



HAL
open science

Méthodes théoriques récentes pour l'étude des propriétés à l'équilibre des solutions électrolytiques concentrées. Possibilités d'application à l'étude de leur permittivité diélectrique

Béatrice Dubromelle

► **To cite this version:**

Béatrice Dubromelle. Méthodes théoriques récentes pour l'étude des propriétés à l'équilibre des solutions électrolytiques concentrées. Possibilités d'application à l'étude de leur permittivité diélectrique. Chimie. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 1974. Français. NNT: . tel-04659630

HAL Id: tel-04659630

<https://theses.hal.science/tel-04659630>

Submitted on 23 Jul 2024

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 VII

spécialité : Physique
mention : Sciences des Matériaux

par Mademoiselle Béatrice DUBROMELLE

Sujet de la thèse : *Méthodes théoriques récentes pour l'étude des propriétés à l'équilibre des solutions électrolytiques concentrées. Possibilités d'application à l'étude de leur permittivité diélectrique.*

soutenue le 1974-05-11 devant la Commission composée de :

M.	Président
M.	Examineur
M.	" "
M.	" "
M.	" "
M.	Invité

Je tiens, tout d'abord, à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur P. BARUCH de l'Université de Paris VII pour la bienveillante attention qu'il m'a toujours témoignée au cours de ce 3^{ème} cycle. Il me fait l'honneur de présider le jury de ma thèse et je le remercie vivement.

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. EPPELBOIN que je remercie vivement pour son accueil.

Je remercie, également, Monsieur J.C. LESTRADE, Maître de Recherche du C.N.R.S., qui m'a initiée à différentes méthodes utiles au développement de ma thèse et qui m'a toujours conseillée efficacement.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur J.P. BADIALLI, Chargé de Recherche du C.N.R.S., qui a suivi et favorisé ce travail jusqu'à son aboutissement, me prodiguant avec bienveillance ses conseils et encouragements ; je lui en suis très reconnaissante.

Enfin je ne saurais oublier l'ensemble des chercheurs, techniciens et secrétaires du laboratoire pour leur précieux concours et pour la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée. A tous j'adresse mes remerciements les plus chaleureux.

S O M M A I R E

	<u>Page</u>
INTRODUCTION	1
<u>Chapitre I</u> : QUELQUES PROBLEMES ET RESULTATS GENERAUX CONCERNANT LA THEORIE DES ELECTROLYTES	3
I - Généralités	3
I.1 Description générale des constituants de la solution ...	3
I.2 Le modèle primitif	4
I.3 Le modèle de Friedman et Ramanathan	5
II - Résultats généraux sur la fonction de distribution radiale	6
III - Paires d'ions et permittivité diélectrique	13
<u>Chapitre II</u> : RELATIONS ENTRE LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION RADIALES ET LES POTENTIELS INTERIONIQUES	15
I - Relations approchées	16
I.1 Equations intégrales	16
I.1.1 Equations intégrales valables pour les fluides en général	16
I.1.2 Equations intégrales spécifiques des solutions électrolytiques	18
I.1.3 Mise en oeuvre de ces méthodes	20
I.2 Théorie de perturbation	23
I.2.1 Théorie de la phase aléatoire ou du dévelop- pement en mode (MEX)	23
I.2.2 Théorie de Weeks-Chandler-Andersen (W.C.A.)	23
I.2.3 Modèle MSM	24
II - Méthode de Monte-Carlo	26
II.1 Principe de la méthode	26
II.2 Méthode de Métropolis	27
II.3 Méthodes de calcul de l'énergie potentielle totale	32
II.4 Mise en oeuvre de la méthode de Métropolis	37
III - Tests de contrôle des calculs	39

.....	<u>Chapitre III</u> : RESULTATS	43
.....	I - Résultats de la littérature	44
.....	I.1 Influence du rayon de l'ion sur $g_{ij}(r)$	44
.....	I.2 Influence de la concentration sur $g_{ij}(r)$	45
.....	I.2.1 Analogie HNC et analogue de Percus-Yevick	46
.....	I.2.2 Modèle MSM	46
.....	I.2.3 Modèle W.C.A.	47
.....	I.2.4 Méthode de Monte-Carlo	47
.....	I.2.5 Comparaison des résultats théoriques obtenus avec le modèle primitif	49
.....	I.2.6 Comparaison du modèle primitif à l'expérience. Modèle raffiné	54
.....	I.2.7 Limites des méthodes décrites	55
.....	II - Problèmes concernant les solutions concentrées dans les solvants de faible permittivité	56
.....	II.1 Mise en équation du problème	56
.....	II.2 Calcul direct par la méthode de Gauss	59
.....	II.3 Application de la méthode de Métropolis	61
.....	II.3.1 Solution à $c = 0,194 \cdot 10^{-6}$ mole/litre corres- pondant à $R = 1268,8 \text{ \AA}$	62
.....	II.3.2 Solution à $c = 0,487 \cdot 10^{-7}$ mole/litre corres- pondant à $R = 2010,8 \text{ \AA}$	64
.....	II.3.3 Discussion	64
.....	II.3.4 Comparaison à l'expérience	67
.....	CONCLUSION	69

..... BIBLIOGRAPHIE

..... TABLE DES ABREVIATIONS

I N T R O D U C T I O N

L'étude expérimentale de la permittivité complexe des solutions électrolytiques permet de dégager plusieurs mécanismes de relaxation. A côté de la relaxation des molécules de solvant une dispersion d'origine ionique a été mise en évidence. Pour les solutions étudiées au laboratoire, la partie de la réponse spectrale liée à cette dispersion a été interprétée de manière satisfaisante à l'aide d'un modèle stochastique du transport de charges. Celui-ci fait intervenir plusieurs paramètres dont les valeurs sont déterminées à partir de l'analyse des données expérimentales. Ce que nous nous proposons ici c'est de voir de quelle façon l'un de ces paramètres, lié à l'amplitude de la dispersion, peut être calculé a priori. Dans le cadre de ce modèle, ce paramètre est une grandeur statique et par suite en liaison directe avec les propriétés structurales de la solution électrolytique. Ceci pose donc le problème de la détermination des différentes fonctions de distribution radiales interioniques.

Depuis quelques années, un certain nombre de méthodes théoriques ont été développées pour l'étude des solutions concentrées jusqu'à une à deux moles par litre dans l'eau. Comme nous le verrons, elles s'appuient en général soit sur des développements en "clusters" de la fonction de distribution radiale soit sur la méthode de Monte-Carlo.

Dans un premier chapitre, nous soulignerons l'intérêt de la connaissance de la fonction de distribution radiale pour l'étude des propriétés à l'équilibre des solutions électrolytiques. Nous analyserons également quelques résultats théoriques généraux concernant ces milieux.

Puis, dans un deuxième chapitre, nous rappellerons les principes des différentes approches permettant d'obtenir les fonctions de distribution radiales à partir des potentiels interioniques. Nous examinerons également les problèmes posés par leur mise en oeuvre pratique.

Dans le troisième chapitre, nous comparerons les résultats obtenus sur une même solution par les différentes approches envisagées dans le chapitre II. Ensuite, nous exposerons un type de difficulté qui peut se présenter

et que nous avons rencontré lors de l'application de la méthode de Monte-Carlo au calcul de l'amplitude de la dispersion diélectrique d'origine ionique. Nous analyserons en détail deux exemples illustrant ce type de difficulté. Enfin nous tenterons une comparaison des résultats que nous avons obtenus à des données expérimentales acquises au laboratoire.

CHAPITRE I

QUELQUES PROBLEMES ET RESULTATS GENERAUX

CONCERNANT LA THEORIE DES ELECTROLYTES

Dans ce chapitre nous commencerons par présenter les modèles d'interaction ionique qui seront utilisés dans la suite de ce travail. Puis nous rappellerons quelques propriétés de la fonction de distribution radiale qui joue un rôle déterminant dans l'étude des propriétés à l'équilibre de tous les liquides.

I - GENERALITES

I.1 Description générale des constituants de la solution

Dans tous les modèles on attribue aux ions la symétrie sphérique. De façon plus précise on les caractérise par des sphères de rayon donné. Pour un ion on connaît en général un rayon cristallographique et celui-ci sert souvent de première information à la construction du modèle de l'ion en solution. Pour tous les auteurs, l'interaction ion-solvant à très courte distance conduit à la formation d'une couche de solvatation c'est-à-dire d'une couche de molécules entourant l'ion, appelée cosphère, et dans laquelle les propriétés du solvant sont affectées par la présence de l'ion. Dans toutes les approches auxquelles nous allons nous intéresser ici, le solvant en dehors de la sphère de solvatation est assimilé à un milieu continu caractérisé par une constante diélectrique ϵ que l'on prend identique à celle du solvant pur. Par ailleurs, dans la littérature, on admet qu'on peut décrire les interactions entre les ions à l'aide d'un potentiel par paires de sorte

que l'énergie potentielle totale du système est obtenue en sommant sur tous les ions de la solution l'énergie d'interaction entre deux ions. Dans le cadre de l'approximation des forces centrales à deux corps, le potentiel par paires ne dépend que de la distance r entre les deux ions. Dans la suite de ce travail, $u_{ij}(r)$ désignera le potentiel d'interaction entre un ion de type i et un ion de type j séparés par une distance r .

Le modèle le plus simple pour décrire les interactions ion-solvant est le modèle dit primitif que nous allons rappeler dans le paragraphe suivant.

I.2 Le modèle primitif [1]

Dans ce modèle, l'ion est assimilé à une sphère dure chargée dont le rayon contient la couche de solvatation. En ce qui concerne les interactions ion-ion on les décrit par un potentiel coulombien. Pour ce modèle qui est le plus utilisé, le potentiel est de la forme :

$$u_{ij}(r) = \frac{e_i e_j}{\epsilon r} + u_{ij}^*(r) \quad (\text{I.1})$$

où $u_{ij}^*(r)$ représente les interactions à courte distance :

$$u_{ij}^*(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma_{ij} \\ 0 & \text{si } r > \sigma_{ij} \end{cases} \quad (\text{I.2})$$

où r est la distance entre les centres de deux sphères dures ; σ_{ij} est la distance de plus petite approche entre un ion de type i et un ion de type j , définie par la somme des rayons ioniques : $\sigma_{ij} = R_i + R_j$; e_i et e_j sont les charges des ions de type i et j respectivement ; ϵ est la constante diélectrique du solvant.

Le potentiel $u_{ij}(r)$ est un potentiel moyen, contrairement à celui que l'on introduit rigoureusement en mécanique statistique au niveau de l'hamiltonien du système, il dépend de la température par l'intermédiaire de ϵ .

Lorsque pour tous les ions, σ_{ij} a la même valeur qui sera notée a dans toute la suite du travail, on appelle alors ce modèle, le modèle primitif restreint.

Un autre cas particulier de ce modèle est celui où le diamètre commun des ions a tend vers zéro : c'est dans ce cas que l'on démontre la théorie de Debye-Hückel.

Le modèle primitif laisse dans l'ombre un certain nombre de points qui ont été abordés par Friedmann et coll. [2].

I.3 Le modèle de Friedman et Ramanathan [2]

Un modèle plus raffiné a été proposé par Friedman et Ramanathan. Pour ceux-ci le potentiel par paires a pour expression :

$$u_{ij}(r) = \text{COUL}_{ij} + \text{COR}_{ij} + \text{CAV}_{ij} + \text{GUR}_{ij} \quad (\text{I.3})$$

où :

$$\text{COUL}_{ij} = \frac{e_i e_j}{\epsilon r}$$

$$\text{COR}_{ij} = B_{ij} \left(\frac{r_i^* + r_j^*}{r} \right)^9$$

$$\text{CAV}_{ij} = \frac{1}{2 \epsilon r^4} \frac{\epsilon - \epsilon_c}{2\epsilon + \epsilon_c} [e_i^2 r_j^{*3} + e_j^2 r_i^{*3}]$$

$$\text{GUR}_{ij} = A_{ij} V_w^{-1} V_{\mu} (r_i^* + w, r_j^* + w, r)$$

Dans (I.3) le premier terme, COUL_{ij} , représente l'interaction coulombienne entre deux charges ponctuelles. Le second terme, COR_{ij} , traduit l'effet de répulsion à courte distance. Dans celui-ci, r_i^* est le rayon de Pauling d'un ion d'espèce i et B_{ij} est le coefficient de répulsion dont la valeur est déterminée à partir des propriétés du solide. Le terme suivant, CAV_{ij} , est un

terme de répulsion diélectrique. Il suppose qu'un ion est assimilable à une cavité sphérique de rayon r^* , de constante diélectrique ϵ_c , au centre de laquelle se trouve localisée la charge ionique; ce terme représente l'interaction de deux ions par l'intermédiaire de leurs cavités. Quant au dernier terme, GUR_{ij} , il est connu sous le nom de potentiel de Gurney et il tient compte des interactions entre les cosphères. Plus précisément, lorsque deux cosphères, d'épaisseur w , se rapprochent suffisamment il y a recouvrement de ces cosphères ce qui a pour effet de déplacer un certain volume de solvant, $V_{mu}(r_i^* + w, r_j^* + w, r)$, appelé volume mutuel. Le coefficient A_{ij} exprime la variation d'énergie libre qui accompagne ce processus. Enfin V_w est le volume molaire du solvant à l'état normal.

