBIN, Phys. Rev., 131, 2381 (1963).
16. P. RESIBOIS, R. DAVIS, Physica, 30, 1077 (1964).
17. J. LEBOWITZ, P. RESIBOIS, Phys. Rev., 139, 1101 (1965).
18. H. MORI, Progr.Theor. Phys., 33, 423 (1965).
19. R. KUBO, Repts. Progr. Phys., 24, 255 (1966).
20. H.L. FRIEDMAN, Ionic Solution Theory, Interscience, New York (1962).

21. H.L. FRIEDMAN, *Physica*, 30, 509, 537 (1964).
22. H.L. FRIEDMAN, *J. Chem. Phys.*, 42, 450, 459 (1965).
23. R. KUBO, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 570 (1957).
24. R. BALESCU, *Physica*, 27, 693 (1961).
25. J.E. MAYER, *J. Chem. Phys.*, 18, 1426 (1950).
26. S. CHANDRASEKHAR, *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1 (1943).
27. R. ZWANZIG, in *Lectures in Theoretical Physics*, Wiley, New York (1961).
28. B.J. BERNE, *Phys. Chem., An Advanced Treatise*, VIII B, 539 (1971).
29. P. RESIBOIS, J. BROGAS, G. DECAN, *J. Math. Phys.*, 10, 964 (1969).
30. P. MAZUR, I. OPPENHEIM, *Physica*, 50, 241 (1970).
31. J.M. DEUTCH, R. SILBEY, *Phys. Rev.*, 3, 2049 (1971).
32. J.P. BADIALI, M.L. ROSINBERG, *C.R. Acad. Sci.*, 276, 825 (1973).
33. S. HARRIS, *Mol. Phys.*, 23, 861 (1972).
34. R.M. MAZO, *J. Stat. Phys.*, 1, 559 (1969).
35. J.L. AGUIRRE, T.J. MURPHY, *Phys. Fluids*, 14, 2050 (1971).
36. J.M. DEUTCH, I. OPPENHEIM, *J. Chem. Phys.*, 54, 3547 (1971).
37. T.J. MURPHY, J.L. AGUIRRE, *J. Chem. Phys.*, 57, 2098 (1972).
38. E.H. HAUGE, A. MARTIN-LOF, *J. Stat. Phys.*, 7, 259 (1973).
39. G.F. MAZENKO, *Phys. Rev.*, 7, 209 (1973).
40. T.J. MURPHY, *J. Chem. Phys.*, 56, 3487 (1972).
41. H.L. FRIEDMAN, *Zei. Phys. Chem.*, 228, 318 (1965).
42. K.S. SINGWI, A. SJOLANDER, *Phys. Rev.*, 167, 152 (1968).
43. S.K. MITRA, NARSINGH DASS, N.C. VARSHNEYA, *Phys. Rev.*, 6, 1214 (1973).

Je tiens, tout d'abord, à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur A. AUTHIER qui a bien voulu m'accueillir dans le 3ème cycle de Sciences des Matériaux.

Ce travail a été réalisé dans le Groupe de Recherche n°4 du C.N.R.S. "Physique des Liquides et Electrochimie", associé à l'Université de Paris VI et dirigé par Monsieur I. EPELBOIN que je remercie pour son accueil.

Je remercie particulièrement Monsieur J.C. LESTRADE, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui m'a reçu dans son équipe et m'a conseillé efficacement.

J'exprime également ma plus vive reconnaissance à Monsieur J.P. BADIALI, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui m'a constamment guidé dans ce travail.

Je remercie enfin tous les chercheurs et techniciens du laboratoire pour la sympathie dont ils m'ont entouré.