Dans ce modèle le potentiel à plus longue distance est $COUL_{ij}$, et celui qui joue un rôle prépondérant à courte distance est COR_{ij} . A côté de ces deux potentiels, CAV_{ij} et GUR_{ij} ne sont que des corrections (voir figure 1).

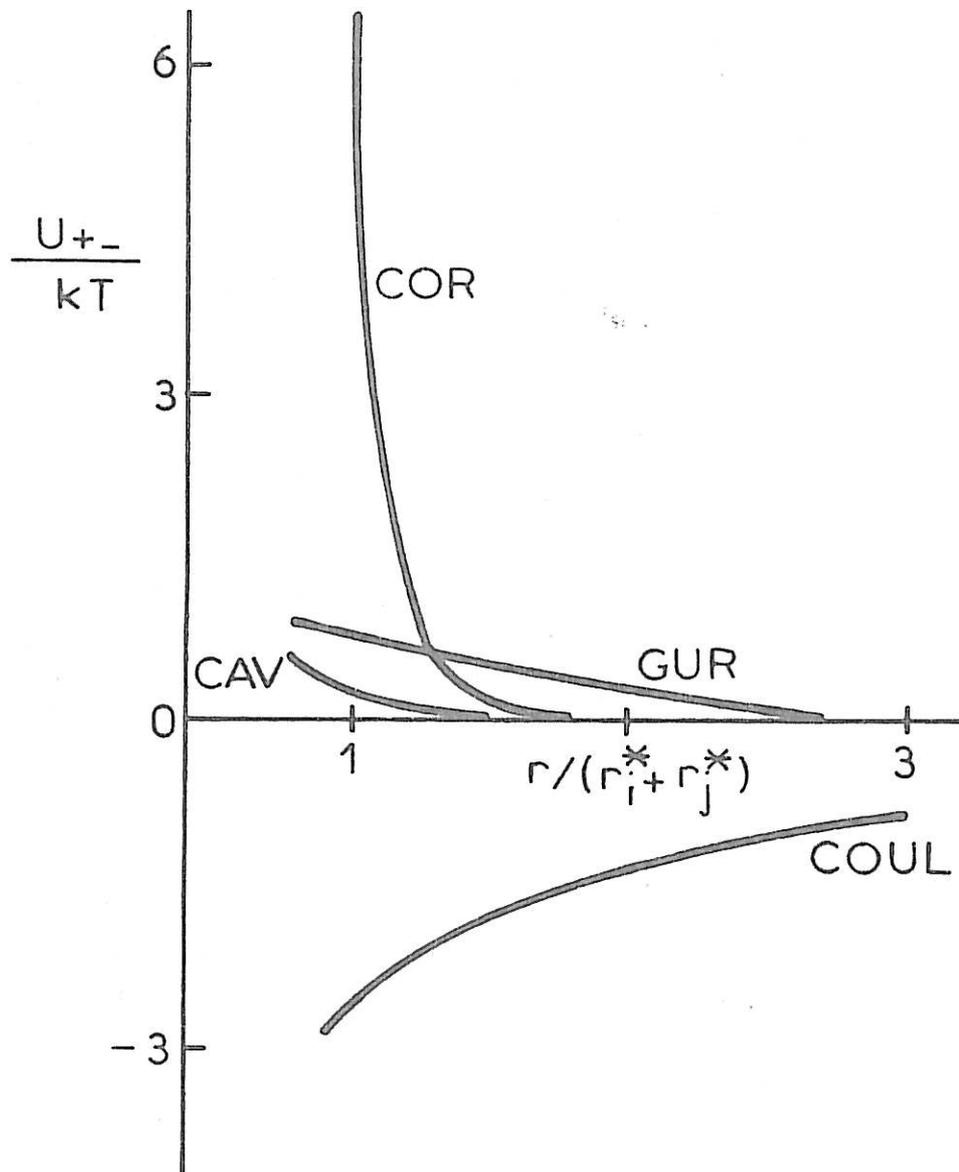
Ces deux modèles introduisent chacun des paramètres ajustables. Dans le modèle primitif c'est le rayon des ions en solution et dans le modèle raffiné il s'agit des coefficients A_{ij} . Par ailleurs, dans ces deux approches il existe une difficulté théorique qui se situe au niveau de l'introduction de la constante diélectrique. Si à dilution infinie on peut considérer que deux ions sont en moyenne toujours suffisamment éloignés alors il sera justifié de décrire l'influence du solvant par sa propre permittivité. Par contre, aux concentrations qui nous intéressent ici, cette introduction est loin d'être justifiée théoriquement [1] [3]. Dans la suite de ce travail nous comparerons sur quelques cas précis ces deux modèles de potentiel.

II - RESULTATS GENERAUX SUR LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

Pour tous les systèmes physiques où l'hypothèse d'additivité des potentiels est acceptable, les grandeurs thermodynamiques peuvent être calculées à l'aide de la fonction de distribution radiale (voir par exemple [4]). Cette grandeur détermine la probabilité conditionnelle de trouver une particule quelconque à une distance r d'une particule donnée. Dans le cas des solutions électrolytiques où il y a en présence plusieurs espèces de particules

FIGURE 1

Différentes contributions au potentiel U_{+-}
dans le modèle de Friedman et Ramanathan[2]



différentes, il existe plusieurs fonctions de distribution radiales. En particulier, pour une solution contenant deux types d'ions différents il existe quatre fonctions : g_{++} , g_{--} , g_{+-} et g_{-+} , les deux dernières étant identiques. D'une façon générale $g_{ij}(r)$ représente la probabilité de trouver un ion de type j à une distance r d'un ion de type i . A l'aide de ces fonctions $g_{ij}(r)$ l'énergie potentielle moyenne $\langle U \rangle$ et la pression osmotique P par exemple ont pour expression [5] [6] :

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 c_i c_j \int_0^{\infty} g_{ij}(r) u_{ij}(r) dr \quad (I.4)$$

$$\frac{P}{ckT} = \phi - 1 = - \frac{1}{6ckT} \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^2 c_i c_j \int_0^{\infty} r \frac{\partial u_{ij}(r)}{\partial r} g_{ij}(r) dr \quad (I.5)$$

Dans (I.4) et (I.5) c_i et c_j sont respectivement les concentrations en ions de type i et j données par $c_i = n_i/V$ et $c_j = n_j/V$ où n_i et n_j sont les nombres d'ions de type i et j respectivement, V étant le volume contenant le nombre total d'ions $N = n_i + n_j$. Dans (I.5) ϕ est le coefficient osmotique et $c = c_i + c_j$.

D'une façon générale on peut aussi décrire $g_{ij}(r)$ par un potentiel de la force moyenne $W_{ij}(r)$ défini par :

$$g_{ij}(r) = \exp [- \beta W_{ij}(r)] \quad (I.6)$$

où $\beta = 1/kT$, k étant la constante de Boltzmann. Pour les solutions d'électrolytes diluées c'est-à-dire pour lesquelles $\beta e_i e_j c^{1/3} / \epsilon \ll 1$ Debye et Hückel [3] ont trouvé une expression analytique pour $g_{ij}(r)$:

$$g_{ij}(r) = 1 - \frac{\beta e_i e_j}{\epsilon r} \exp (- \kappa r) \quad (I.7)$$

où κ est la longueur de Debye définie par :

$$\kappa^2 = \frac{4\pi\beta}{\epsilon} \sum_{i=1}^2 c_i e_i^2 \quad (I.8)$$

Depuis ces premiers travaux le résultat (I.7) a pu être établi à l'aide de la mécanique statistique [1] [3].

Pour des solutions plus concentrées où l'on ne peut plus négliger la dimension des ions, l'approche semiphénoménologique de Debye et Hückel conduit pour $g_{ij}(r)$ à l'expression suivante :

$$g_{ij}(r) = 1 - \frac{\beta e_i e_j}{\epsilon r} \exp(-\kappa r) \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \quad (I.9)$$

où a a été défini précédemment.

Dans différents travaux, on a considéré plus empiriquement que les expressions (I.7) ou (I.9) sont le début du développement en série de (I.6) et on utilise dans ce cas la forme non linéarisée de la théorie de Debye et Hückel soit :

$$g_{ij}(r) = \exp \left[\frac{\beta e_i e_j}{\epsilon r} \exp(-\kappa r) \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \right] \quad (I.10)$$

C'est cette dernière forme de fonction de distribution radiale qui sera comparée aux résultats "expérimentaux".

A côté du résultat rigoureux (I.7) il existe une relation évidente entre les différentes fonctions $g_{ij}(r)$. Celle-ci résulte de la condition d'électroneutralité de la solution. Son expression la plus simple est :

$$\sum_{i=1}^2 c_i e_i = 0 \quad (I.11)$$

Mais elle peut aussi prendre la forme plus sophistiquée [7] :

$$-\sum_{i=1}^2 c_i e_i^2 = \sum_{i=1}^2 c_i e_i \int d\vec{r} \sum_{l=1}^2 c_l e_l g_{il}(r) \quad (\text{I.12})$$

Les relations (I.11) et (I.12) ne dépendent ni de la forme du potentiel ni du modèle primitif et sont valables à toutes concentrations.

Stillinger et Lovett [7] ont établi dans le cadre du modèle primitif restreint une autre restriction sur les fonctions $g_{ij}(r)$. Cette condition repose sur le fait que dans un système conducteur isolé il ne peut, à l'équilibre, exister de champ permanent. Cette restriction donne une relation entre les seconds moments des fonctions $g_{ij}(r)$:

$$-\frac{6}{\kappa^2} = \left(\sum_{i=1}^2 c_i e_i^2 \right)^{-1} \int r^2 d\vec{r} \sum_{i=1}^2 \sum_{l=1}^2 e_i e_l c_i c_l g_{il}(r) \quad (\text{I.13})$$

où κ^2 est donné par (I.8).

A partir de (I.13) Stillinger et Lovett ont déduit une autre conséquence sur les fonctions de distribution radiales en constatant que si la densité totale de charges $\rho_i(r)$ autour d'un ion d'espèce i :

$$\rho_i(r) = \sum_{l=1}^2 c_l e_l g_{il}(r)$$

garde un signe constant alors on doit avoir :

$$\kappa^2 a^2 \leq 6 \quad (\text{I.14})$$

où κ^2 est donné par (I.8).

Ainsi pour les solutions concentrées, la relation (I.14) prévoit une oscillation de la densité de charges autour d'un ion. Par ailleurs, il convient de noter que la condition de second moment (I.13) est vérifiée par l'expression (I.7) de $g_{ij}(r)$, par contre elle ne l'est pas par son expression (I.9) [7]. Nous verrons dans la suite de ce travail que les conditions d'électroneutralité (I.12), de second moment (I.13) et d'oscillation (I.14) ont servi à tester la rigueur de certaines approches.

Dans un modèle récent concernant le transport de charges dans les électrolytes [8] on a introduit la grandeur :

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi}{3kTV} \langle M^2 \rangle \quad (\text{I.15})$$

où \vec{M} désigne le moment électrique total de l'ensemble des N ions pris dans le volume V, le symbole $\langle \rangle$ ayant le sens d'une moyenne statistique à l'équilibre. La grandeur $\Delta\epsilon$ serait une permittivité statique supplémentaire d'origine ionique s'ajoutant à celle du solvant.

Nous allons montrer que, dans le cadre du modèle primitif, la grandeur $\Delta\epsilon$ peut être calculée a priori à partir de la condition de second moment (I.13).

Le moment électrique \vec{M} de l'ensemble des ions pris dans le volume V a pour expression :

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N e_i \vec{r}_i \quad (\text{I.16})$$

où \vec{r}_i est la position de l'ion i et où la somme est étendue à tous les ions de la solution. En utilisant la condition d'électroneutralité (I.11) et l'identité :

$$(\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 = r_i^2 + r_j^2 - 2 \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = r_{ij}^2$$

on peut écrire :

$$\langle M^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e_i e_j \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \right\rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N e_i e_j r_{ij}^2 \right\rangle \quad (\text{I.17})$$

Ainsi $\langle M^2 \rangle$ ne dépend que des distances entre deux ions et par suite des fonctions de distribution radiales $g_{ij}(r)$. On peut rendre cette dépendance plus explicite en utilisant les propriétés de la distribution de Dirac. Autour d'un ion de type i la densité microscopique de charges est définie par :

$$e \rho(\vec{r}_i, \vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N e_i \delta(\vec{r}_{ij} - \vec{r})$$

où \vec{r} est la position d'un point de l'espace avec pour origine la position de l'ion i et on peut alors écrire :

$$\sum_{j \neq i} e_i r_{ij}^2 = e \int_{\text{espace}} \rho(\vec{r}_i, \vec{r}) r^2 d\vec{r}$$

où e est la valeur absolue de la charge d'un ion. L'équation (I.17) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle &= -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N e_i e \int_{\text{espace}} \rho(\vec{r}_i, \vec{r}) r^2 d\vec{r} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N e_i e \int_{\text{espace}} \langle \rho(\vec{r}_i, \vec{r}) \rangle r^2 d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

Dans (I.18) $\epsilon \langle \rho(\vec{r}_i, \vec{r}) \rangle$ représente la valeur moyenne de la densité totale de charges à une "distance" \vec{r} de l'ion i . L'amplitude de relaxation ionique $\Delta\epsilon$ s'écrira donc :

$$\Delta\epsilon = - \frac{2\pi e\beta}{3V} \sum_{i=1}^N e_i \int_{\text{espace}} \langle \rho(\vec{r}_i, \vec{r}) \rangle r^2 dr \quad (\text{I.19})$$

Il convient de noter ici que l'expression (I.19) a un sens dans le cadre de la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V \rightarrow$ limite finie = c). En effet il est clair que l'intégrale est de l'ordre de grandeur de la charge d'un ion, de sorte que $\Delta\epsilon$ est proportionnel à $\langle M^2 \rangle / V$ lui-même de l'ordre de N/V . Par ailleurs, la relation (I.19) nous montre que $\Delta\epsilon$ est lié au moment d'ordre 2 de l'excès de charges autour d'un ion. Il s'ensuit qu'en reprenant les notations de la condition d'électroneutralité sous la forme (I.12), l'équation (I.17) se ramène à :

$$\langle M^2 \rangle = - \frac{V}{2} \int r^2 dr \sum_{i=1}^2 \sum_{l=1}^2 e_i e_l c_i c_l \epsilon_{il}(r) \quad (\text{I.20})$$

et en reportant dans cette expression le résultat de la condition (I.12) on obtient :

$$\frac{\langle M^2 \rangle}{V} = \frac{3\epsilon\beta^{-1}}{4\pi} \quad (\text{I.21})$$

Ainsi la comparaison de (I.15) et (I.21) nous donne une amplitude de relaxation ionique :

$$\Delta\epsilon = \epsilon \quad (\text{I.22})$$

Les résultats que nous avons rappelés sur $g_{ij}(r)$ ne font pas intervenir a priori le concept de paire d'ions. Celui-ci est cependant classiquement introduit pour décrire les solutions telles que $\beta e_i e_j c^{1/3} / \epsilon > 1$ c'est-à-dire des solutions fortement concentrées ou des solutions dans des solvants de basse constante diélectrique.

III - PAIRE D'IONS ET PERMITTIVITE DIELECTRIQUE

Le concept de paire d'ions a été introduit pour la première fois par Bjerrum en 1926 puis repris récemment pour décrire le transport de charges dans les électrolytes [9]. L'idée fondamentale consiste à admettre que pour décrire le comportement des solutions électrolytiques concentrées il est nécessaire de faire intervenir la présence d'une certaine fraction des ions existant sous forme de paires, neutres pour un électrolyte 1:1, et ne participant donc plus au transport de charges sous l'effet d'un champ extérieur. Pour Bjerrum le paramètre déterminant de l'association est la distance :

$$q = \frac{\beta e_i e_j}{\epsilon} \quad (\text{I.23})$$

distance à laquelle l'interaction coulombienne directe entre deux ions qui est la seule à entrer en ligne de compte dans le modèle primitif, compense l'énergie d'agitation thermique.

Pour certaines solutions la mise en évidence expérimentale d'une permittivité diélectrique supplémentaire $\Delta\epsilon_{\text{exp}}$ s'ajoutant à celle du solvant suggère l'existence de paires d'ions [10]. L'intérêt de la relation (I.22) est de montrer que $\Delta\epsilon$ défini par l'équation (I.15) n'est pas comparable à $\Delta\epsilon_{\text{exp}}$. En effet, s'il en était ainsi, on devrait observer par exemple pour des solutions aqueuses et dans le domaine de validité du modèle primitif (quelques 10^{-2} mole/litre) une permittivité statique totale de la solution supérieure à 100 et ceci quelle que soit la nature du sel. Un tel résultat est en contradiction avec l'expérience. Si l'on veut identifier $\Delta\epsilon_{\text{exp}}$ à $\Delta\epsilon$ défini par (I.15) il s'avère nécessaire d'introduire des forces autres que coulombiennes. Cependant dans le cadre de cette éventualité on peut se demander si de tels liquides obéiraient aux lois limites du type Fuoss-Onsager [9].

Malgré ces difficultés le concept de paires d'ions peut donner une description phénoménologique intéressante de la solution. Nous analyserons, dans la suite de ce travail, un modèle de paires d'ions dans lequel une force fictive obligera les ions à rester dans un volume donné.

C H A P I T R E II

RELATIONS ENTRE LES FONCTIONS DE DISTRIBUTION RADIALES

ET LES POTENTIELS INTERIONIQUES

Dans ce chapitre nous allons considérer les différentes méthodes qui permettent de calculer les propriétés à l'équilibre des solutions électrolytiques c'est-à-dire en pratique les fonctions de distribution radiales à partir des potentiels interioniques. On peut regrouper ces différentes méthodes en deux classes suivant le niveau de la mise en équation où les hypothèses physiques déterminantes sont introduites. Nous distinguerons d'abord les méthodes aboutissant à une relation approchée entre $g_{ij}(r)$ et $u_{ij}(r)$. Dans cette direction nous trouverons les désormais classiques équations intégrales (Percus-Yevick, HNC, ...) et également les nouvelles théories de perturbations utilisées pour les liquides en général (phase aléatoire, modèle MSM, ...). La méthode de Monte-Carlo se distingue de ces différentes approches car elle ne fait pas intervenir dans son principe des approximations autres que celles imposées par la réalisation pratique des calculs.

Enfin nous présenterons un certain nombre de tests utilisés dans la littérature et permettant de contrôler d'une façon générale l'exactitude ou la cohérence des calculs.

I - RELATIONS APPROCHEES

I.1 Equations intégrales

I.1.1 Equations intégrales valables pour les fluides en général

Nous avons vu que certaines grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie potentielle moyenne ou la pression osmotique peuvent être évaluées immédiatement à partir de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$. Plus généralement, pour déterminer les propriétés thermodynamiques d'un système de particules on utilise, outre la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$, deux autres fonctions [4]. La première, notée $h_{ij}(r)$, est la fonction de corrélation de paires. Elle a pour expression :

$$h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1 \quad (\text{II.1})$$

L'autre fonction est la fonction de corrélation directe, $C_{ij}(r)$, introduite à l'origine d'une manière phénoménologique par Ornstein et Zernike [4]. Elle s'exprime à l'aide de la fonction $h_{ij}(r)$ par la relation suivante :

$$h_{ij}(r) = C_{ij}(r) + \int d\vec{r}' \sum_{l=1}^2 c_l h_{il}(|\vec{r}'|) C_{lj}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \quad (\text{II.2})$$

$h_{ij}(r)$ apparaît comme la somme d'un effet "direct", $C_{ij}(r)$, d'une particule d'espèce i sur une particule d'espèce j et d'un effet "indirect" dû à toutes les autres particules et traduit par la convolution de $h_{il}(|\vec{r}'|)$ par $C_{lj}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$. Aujourd'hui la relation (II.2) sert de définition générale aux fonctions de corrélation directes $C_{ij}(r)$. On voit que les trois fonctions $g_{ij}(r)$, $h_{ij}(r)$ et $C_{ij}(r)$ ne sont pas indépendantes. Le problème qui nous intéresse ici est d'obtenir une relation générale entre les fonctions de distribution radiales $g_{ij}(r)$ et les différents potentiels par paires $u_{ij}(r)$. En exprimant de deux façons différentes la force moyenne exercée sur une particule par toutes les autres particules du système on aboutit à une équation différentielle du type [4] :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\ln g_{ij}(r) + \beta u_{ij}(r) \right] = - \beta V [u_{ij}(r), n_{ijl}] \quad (\text{II.3})$$

Dans (II.3) $V [u_{ij}(r), n_{ijl}]$ est une fonctionnelle de tous les potentiels $u_{ij}(r)$ et des différentes fonctions de distribution à trois particules n_{ijl} . La fonction de distribution à trois particules n_{ijl} est la probabilité combinée de trouver une particule i en \vec{r}_i et deux autres particules j et l aux positions respectives \vec{r}_j et \vec{r}_l fixées par rapport à \vec{r}_i . Pour résoudre l'équation (II.3) il faut connaître la fonction de distribution à trois particules. Pour cela, on peut établir une équation du type (II.3) pour cette dernière fonction. Mais alors se pose le problème de la détermination de la fonction de distribution à quatre particules et ainsi de suite. On obtient ainsi un système infini d'équations couplées. Pour résoudre ce système on doit introduire ce que l'on appelle une hypothèse de fermeture. Dans cette voie Kirkwood a proposé de substituer à la fonction de distribution à trois particules un produit de trois fonctions de distribution à deux particules. C'est l'approximation de superposition qui revient à supprimer les corrélations d'ordre supérieur à deux. On conçoit que cette hypothèse sera d'autant plus justifiée que la concentration sera faible.

Par ailleurs, il existe une autre approche [4] qui n'implique pas une approximation explicite de la fonction de distribution à trois particules. Elle consiste à effectuer un développement limité de l'exponentielle de Boltzmann $\exp [- \beta \sum u_{ij}(r)]$ et à ne retenir que certains termes. Ceux-ci s'expriment alors à l'aide de la fonction de corrélation directe $C_{ij}(r)$ définie par la relation (II.2). Ce type d'approche conduit aux équations HNC et de Percus-Yevick qui fournissent pour la fonction de corrélation directe $C_{ij}(r)$ respectivement les expressions suivantes :

$$C_{ij}(r) = - \beta u_{ij}(r) - \frac{h_{ij}^2(r)}{2} + \dots \quad (\text{II.4})$$

$$C_{ij}(r) = - \beta u_{ij}(r) - \beta h_{ij}(r) u_{ij}(r) \quad (\text{II.5})$$

Comme tout résultat issu d'un développement les équations (II.4) et (II.5) sont valables dans la limite des faibles concentrations.

A côté des équations (II.4) et (II.5) qui sont valables pour tous les fluides en général, on a cherché à établir des équations propres aux solutions électrolytiques c'est-à-dire qui tiennent compte a priori de la forme particulière du potentiel coulombien.

I.1.2 Equations intégrales spécifiques des solutions électrolytiques

La théorie de Mayer [1] a été adaptée aux solutions électrolytiques pour tenir compte de deux difficultés majeures. La première concerne certaines intégrales que l'on est amené à calculer et qui ne convergent pas dans le cadre de la limite thermodynamique. La seconde est dans le fait expérimental que l'excès d'énergie libre de la solution varie comme la racine carrée de la concentration [11]. Cependant les développements du type viriel ne peuvent donner que des puissances entières de la concentration et par conséquent ne peuvent pas reproduire le comportement expérimental. Ainsi, le double problème de la divergence de certaines intégrales et de la dépendance en $c^{1/2}$ de certaines grandeurs thermodynamiques exigent d'apporter des compléments à la théorie originale.

Si l'on prend pour le potentiel d'interaction un potentiel de la forme :

$$u_{ij}(r) = \frac{e_i e_j}{\epsilon r} + V_{ij}^*(r) \quad (\text{II.6})$$

où $V_{ij}^*(r)$ est un potentiel à courte distance (ce serait par exemple le potentiel $u_{ij}^*(r)$ donné par (I.2) dans le cadre du modèle primitif), alors les développements de Mayer conduisent à utiliser des fonctions $f_{ij}(r) = \exp [- \beta u_{ij}(r)] - 1$ qui s'écrivent ici :

$$f_{ij}(r) = [1 + k_{ij}(r)] \exp \left(- \frac{\beta e_i e_j}{\epsilon r} \right) - 1 \quad (\text{II.7})$$

où $k_{ij}(r)$ est la fonction de Mayer pour un système non coulombien définie par :

$$k_{ij}(r) = \exp [- \beta V_{ij}^*(r)] - 1 \quad (\text{II.8})$$

En développant l'exponentielle dans (II.7) on peut encore écrire la fonction $f_{ij}(r)$ sous la forme :

$$f_{ij}(r) = k_{ij}(r) + [1 + k_{ij}(r)] \sum_{p=1}^{\infty} \left(- \frac{\beta e_i e_j}{\epsilon r} \right)^p \frac{1}{p!} \quad (\text{II.9})$$

On voit la différence avec la théorie de Mayer pour les systèmes non ioniques : il existe déjà pour $f_{ij}(r)$ une infinité de termes. L'emploi de l'expression (II.9) dans le développement du facteur de Boltzmann fait apparaître de nouveaux termes qui sont des produits de fonctions en $1/r$. Il a été montré que certains termes du développement et particulièrement les plus divergents peuvent être éliminés par sommation [1]. Dans ces conditions on montre qu'il est possible de remplacer les liaisons $f_{ij}(r)$ par des combinaisons de deux types d'interaction, appelées liaisons q_{ij} et ϕ''_{ij} et données respectivement par :

$$q_{ij}(r) = \frac{\beta e_i e_j}{\epsilon r} \exp (-\kappa r) \quad (\text{II.10})$$

$$\phi''_{ij}(r) = [1 + k_{ij}(r)] \exp [q_{ij}(r)] - 1 - q_{ij}(r) \quad (\text{II.11})$$

Il convient de noter que le potentiel d'interaction $q_{ij}(r)$ entre deux ions dépend de la concentration par l'intermédiaire de la longueur de Debye κ , définie en (I.8), et que ce n'est autre que le potentiel écranté de Debye-Hückel.

La fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{ij}(r) = [1 + k_{ij}(r)] \exp [q_{ij}(r) + \alpha_{ij}(r)] \quad (\text{II.12})$$

où $\alpha_{ij}(r)$ est la somme d'une certaine classe de diagrammes. Les différentes approximations concernent alors $\alpha_{ij}(r)$. Si α_{ij} est égal à zéro, si le diamètre des ions a est nul et si on linéarise l'exponentielle alors on retrouve la fonction de distribution radiale de Debye-Hückel donnée en (I.7). D'une façon plus générale, le calcul de $\alpha_{ij}(r)$ contiendra lui-même une convolution sur la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ et l'équation cherchée se présentera sous forme intégrale. Allnatt [12] a trouvé une équation analogue à celle de l'approximation HNC :

$$\ln [1 + h_{ij}(r)] = \ln [1 + k_{ij}(r)] + q_{ij}(r) + \tau_{ij}(r) \quad (\text{II.13})$$

et une autre analogue à l'équation de Percus-Yevick :

$$\ln [1 + h_{ij}(r)] = \ln [1 + k_{ij}(r)] + q_{ij}(r) + \ln [1 + \tau_{ij}(r)] \quad (\text{II.14})$$

Il a montré que ces équations sont différentes de leurs analogues mais que les deux approximations HNC sont équivalentes. Groeneveld a par ailleurs montré que les équations HNC vérifient la condition de second moment (I.13) (voir [13]).

I.1.3 Mise en oeuvre de ces méthodes

En pratique, pour résoudre les équations intégrales on utilise la transformation de Fourier et une méthode d'itération. Ce procédé de calcul entraîne l'introduction de plusieurs types d'approximations. En ce qui concerne la transformation de Fourier [5], tout d'abord chaque intégrale de Fourier, aussi bien la transformée directe qu'inverse, est tronquée c'est-à-dire que :

$$\tilde{f}_{ij}(k) = 4 \pi \int_0^{\infty} f_{ij}(r) \sin(kr) \frac{r}{k} dr$$

devient :

$$4 \pi \int_0^L f_{ij}(r) \sin(kr) \frac{r}{k} dr \quad (\text{II.18})$$

et inversement :

$$f_{ij}(r) = \frac{1}{2 \pi} \int_0^{\infty} \tilde{f}_{ij}(k) \sin(kr) \frac{k}{r} dk$$

devient :

$$\frac{1}{2 \pi^2} \int_0^K \tilde{f}_{ij}(k) \sin(kr) \frac{k}{r} dk \quad (\text{II.19})$$

Ensuite chacune de ces intégrales finies est remplacée par une somme discrète comportant N termes de sorte que le calcul des intégrales (II.18) et (II.19) se ramène au calcul des sommes respectives :

$$\tilde{f}_{ij}(m \hat{k}) = \frac{4 \pi \hat{r}^2}{m \hat{k}} \sum_{n=0}^{N-1} n f_{ij}(n \hat{r}) \sin(n m \hat{r} \hat{k}) \quad (\text{II.20})$$

$$f_{ij}(n \hat{r}) = \frac{\hat{k}^2}{2 \pi^2 n \hat{r}} \sum_{m=0}^{N-1} m \tilde{f}_{ij}(m \hat{k}) \sin(n m \hat{r} \hat{k}) \quad (\text{II.21})$$

où \hat{r} et \hat{k} sont les intervalles dans les espaces r et k respectivement. Les fonctions $\tilde{f}_{ij}(m \hat{k})$ et $f_{ij}(n \hat{r})$ données par (II.20) et (II.21) seront les transformées de Fourier l'une de l'autre pourvu que l'on fixe :

$$\hat{r} \hat{k} = \frac{2 \pi}{2N - 1} \quad (\text{II.22})$$

Dans ces conditions les bornes supérieures des intégrales (II.18) et (II.19)

sont $L = (N - 1)\hat{r}$ et $K = (N - 1)\hat{\kappa}$.

En pratique Friedmann et Rasaiah [5] utilisent 512 points régulièrement espacés par le pas d'intégration \hat{r} . Ce dernier est choisi de telle sorte qu'en calculant la transformée de Fourier de n'importe quelle fonction $f_{ij}(nr)$ il y ait un point nr qui coïncide avec la distance minimum d'approche σ_{ij} pour chaque paire ij . Dans ces travaux [5] $\hat{r} = 0,015 \kappa^{-1}$ où κ est la longueur de Debye définie en (I.8). Pour une concentration de 10^{-3} mole/litre, $\hat{r} \approx 1,45 \text{ \AA}$ et à 1 mole/litre, $\hat{r} \approx 0,045 \text{ \AA}$ ce qui correspond pour le domaine d'intégration à $L \approx 735$ et $L \approx 23$ respectivement. Par ailleurs, il est intéressant de noter que si la transformation de Fourier directe est inversée on retrouve la fonction originale avec une erreur inférieure à 0,05 %.

Pour ce qui est du processus d'itération, il donnera des résultats différents suivant le test d'arrêt. Friedmann et Rasaiah [5] ont constaté que la convergence la plus difficile à obtenir concerne le coefficient d'activité qui fait intervenir le second moment de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$. L'itération est arrêtée lorsque deux valeurs successives ne diffèrent pas de plus de 0,001 %. Avec ce critère le nombre d'itérations dépend de la concentration et il varie de 5 pour les solutions à 0,1 mole/litre jusqu'à 20 pour les solutions à 1 mole/litre. D'une façon générale pour exclure tout arrêt d'un processus d'itération pouvant provenir d'une annulation fortuite des erreurs, plusieurs itérations sont effectuées lorsque le test est vérifié. Par ailleurs, [5] observe que les mêmes valeurs finales sont obtenues en doublant le nombre de points N , le pas d'intégration \hat{r} demeurant constant.

Carley [14] a également étudié les équations HNC et de Percus-Yevick mais nous ne possédons aucune donnée pratique sur ce travail. On peut seulement constater qu'hormis l'emploi d'un processus d'itération et de tronquature dans les intégrales de Fourier, les fonctions intermédiaires intervenant dans ses calculs sont tout autres que celles intervenant dans [5]. Nous verrons cependant que les résultats diffèrent relativement peu.

I.2 Théorie de perturbation

Grâce entre autre à l'emploi des ordinateurs, les propriétés des liquides munis uniquement d'un potentiel à courte distance $u_{ij}^*(r)$ sont aujourd'hui bien connues. A partir de là, il est tentant de faire jouer à ces liquides le rôle de référence et de ne considérer dans (I.1) le potentiel coulombien que comme une perturbation de $u_{ij}^*(r)$. Deux mises en équation différentes ont été proposées dans cette voie.

I.2.1 Théorie de la phase aléatoire ou du développement en mode (MEX)

Dans cette théorie [15] [16] [17], on ne considère pas le potentiel d'interaction mais sa transformée de Fourier et on examine particulièrement les corrélations entre les composantes de Fourier (ou coordonnées collectives du mode) de la densité de particules. Dans le cas des solutions électrolytiques, une telle approche est possible parce que le potentiel coulombien ne présente pas de particularité dans l'espace de Fourier. Avec cette approche, l'énergie totale du système est égale à celle du fluide de référence plus une série infinie de termes contenant les transformées de Fourier du potentiel perturbateur et les fonctions de corrélation du système de référence. Plusieurs approximations peuvent être utilisées pour couper la série ou optimiser sa convergence. Nous n'insisterons pas ici sur cette méthode qui ne permet pas d'obtenir la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ mais uniquement de la comparer à celle obtenue par différentes autres approches par l'intermédiaire de l'énergie libre.

I.2.2 Théorie de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [18] [19]

Dans ce travail, on reprend en partie les diagrammes de Mayer et l'équation (II.9), donnant les fonctions $f_{ij}(r)$, sert de point de départ. Toutefois Weeks, Chandler et Andersen utilisent le fait que pour le modèle primitif on peut prolonger le potentiel coulombien dans le coeur par une forme quelconque sans que cela perturbe le résultat final. Mais parmi tous les prolongements possibles, certains peuvent accélérer la convergence des séries.

La fonction de distribution radiale apparaît sous forme diagrammétrique. Elle s'exprime à l'aide d'un potentiel renormalisé $\phi(r)$ qui résulte lui-même d'une certaine sommation de diagrammes. Dans le cas des solutions

même concentrées, le liquide formé par les ions n'est pas très dense devant le liquide moléculaire habituel et on peut supposer que le système de référence est décrit par l'équation de Percus-Yevick. Alors l'optimisation du développement en cluster conduit à prolonger à l'intérieur du coeur le potentiel coulombien par :

$$u_{ij}(r) = \frac{e_i e_j}{\epsilon a} \left(2B - \frac{B^2 r}{a} \right) \quad r < a \quad (\text{II.23})$$

où B est une certaine fonction de κa . A partir de (II.23) le potentiel renormalisé peut être calculé et la fonction de distribution radiale peut être approchée par :

$$g_{ij}(r) = g_{ij}^R \exp [\phi(r)] \quad (\text{II.24})$$

où g_{ij}^R est la fonction de distribution radiale pour un système de sphères dures de diamètre a .

I.2.3 Modèle MSM [20] [21]

Dans ce modèle on se donne a priori la forme de la fonction de corrélation directe pour $r > a$ ainsi que la fonction de distribution radiale pour $r < a$:

$$g_{ij}(r) = 0 \quad \text{pour } r < a$$

$$\begin{aligned} C_{ij}(r) &= - \frac{\beta e_i e_j}{\epsilon r} \quad \text{pour } r > a \\ &= - \beta u_{ij}(r) \end{aligned}$$

Le problème consiste alors à déterminer la fonction $C_{ij}(r)$ pour $r < a$. Lebowitz et Waisman [20] [21] ont résolu analytiquement le problème et ils ont montré que dans le coeur ($r < a$) la perturbation de $C_{ij}(r)$ par rapport à celle des sphères dures est identique à $-\beta u_{ij}(r)$ où $u_{ij}(r)$ est donné par (II.23).

On voit donc qu'il existe une certaine analogie entre les modèles WCA et MSM. Cependant ce dernier pose un certain nombre de problèmes qui n'apparaissent pas dans le modèle WCA. Par exemple, le modèle MSM conduit à des fonctions de distribution radiales négatives pour r voisin de a [19].

L'intérêt du modèle MSM est de fournir une solution analytique pour $C_{ij}(r)$ donc pour $g_{ij}(r)$. Remarquons que lorsque a tend vers zéro, ce modèle conduit à la théorie de Debye-Hückel et au contraire lorsque la charge tend vers zéro, il conduit au modèle de Percus-Yevick pour les sphères dures.

A côté de ces méthodes théoriques et des équations intégrales pour lesquelles l'usage d'approximations est inévitable au niveau de la mise en équation, il existe une autre méthode de calcul purement numérique : il s'agit de la méthode de Monte-Carlo dont nous allons exposer le principe dans la suite de ce travail.

A partir des équations intégrales nous pouvons calculer des grandeurs thermodynamiques comme, par exemple, l'énergie potentielle moyenne définie par (I.4). Cependant on peut remarquer que l'expression (I.4) s'écrit aussi :

$$\langle U \rangle = \frac{\int U(s) \exp [-\beta U(s)] d\vec{s}}{\int \exp [-\beta U(s)] d\vec{s}} \quad (\text{II.25})$$

et on peut être tenté de calculer directement ces intégrales : c'est l'objet de la méthode de Monte-Carlo.

Dans l'expression (II.25) $d\vec{s} \equiv d\vec{s}_1 \dots d\vec{s}_N$ et $U(s)$ est l'énergie associée à la configuration s des particules. Elle est donnée par :

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j=i} u_{ij} \quad (\text{II.26})$$

où $u_{ij} = u_{ij}(r)$ est l'énergie d'interaction entre deux ions i et j .

II - METHODE DE MONTE-CARLO

II.1 Principe de la méthode [22]

La méthode de Monte-Carlo permet de calculer toute intégrale définie à l'aide de la loi des grands nombres. Pour calculer, par exemple, une intégrale du type :

$$I = \int_0^1 f(x) dx$$

on considère une variable aléatoire X distribuée uniformément sur $(0,1)$. Pour une suite (x_1, \dots, x_n) de valeurs prises par cette variable on peut former la quantité :

$$I' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i)$$

où les $f(x_i)$ sont des variables aléatoires indépendantes d'espérance mathématique I . La loi des grands nombres nous dit que :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} I' = I$$

Le calcul de I se ramène alors principalement au tirage d'une suite de nombres aléatoires. D'une façon plus générale ces résultats s'étendent au cas des intégrales multiples.

Pour évaluer par exemple (II.25), on peut utiliser la méthode de Monte-Carlo élémentaire que nous venons de décrire. On peut même utiliser les mêmes nombres aléatoires pour estimer les deux intégrales figurant au numérateur et au dénominateur de (II.25). Mais la présence du facteur exponentiel de Boltzmann montre que la partie significative de l'intégrale est concentrée dans une très petite région de l'espace des phases Γ . Aussi avec la méthode de Monte-Carlo élémentaire faudrait-il effectuer un grand nombre de tirages aléatoires pour avoir beaucoup de points dans cette région.

C'est pourquoi, en mécanique statistique, on préfère utiliser une variante plus efficace de la méthode de Monte-Carlo connue sous le nom de méthode de Métropolis.

II.2 Méthode de Métropolis [23]

Pour calculer (II.25) par exemple nous considérons une suite d'états (s_1, \dots, s_n) du système à N particules et dans laquelle deux états diffèrent par au moins la position d'une particule. La méthode de Métropolis consiste à ne plus choisir les états uniformément mais au contraire à les enchaîner par un processus de Markov de telle sorte que chaque état k , pour lequel l'énergie totale est U_k , apparaisse avec une probabilité :

$$\Pi_k = \frac{\exp(-\beta U_k)}{\sum_{p=1}^n \exp(-\beta U_p)} \quad (\text{II.27})$$

où n est le nombre d'états que nous avons considéré. Dans la limite où n tend vers l'infini, l'expression (II.27) tend alors vers la densité de probabilité habituelle pour un ensemble continu d'états et (II.25) sera la limite pour n tendant vers l'infini de la quantité :

$$J = \sum_{k=1}^n \frac{U_k}{n} \quad (\text{II.28})$$

La méthode de Métropolis consiste à choisir un type particulier de chaîne de Markov. Il convient de noter que la chaîne de Markov que l'on introduit est un pur intermédiaire de calcul et si on associe souvent un temps à l'indice k qui caractérise un état, il s'agit d'une liaison purement formelle que l'on est amené à faire parce que les chaînes de Markov sont souvent utilisées sous l'aspect d'un processus temporel. En aucune façon la méthode de Monte-Carlo n'est liée à un processus de dynamique microscopique. Dans la méthode de Métropolis on prendra une chaîne d'ordre 1 c'est-à-dire que si X_τ est l'état

pris par le système à l'instant τ alors la distribution de X_τ est indépendante de tous les états précédents sauf de l'état immédiatement antérieur $X_{\tau-1}$ ou de façon plus formelle la probabilité conditionnelle s'écrira :

$$P(X_\tau = S_k \mid X_{\tau-1} = S_{k1}, X_{\tau-2} = S_{k2}, \dots, X_{\tau-n} = S_{kn}) = P(X_\tau = S_k \mid X_{\tau-1} = S_{k-1}) \quad (\text{II.29})$$

Par ailleurs on prendra un processus homogène, c'est-à-dire tel que les probabilités de transitions d'un état s vers un état k définies par :

$$p_{sk} = p(S_s \rightarrow S_k) = P(X_\tau = S_k \mid X_{\tau-1} = S_s) \quad (\text{II.30})$$

sont indépendantes du temps. A l'instant τ la probabilité de l'état k est déterminée par la probabilité conditionnelle p_{sk} . Les transitions peuvent avoir lieu en une ou plusieurs étapes et la probabilité de passage en m étapes est donnée par :

$$p_{sk}^{(m)} = \sum_{l=1}^n p_{sl}^{(m-1)} p_{lk} \quad (\text{II.31})$$

Avec le type de chaîne de Markov utilisé dans la méthode de Métropolis (chaînes, en particulier, irréductibles), on peut démontrer [22] que :

$$\lim_{m \rightarrow \infty} p_{sk}^{(m)} = \pi_k \quad (\text{II.32})$$

et que :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{n} \sum_{\tau=1}^n f(X_\tau) - \sum_k \pi_k f(S_k) \right]^2 \sim O(1/n) \quad (\text{II.33})$$

L'équation (II.32) assure l'ergodicité du système, c'est-à-dire que si l'on attend suffisamment longtemps, la probabilité pour que le système passe de

l'état s à l'état k devient égale à la probabilité a priori d'observer l'état k . La relation (II.33) montre que la moyenne arithmétique de $f(X_\tau)$, calculée avec cette méthode, converge en moyenne quadratique vers la moyenne statistique que l'on cherche à calculer. Les états X_τ intervenant dans le calcul du premier terme de (II.33) n'étant pas indépendants constituent une généralisation de la loi des grands nombres [22] qui nous a servi dans la méthode de Monte-Carlo élémentaire.

Le calcul d'une moyenne statistique par la méthode de Métropolis revient alors à choisir les probabilités p_{sk} pour que l'on ait quel que soit l'état s :

$$\sum_{s=1}^n p_{sk} \frac{\exp(-\beta U_s)}{\sum_{t=1}^n \exp(-\beta U_t)} = \frac{\exp(-\beta U_k)}{\sum_{t=1}^n \exp(-\beta U_t)} \quad (\text{II.34})$$

Pour obtenir les p_{sk} on considère une chaîne de Markov arbitraire, symétrique c'est-à-dire qu'on utilise une matrice stochastique intermédiaire P^* , symétrique dont les éléments notés p_{sk}^* sont les probabilités de transition des états de la chaîne. Les p_{sk}^* satisfont :

$$\begin{cases} p_{sk}^* \geq 0 & \sum_{k=1}^n p_{sk}^* = 1 \\ p_{sk}^* = p_{ks}^* \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

On définit maintenant un ensemble de quantités p_{sk} en termes des p_{sk}^* et des rapports connus Π_s / Π_k de la façon suivante :

$$p_{sk} = \begin{cases} p_{sk}^* \Pi_k / \Pi_s & \text{si } \Pi_k / \Pi_s < 1 \\ p_{sk}^* & \text{si } \Pi_k / \Pi_s \geq 1 \end{cases} \quad \text{pour } s \neq k$$

$$p_{ss} = p_{ss}^* + \sum_{k=1}^n p_{sk}^* (1 - \Pi_k / \Pi_s) \quad \text{pour } s = k \quad (\text{II.36})$$

où Σ' désigne la somme prise sur toutes les valeurs de k telles que $\Pi_k / \Pi_s < 1$. On démontre alors que les p_{sk} sont les éléments d'une matrice stochastique.

L'algorithme du calcul est alors le suivant : on utilise P^* pour choisir un état S_s , la probabilité de transition correspondante est p_{sk}^* . Ayant choisi l'état S_s de cette façon on calcule le rapport Π_k / Π_s . Deux cas peuvent alors se présenter : ou bien le rapport est supérieur ou égal à 1, ou bien il est plus petit que 1 :

a) Si $\Pi_k \geq \Pi_s$, on considère que le nouvel élément de la chaîne est l'état S_k et on continue.

b) Si au contraire $\Pi_k < \Pi_s$, deux possibilités sont offertes : ou bien on passe effectivement à S_k avec la probabilité Π_k / Π_s , ou bien on accepte l'état S_s avec la probabilité restante $(1 - \Pi_k / \Pi_s)$. Ce procédé donne les probabilités de transitions définies par (II.36). Le point remarquable dans cette méthode est que l'on n'a jamais besoin d'évaluer le dénominateur de Π_k dans l'expression (II.27), il suffit de connaître les rapports Π_k / Π_s .

Dans la pratique, pour fabriquer la chaîne de configurations satisfaisant les conditions (II.36) on procède de la façon suivante. Désignons par S la configuration existant au temps t . On sélectionne alors au hasard mais uniformément une des N particules; soit r cette particule. En utilisant à nouveau les nombres aléatoires on attribue à cette particule r une nouvelle position, différente de celle qu'elle occupait dans la configuration S et repérée par un vecteur dont les composantes sont aléatoires et distribuées uniformément dans l'intervalle $(-\delta, \delta)$. Appelons k la configuration finale qui ne diffère de la configuration S que par la position de la particule notée r . On calcule alors les énergies potentielles U_s et U_k et on les compare. Deux possibilités se présentent :

a) Si $U_k < U_s$ on prend pour configuration au temps $t + 1$ la configuration k .

b) Dans le cas contraire, on calcule l'exponentielle $\exp(-\beta \Delta U)$ où $\Delta U = U_k - U_s$ et on la compare à un autre nombre aléatoire de distribution uniforme sur $(0,1)$. Ou bien l'exponentielle est plus petite que le nombre aléatoire et la configuration au temps $t + 1$ est S ; ou bien l'exponentielle

est plus grande et la configuration sera k . Ensuite le processus recommence.

Ainsi l'ensemble des états pris par le système n'est pas construit pas à pas à partir d'une matrice P^* donnée a priori, mais il est fabriqué par la succession de ces états à mesure qu'ils sont engendrés et acceptés. Ceci revient à engendrer la matrice P^* , définie précédemment, dont le mécanisme de construction n'avait pas été spécifié et qui sert de point de départ aux calculs.

Nous venons de voir la méthode de calcul d'une moyenne du type (II.25). En ce qui concerne la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$, elle peut s'exprimer par une expression similaire à (II.25) :

$$g_{ij}(r) = \frac{\int \delta(r_i - r_j - r) \exp(-\beta U) d\Gamma}{\int \exp(-\beta U) d\Gamma} \quad (\text{II.37})$$

Pour calculer $g_{ij}(r)$ on procède en général à un calcul plus directement en relation avec sa définition. La fonction de distribution radiale est déterminée sous forme d'histogramme en faisant une moyenne sur quelques milliers de configurations. L'histogramme représente le nombre d'ions compris entre deux sphères de rayon $r_0 + n\Delta$ et $r_0 + (n+1)\Delta$. L'épaisseur Δ représente la finesse avec laquelle on cherche à définir $g_{ij}(r)$; r_0 est une distance minimale dépendant des rayons ioniques.

Le problème est à présent de calculer l'énergie potentielle totale d'une configuration du système. Celle-ci est donnée par l'expression (II.26). Pour des systèmes ioniques la présence simultanée de forces coulombiennes à longue distance et de forces répulsives à courte distance rend difficile l'évaluation de (II.26). La difficulté a pour origine la somme coulombienne qui converge lentement devant la somme des termes représentant les interactions à courte distance. Plusieurs méthodes ont été proposées pour tenter de surmonter cette difficulté et leur description fait l'objet du paragraphe suivant.

II.3 Méthodes de calcul de l'énergie potentielle totale d'une configuration

D'une façon générale les calculs s'effectuent sur un nombre fini de particules. Dans ces conditions pour éviter des effets de bord, on est conduit à créer autour du système considéré un milieu extérieur. Celui-ci est généralement construit à l'aide de conditions aux limites périodiques.

Toutes les méthodes que nous allons brièvement rappeler s'appuient sur l'introduction de conditions aux limites périodiques. Ainsi, certaines méthodes destinées initialement au calcul du potentiel électrostatique résultant dans les réseaux cristallins ont été appliquées au calcul de l'énergie coulombienne dans l'état condensé [24]. La maille cristalline est alors remplacée par la cellule de base et le système tout entier est constitué par la juxtaposition régulière et indéfinie dans l'espace de cellules identiques. Celles-ci sont des cubes d'arête L . Par ailleurs, il existe également d'autres méthodes permettant de calculer non seulement la contribution coulombienne mais encore la contribution des interactions à courte distance. Ce sont à ces dernières que nous allons nous intéresser en premier lieu.

Dans tout un ensemble de travaux on a cherché à calculer l'énergie totale U donnée par (II.26) en excluant de la sommation toutes les interactions au-delà d'une certaine distance. Ainsi, par exemple, on a limité ces interactions à une sphère de rayon $L/2$ et centrée sur chaque ion (méthode dite de coupure) ou bien on n'a retenu que les interactions dans la cellule de base et celles de cette cellule avec ses 27 premières voisines : c'est la méthode de l'image-étendue. Une autre méthode consiste à considérer l'interaction de l'ion i avec les ions j dont les positions sont $\vec{r}_j + \vec{v}L$, où \vec{v} est un vecteur dont les composantes sont des nombres entiers (dans la cellule de base $\vec{v} = (0,0,0)$) et à ne retenir que les interactions pour lesquelles la distance $r_{ij,\vec{v}} = \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j + L\vec{v} \right|$ est minimale : c'est la méthode de l'image-minimum [25].

L'emploi de toutes ces méthodes de coupure ne permet pas d'obtenir une convergence rapide des sommes coulombiennes. Pour tenter d'accélérer la convergence des séries en $1/r$ on a utilisé un artifice de calcul : la méthode d'Ewald [26].

Dans celle-ci on considère un ion i du système et on se propose de calculer le potentiel ψ_i auquel est soumis cet ion dans le champ de tous

les autres ions du système. Dans ce but, on introduit des distributions de charges qui s'annulent mutuellement de sorte que la distribution de charges ponctuelles des ions reste inchangée. On écrit alors que le potentiel Ψ_i est la somme de deux potentiels distincts Ψ_1 et Ψ_2 soit :

$$\Psi_i = \Psi_1 + \Psi_2 \quad (\text{II.39})$$

avec $\Psi_1 = \Psi_\alpha - \Psi_0$ où Ψ_α est le potentiel d'une distribution gaussienne de charges, normalisée, les charges étant de même signe que les charges réelles et Ψ_0 est le potentiel d'une distribution gaussienne unique au point de référence où est situé l'ion i ; le potentiel Ψ_2 associé à Ψ_1 est celui d'une distribution de charges ponctuelles à laquelle est superposée une distribution gaussienne identique à la précédente mais de signe opposé. Avec une distribution de densité :

$$\rho(r) = e_\alpha (\eta/\pi)^{3/2} \exp(-\eta r^2) \quad (\text{II.40})$$

où le coefficient devant l'exponentielle est normalisé pour que la charge totale associée à l'ion α soit bien égale à e_α , les potentiels Ψ_1 et Ψ_2 s'écrivent :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\pi L} \sum_{\vec{n}} \sum_{\alpha \neq i} e_\alpha \frac{\exp(-\eta |\vec{n}|^2 / \eta L^2)}{|\vec{n}|^2} \cos 2\pi \frac{\vec{n} \cdot \vec{r}}{L} - 2e_i (\eta/\pi)^{1/2} \quad (\text{II.41})$$

$$\Psi_2 = \sum_{l=1} e_l \frac{1}{r_l} \operatorname{erfc}(r_l \eta^{1/2}) \quad \text{avec} \quad \operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_x^\infty \exp(-s^2) ds \quad (\text{II.42})$$

Dans ces conditions l'énergie coulombienne de l'ion i est donnée en électrostatique par :

$$\Phi_i = e_i \Psi_i$$

et l'énergie coulombienne totale du système des N ions s'écrit :

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N e_i \phi_i$$

on peut encore écrire l'expression (II.42) sous la forme suivante :

$$\Phi = \Phi_a + \Phi_b \quad (\text{II.43})$$

où Φ_a et Φ_b ont pour expression :

$$\Phi_a = \frac{1}{2\pi L} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e_i e_j \sum_{\vec{n}} \frac{\exp(-\pi^2 |\vec{n}|^2 / \eta L^2)}{|\vec{n}|^2} \cos 2\pi \frac{\vec{n} \cdot \vec{r}_{ij}}{L} \quad (\text{II.44})$$

$$\Phi_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e_i e_j \sum_{\vec{n}} \frac{\text{erfc}(r_{ij\vec{n}} \eta^{1/2})}{r_{ij\vec{n}}} - (\eta/\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^N e_i^2 \quad (\text{II.45})$$

où r_{ij} est la distance entre les ions i et j dans la cellule de côté L centrée sur r_i ; \vec{n} est un vecteur dont les composantes sont des nombres entiers ; $r_{ij\vec{n}} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i + L\vec{n}|$; dans Φ_a , $\vec{n} = (0,0,0)$ est exclus ; dans Φ_b le terme $j = i$ est omis quand $\vec{n} = (0,0,0)$.

La distribution gaussienne introduite est un pur artifice de calcul, elle disparaît quand on effectue la somme des distributions de charges séparées qui donnent naissance à Ψ_1 et Ψ_2 . Le paramètre η qui détermine la largeur à mi-hauteur de la gaussienne est arbitraire. Cependant, comme dans le calcul direct de U (II.26), l'énergie potentielle totale Φ se présente sous la forme d'une série infinie et en pratique cette série devra être tronquée. L'intérêt de la méthode d'Ewald est de lier la tronquature au paramètre η . On essaie de déterminer η de telle sorte que les séries de (II.44) et (II.45) convergent rapidement. A priori ce choix peut paraître

difficile parce que la grandeur du paramètre η a des effets opposés sur la convergence de ϕ_a et ϕ_b . Mais les deux séries n'ont pas la même importance : en effet ϕ_b représente 99 % de l'énergie totale [27] [28]. En partant de ces considérations on choisit par exemple [28] η de manière à ce que la tronquature ne perturbe que la quatrième décimale de ϕ_a ce qui conduit, pour un système de 216 particules, à choisir η tel que $\eta^{1/2} = 5,714 / L$.

Les différentes méthodes que nous venons d'envisager ont été appliquées à des systèmes coulombiens. En général, les calculs sont effectués dans un système d'unités réduites dans lequel on définit une unité de longueur a et un paramètre sans dimension θ par :

$$a = \left(\frac{6V}{4 \pi N} \right)^{1/3} \quad (\text{II.46})$$

$$\theta = \frac{kT a \epsilon}{e_i e_j} \quad (\text{II.47})$$

Dans le cas des plasmas, par exemple, Brush et coll. [27] ont utilisé la méthode d'Ewald et celle de l'image-minimum. Leurs résultats sont exprimés à l'aide d'un paramètre Γ_B que l'on peut relier à θ par $\Gamma_B = \theta / \epsilon$. Ils trouvent que pour $\Gamma_B < 10$ les deux méthodes donnent les mêmes fonctions de distribution radiales. Par contre pour $\Gamma_B > 10$, la méthode de l'image-minimum produit un pic dans $g_{ij}(r)$ et les auteurs [27] supposent que cet effet provient de l'emploi de cette méthode.

Pour les solutions électrolytiques étudiées par Card et Valteau [25], le paramètre introduit est $\Gamma_C = 1 / \theta$ il n'excède jamais 1,2 ce qui correspond à une concentration de 2 moles/litre et compte tenu des résultats précédents, ces auteurs choisissent des méthodes de coupure. Trois de ces méthodes sont comparées. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I et ils montrent que la méthode la plus efficace est celle de l'image-étendue à 27 cubes voisins du cube central.

Méthode de calcul	- U / NkT	Nombre de configurations
Image-minimum	0,569 ± 0,0026	50.000
Image-étendue (27)	0,570 ± 0,0033	24.000
Coupure	0,923 ± 0,0035	50.000

Tableau I - (d'après [25])

Dans des études de sels fondus [28] [29] les calculs sont effectués avec la méthode d'Ewald. Cependant, une tentative a été faite d'utiliser la méthode d'Evjen qui inclut dans la sommation uniquement les termes pour lesquels deux ions i et j , séparés par une distance r , sont situés à l'intérieur d'un nombre entier, p^3 , de cellules unitaires. Les auteurs montrent dans ce cas que le système est instable.

Dans l'étude des solutions électrolytiques 1:1 le paramètre θ varie de 1 à 50 ce qui correspond à des concentrations allant respectivement de 1,089 mole/litre à $0,87 \cdot 10^{-5}$ mole/litre, [28] et [29] utilisent les mêmes méthodes et ils les comparent : la méthode d'Ewald augmente de 30 % le temps de calcul par rapport à la méthode d'Evjen.

Nous venons de voir que l'utilisation de la méthode de Monte-Carlo pose un premier problème qui est celui du calcul de l'énergie potentielle totale d'une configuration du système à N particules. Dans ce calcul, des approximations sont nécessairement introduites et nous allons voir maintenant que la mise en oeuvre d'un calcul pose d'autres problèmes.

II.4 Mise en oeuvre de la méthode de Métropolis

Un certain nombre de difficultés sont inhérentes aux possibilités des ordinateurs. Tout d'abord, le haut coût en temps de calcul limite sérieusement le nombre de particules que l'on peut considérer. En général, ce nombre ne dépasse pas quelques centaines (les valeurs les plus couramment utilisées sont $N = 32, 64, 216$). Par ailleurs, il est évident que le choix de la cellule est fonction du système étudié, en particulier on devra vérifier que pour un ion situé au centre de la cellule la portée de ses interactions est en grande partie contenue à l'intérieur de cette cellule. On peut tester cette condition en utilisant, à une concentration donnée, diverses valeurs du nombre N de particules. Card et Valleeu [25] par exemple ont calculé l'énergie potentielle totale pour des systèmes de $N = 16, 32, 64$ et 200 particules. Ces résultats présentent une dépendance notable avec N . Ils ont supposé une loi d'extrapolation parabolique pour l'énergie U en fonction de $1/N$. En négligeant la valeur $N = 16$ jugée trop faible par ces auteurs, ils ont, dans une publication ultérieure, choisi une loi de variation linéaire. Un travail tout à fait similaire a été effectué dans [30]. D'autre part, on ne peut considérer pour un système qu'un nombre fini d'états. Les calculs portent généralement sur quelques centaines de milliers de configurations. Dans ces conditions on peut se demander si le système est ergodique. Pour remédier à cet état de choses on néglige en général les premiers milliers de configurations (5.000 pour [25] et 10.000 pour [27]), ou encore on utilise plusieurs états différents qui peuvent être soit une configuration engendrée de façon aléatoire [25], soit un état cristallin [28] [29] [31]. Par ailleurs, toute méthode de Monte-Carlo repose sur l'emploi de nombres aléatoires. Ceux-ci sont en fait des nombres pseudo-aléatoires produits par l'ordinateur. Ils sont établis selon des algorithmes bien spécifiés et pour s'assurer qu'ils sont bien aléatoires on les soumet à une série de tests [32] à [36].

Enfin se pose le problème de l'estimation de la variance des résultats. En effet, par la méthode de Monte-Carlo, on obtient en principe une estimation non biaisée [22] de l'intégrale que l'on veut calculer par exemple l'équation (II.25). En pratique, le calcul est entâché d'erreurs pouvant fausser systématiquement le résultat [24]. Ainsi, l'utilisation d'un nombre fini d'états peut rendre le résultat final dépendant de l'état initial choisi.

Nous avons vu que pour remédier à cet inconvénient on a l'habitude de ne pas tenir compte des premières configurations. De plus des erreurs systématiques peuvent aussi provenir de l'emploi de nombres pseudo-aléatoires, d'un nombre fini de particules, de conditions aux limites périodiques etc... Enfin le résultat d'un calcul de Monte-Carlo est un nombre aléatoire, c'est-à-dire une grandeur pourvue d'une loi de distribution. Pour apprécier le résultat obtenu on cherche à estimer la variance de cette variable [24]. On considère M séquences de p réalisations chacune. Pour ces Mp "instants" la valeur moyenne est :

$$\bar{f} = \frac{1}{Mp} \sum_{\tau=1}^{Mp} f(x_{\tau}) = \frac{1}{M} \sum_{\sigma=1}^M f_{\sigma} \quad (\text{II.48})$$

où f_{σ} est la valeur moyenne de f sur une séquence et donnée par :

$$f_{\sigma} = \frac{1}{p} \sum_{\tau=(\sigma-1)p+1}^{\sigma p} f(x_{\tau}) \quad (\text{II.49})$$

Si p est suffisamment grand, un théorème dû à Doob [24] montre que f_{σ} est une variable aléatoire normalement distribuée, de moyenne statistique $\langle f \rangle$ et de variance v/p . Si de plus le système peut être supposé ergodique sur chaque séquence alors les différents f_{σ} sont indépendants et \bar{f} est une variable aléatoire gaussienne d'espérance mathématique $\langle f \rangle$ et de variance v/Mp , car c'est la somme de M variables aléatoires gaussiennes de variance v/p . Avec les méthodes habituelles de la statistique on peut alors estimer la variance v à l'aide de la relation :

$$\frac{v_1}{n} = \frac{1}{M-1} \sum_{\sigma=1}^M (f_{\sigma} - \bar{f})^2 \quad (\text{II.50})$$

Card et Valleau [25] ont étudié les corrélations entre les séquences. Ils ont montré que pour une cellule contenant N ions, les corrélations initiales

subsistent sur des séquences de $2N$ configurations. Ces résultats les conduisent à prendre des séquences de quatre à cinq mille configurations pour estimer la variance du résultat.

III - TESTS DE CONTRÔLE DES CALCULS

La méthode des équations intégrales et la méthode de Monte-Carlo se distinguent sur plusieurs points. Nous avons résumé les principales différences dans le tableau II. Ces méthodes introduisent toutes les deux des approximations bien qu'à des niveaux très différents et les calculs effectués sont également très différents. Avant de comparer les résultats obtenus par ces deux types de méthodes, il est nécessaire d'abord de s'assurer de la cohérence des calculs.

Les tests qui ont été utilisés pour juger de la self consistence des calculs sont de nature très différente. On a par exemple étudié l'influence de la distance de coupure dans le calcul des transformées de Fourier [5], ou l'influence de l'arête de la cellule de base c'est-à-dire du nombre d'ions dans cette cellule [25] [30]. On peut aussi s'imposer de retrouver des cas particuliers ; Rasaiah et Friedman [5] par exemple ont vérifié que l'annulation de la charge des ions dans leurs équations conduit pour $g_{ij}(r)$ à une fonction identique à celle d'un système de sphères dures, ce qui n'est pas sur le plan pratique un résultat trivial. Enfin on peut également s'imposer de vérifier des lois théoriques comme celles des moments d'ordre zéro et d'ordre deux (équations (I.12) et (I.13) respectivement). En ce qui concerne la condition de second moment, elle est assez difficile à vérifier et dépend fortement de la distance L à laquelle on coupe la transformée de Fourier (voir équ. II.18). Au-delà de L on peut prolonger $g_{ij}(r)$ par la théorie de Debye-Hückel [5] ou par l'unité [37]. Rasaiah, Card et Valleau [37] ont montré que si l'on utilise la grandeur Δ_2 définie par :

$$\Delta_2 = 1 + \frac{1}{6} \frac{\kappa^2}{e_i} \sum_{j=1}^{\sigma} c_j e_j G_{ij}$$

	MONTE-CARLO	EQUATIONS INTEGRALES
Approximation au niveau de la mise en équation pour $u_{ij}(r)$ donné	aucune	sommation limitée de diagrammes
Erreurs introduites dans la mise en oeuvre	peuvent être importantes [25] [29]	négligeables d'après [5]
Grandeur calculée directement	toute grandeur thermodynamique ainsi que $g_{ij}(r)$	$g_{ij}(r)$
Domaine d'application théorique	indépendant de la concentration, de la charge des ions et de la constante diélectrique	solutions pas trop concentrées dans des solvants de forte permittivité
Domaine de validité estimé d'après les résultats	- quelques moles/litre de sel dans l'eau [25] [28] - applicables aux sels fondus [29] [39]	environ 2 moles/litre de sel dans l'eau [40]

Tableau II

pour tester la condition de second moment, Δ_2 est très fortement tributaire du choix de L. Quelques résultats sont regroupés dans le tableau III.

A côté de ces tests il en existe d'autres qui reposent sur la possibilité pour une grandeur physique de s'exprimer à partir de deux équations différentes. C'est le cas par exemple du coefficient d'activité moyen γ_{\pm} dans les solutions ioniques. On a en effet [5] :

$$\frac{d (\ln \gamma_{\pm})}{dc} = E (G_{ij}) \quad (\text{II.51})$$

où E est une fonction des différentes grandeurs G_{ij} définies par :

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} h_{ij}(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{II.52})$$

L'intégration de l'équation (II.51) par rapport à la concentration c doit fournir $\ln \gamma_{\pm}$. Pour réaliser cette intégration Rasaiah et Friedman [5] possédaient les valeurs de G_{ij} pour 14 concentrations différentes. Par ailleurs, $\ln \gamma_{\pm}$ est relié au coefficient osmotique ϕ par la relation de Gibbs-Duheim :

$$d [c (1 - \phi)] + c d [\ln \gamma_{\pm}] = 0 \quad (\text{II.53})$$

Le calcul de ϕ est effectué à partir de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ pour les mêmes 14 concentrations et à partir de l'équation (I.5), et l'intégration de la relation (II.51) conduit à une seconde détermination du coefficient d'activité γ_{\pm} .

Enfin en utilisant un certain nombre de relations fonctionnelles, Rasaiah et Friedman [5] ont montré que l'on peut trouver une infinité d'autres tests de self consistence des calculs.

$C_{m/1}$	L_{A}	Δ_2
0,1	73	3,72
	146	0,067
0,5	32,5	- 0,431
	65	0,040
1	23	- 3,63
	46	0,138
1,5	18,8	3,06
	37,6	0,261
2	16,25	3,17
	32,5	0,367

Δ_2 théorique = 0

Tableau III

CHAPITRE III

RESULTATS

Pour étudier les propriétés à l'équilibre d'un ensemble d'ions on peut faire varier plusieurs paramètres macroscopiques tels que la température, la concentration en sel ou la permittivité diélectrique du solvant. En ce qui concerne l'électrolyte on peut le choisir symétrique (1:1, 2:2, 3:3) ou non symétrique (1:2, 1:3, ...), et on peut pour chacun d'eux choisir des ions de taille relativement variable. A côté de ces paramètres qui peuvent être imposés par l'expérimentateur, nous avons vu que l'information essentielle qui va déterminer les propriétés à l'équilibre sera contenue dans le potentiel interionique. Les méthodes de calcul que nous avons considérées au chapitre II vont nous permettre de confronter aux données expérimentales les modèles de potentiel présentés au chapitre I. Pour la méthode de Monte-Carlo cette confrontation est relativement directe (voir tableau II), par contre pour toutes les autres méthodes on teste à la fois le potentiel interionique et les approximations physiques introduites lors de la mise en équation. De ce fait, parmi tous les résultats, ceux obtenus par la méthode de Monte-Carlo sont amenés à servir de référence.

Pour comparer les résultats obtenus par ces différentes approches, on peut soit comparer des fonctions de distribution radiales soit comparer des grandeurs thermodynamiques. Il nous semble que la discussion au niveau de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ est plus fondamentale car deux fonctions $g_{ij}(r)$ différentes peuvent conduire pour certaines propriétés à des résultats voisins. Nous essayerons donc pour comparer les différents résultats de nous placer autant que faire se peut au niveau de $g_{ij}(r)$.

Nous considérerons ici d'abord le travail de Carley [14] qui a essayé de montrer l'influence du rayon des ions sur $g_{ij}(r)$. Puis nous comparerons les résultats sur $g_{ij}(r)$ obtenus pour la solution la plus étudiée dans la

littérature c'est-à-dire un électrolyte 1:1 dont les paramètres sont $T = 25^\circ \text{C}$, $\epsilon \sim 78$ et $a = 4,2 \text{ \AA}$. Nous examinerons ensuite le domaine d'application de ces différentes approches. Enfin, dans une deuxième partie, nous présenterons les difficultés que nous avons rencontrées pour étendre la méthode de Monte-Carlo à un cas particulièrement difficile, celui des solutions électrolytiques relativement concentrées dans des solvants de faible permittivité.

I - RESULTATS DE LA LITTÉRATURE

I.1 Influence du rayon de l'ion sur $g_{ij}(r)$

Carley [14] a étudié un électrolyte 1:1 obéissant au modèle primitif restreint à l'aide des équations HNC et de Percus-Yevick obtenues dans le cas des liquides moléculaires. Le principal intérêt de ce travail est de montrer que lorsque la taille de l'ion croît, la fonction de distribution radiale s'éloigne de celle de Debye-Hückel donnée par l'expression (I.7) pour tendre vers celle des sphères dures. Ainsi pour une solution aqueuse de concentration 0,136 mole/litre et pour un diamètre ionique $a = 5,8 \text{ \AA}$, l'allure de $g_{ij}(r)$ est bien décrite par l'expression (I.6), alors que pour $a = 11,6 \text{ \AA}$ les fonctions g_{++} ou g_{--} au coeur sont toutes deux plus grandes que l'unité ; quant à g_{+-} sa valeur est en ce point également supérieure à celle prévue par (I.7) (voir figure 2). Carley conclut que si les ions sont suffisamment gros alors le comportement de la fonction $g_{ij}(r)$ au voisinage du coeur est déterminé de façon prépondérante par le caractère sphères dures. Ainsi l'intérêt du travail de Carley est de mieux tenir compte des forces à courte distance que dans la théorie de Debye-Hückel.

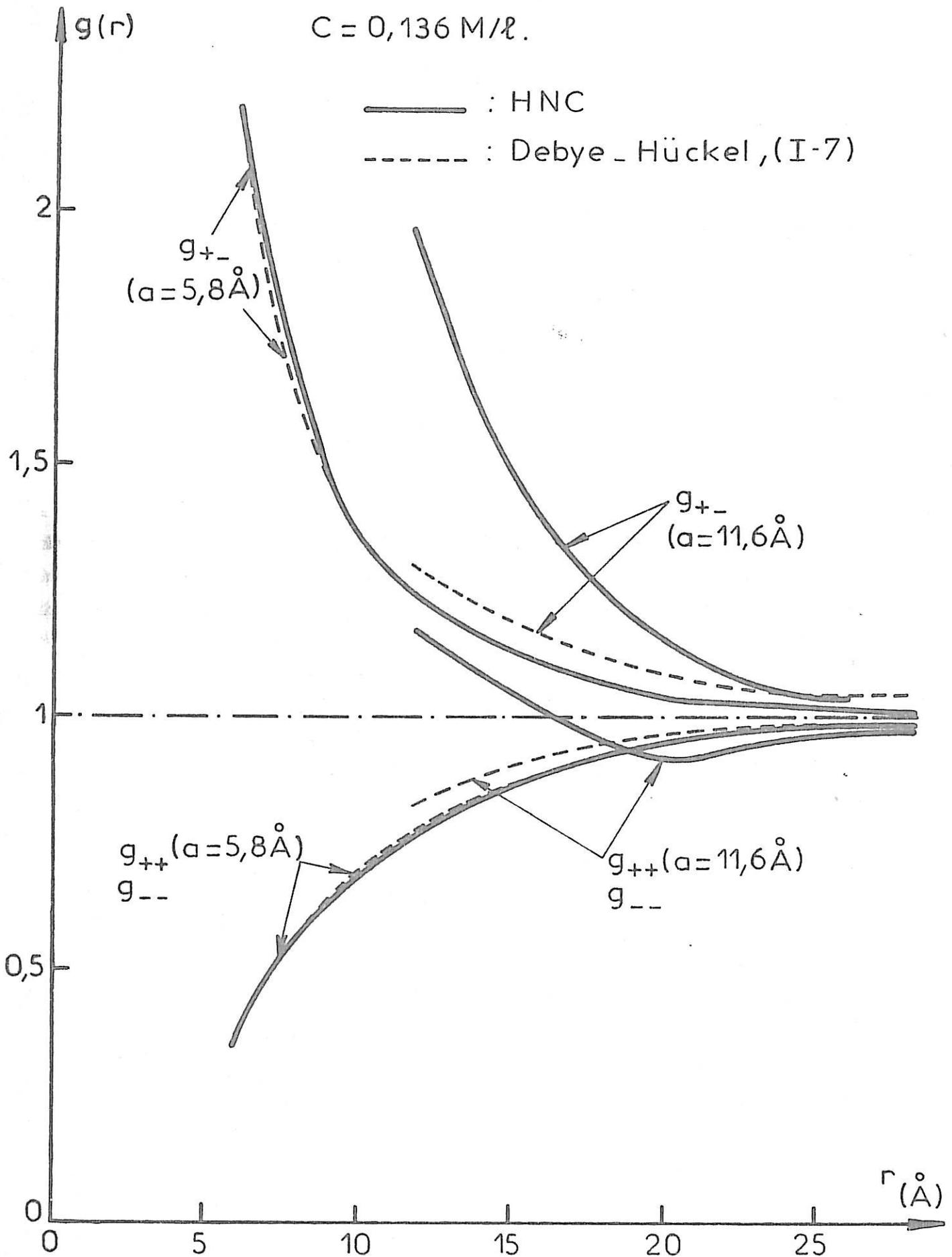
Friedman et Rasaiah [5] ont étudié des solutions de composition très voisine en utilisant la forme due à Allnatt des équations HNC et de Percus-Yevick. Une comparaison est effectuée dans le tableau IV au niveau du coefficient osmotique ϕ (éq. I.5) car nous ne possédons aucun élément de comparaison directe au niveau de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$.

FIGURE 2

$g(r)$, d'après [14].

électrolyte 1:1, dans l'eau, à 25°C.

$C = 0,136 \text{ M/l.}$



C m/l	a Å	Φ HNC		Φ PY	
		Carley	Friedman et Rasaiah	Carley	Friedman et Rasaiah
0,261	4,6	0,976	0,974	0,965	0,972
0,806	4,6	1,12	1,14	1,13	1,12

Tableau IV

Ce tableau montre que, bien que les calculs effectués par [5] et [14] soient très différents, les résultats eux sont très voisins. Si ceci était théoriquement prévisible pour les résultats obtenus par les équations HNC et analogue HNC puisque dans ce cas les approximations physiques sont les mêmes, il n'en est pas ainsi pour ceux obtenus à l'aide des équations de Percus-Yevick et analogue de Percus-Yevick car elles ne sont pas théoriquement équivalentes.

I.2 Influence de la concentration sur $g_{ij}(r)$

La plupart des méthodes décrites au chapitre II ont été appliquées à un électrolyte 1:1 en solution aqueuse à T = 25° C et le modèle de potentiel est le modèle primitif restreint. Il convient de noter ici que pour des raisons de symétrie dans le cadre de ce modèle, il y a seulement deux fonctions de distribution radiales distinctes que nous désignerons dans la suite de ce travail par :

$$g_L(r) = g_{++}(r) = g_{--}(r) \quad (\text{III.1})$$

$$g_U(r) = g_{+-}(r) = g_{-+}(r) \quad (\text{III.2})$$

I.2.1 Analogie HNC et analogie de Percus-Yevick

Dans leurs travaux, Rasaiah et Friedman [5] ont obtenu des résultats avec une valeur du paramètre ionique $a = 4,6 \text{ \AA}$ et pour des concentrations en électrolyte de plusieurs moles/litre. Rasaiah [38] a étudié plus particulièrement la répartition de la densité de charges autour d'un ion pour différentes valeurs de la charge ionique et de la concentration. Dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel cette densité de charges est donnée par [38] :

$$\rho_i(r) = - e_i \frac{\kappa^2}{4 \pi} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \quad (\text{III.3})$$

où κ^2 est défini par la relation (I.8). Lorsque κa est petit les résultats obtenus par l'approximation HNC sont qualitativement décrits par l'expression (III.3). La divergence augmente entre les deux approches lorsque la concentration et la charge de l'ion augmentent. Par ailleurs, l'approximation HNC permet de retrouver les oscillations de la densité de charges prévues par Stillinger et Lovett [7] à partir de la condition de second moment (I.5). Ce résultat est attendu puisque l'équation HNC fait partie de la classe des équations intégrales qui vérifient cette condition [13]. Ces résultats (fig.3) montrent que les oscillations ont réellement leur origine dans le potentiel coulombien et non dans un effet stérique car nous sommes dans le cadre du modèle primitif restreint et tous les ions ont la même dimension.

I.2.2 Modèle MSM [20] [21]

Le modèle MSM donne une expression analytique simple pour la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ au coeur et pour le coefficient osmotique ϕ . Ces deux quantités ne sont d'ailleurs pas indépendantes car dans le cadre du modèle primitif restreint l'expression (I.5) donnant le coefficient osmotique devient :

$$\phi - 1 = \frac{\beta U}{3N} + \frac{\pi N a^3}{3V} [g_L(r=a) + g_U(r=a)] \quad (\text{III.4})$$

FIGURE 3

Oscillations de la densité de charge $\rho_i(r)$ autour d'un ion i (d'après [38]).

$a = 4,2 \text{ \AA}$ $\epsilon = 78,358$

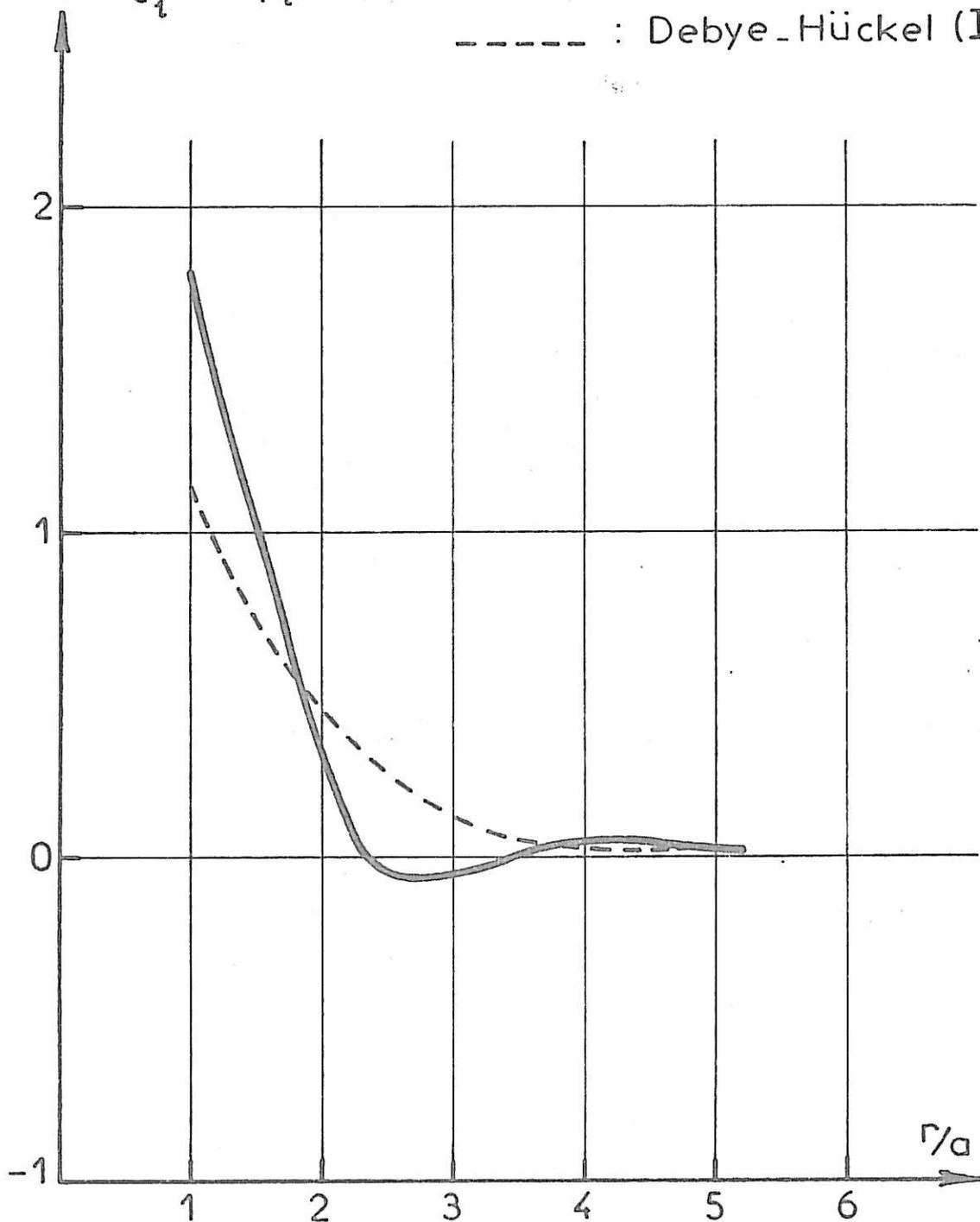
$T = 25^\circ\text{C}$ $C = 4 \text{ M/l}$

électrolyte 1:1

$$S_i^* = \frac{4\pi a}{e_i} r^2 \rho_i(r)$$

———— : HNC

----- : Debye-Hückel (III - 4)



où les fonctions g_L et g_U sont données respectivement par (III.1) et (III.2). On appelle généralement CONTACT le deuxième terme du coefficient osmotique dans sa forme (III.4). La particularité du modèle MSM, ainsi que nous l'avons vu au chapitre II, est de conduire dans certains cas à une valeur négative de $g_{ij}(r)$ pour r voisin de a . Une autre particularité de ce même modèle est de conduire à un terme de CONTACT qui est le même que celui observé dans le système de référence. Les solutions étudiées avec ce modèle correspondent à $a = 4,25 \text{ \AA}$, $\epsilon = 78,5$ et $T = 25^\circ \text{ C}$; la concentration varie de 0,01 à 1 mole/litre.

I.2.3 Modèle W.C.A. [17]

A l'aide de l'approximation exponentielle donnée par la formule (II.24), la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ a été étudiée pour des solutions dans la gamme de concentrations 0,01 à 2 moles/litre avec un diamètre ionique $a = 4,25 \text{ \AA}$. L'optimisation du développement en cluster conduit à prolonger le potentiel d'interaction à l'intérieur du coeur par l'expression (II.23) du potentiel par paires, et l'état de référence correspondant à un système de sphères dures est construit à l'aide de l'approximation de Percus-Yevick.

I.2.4 Méthode de Monte-Carlo

Dans le tableau V de la page suivante, nous avons résumé les conditions pratiques dans lesquelles les calculs ont été effectués par [25], [28] et [30]. Ces calculs portent sur un électrolyte 1:1 en solution aqueuse dans les conditions précisées plus haut.

	[25]	[28]	[30]
Nombre d'ions dans la cellule de base	16 ; 32 ; 64 ; 200	216	32 ; 48 ; 64 ; 128
Méthode de calcul de l'énergie potentielle totale	Image-étendue	Ewald	Image-minimum
Nombre de configurations différentes	50.000 à 100.000	60.000	faible d'après [25]
Etat de départ	aléatoire	cubique ou liquide	
Nombre de configurations négligées au départ	5.000		
Séquence pour le calcul de la variance	4.000 à 5.000 configurations	8.000 configurations	
Concentration maximum en m/l dans l'eau	2	2	5
Déplacement maximum autorisé	demi-arête de la cellule de base	demi-arête de la cellule de base	

Tableau V - Monte-Carlo

I.2.5 Comparaison des résultats théoriques obtenus avec le modèle primitif

Pour comparer les différents résultats, nous pouvons d'abord considérer les valeurs de la fonction de distribution radiale au coeur c'est-à-dire pour $r = a$. Le tableau VI résume ces différents résultats.

C m/ℓ	g_{+-} (MO) [25]	g_{+-} (MSM) [21]	g_{+-} (EXP) [19]	g_{++} (MO) [25]	g_{++} (MSM) [21]	g_{++} (EXP) [19]
0,00911	$5,22 \pm 0,40$	2,49	4,43	$0,270 \pm 0,068$	- 0,486	0,226
0,1038	$3,25 \pm 0,07$	2,20	3,32	$0,319 \pm 0,012$	- 0,175	0,309
0,425	$2,62 \pm 0,04$	1,99	2,68	$0,418 \pm 0,018$	0,118	0,413
1,000	$2,23 \pm 0,05$	1,90	2,45	$0,505 \pm 0,27$	0,358	0,522
1,968	$2,38 \pm 0,07$	1,93	2,45	$0,706 \pm 0,028$	0,631	0,669

Tableau VI - Comparaison des g_{ij} au contact, $r = a = 4,25 \text{ \AA}$
Electrolyte 1:1 dans l'eau à $T = 25^\circ \text{ C}$

Ce tableau montre que le modèle MSM [21] est qualitativement incorrect à faible concentration [19].

Pour comparer les valeurs de g_{ij} au contact, on utilise souvent la combinaison de g_{+-} et g_{++} apparaissant dans le terme appelé CONTACT et qui a été défini à partir de (III.4) :

$$\text{CONTACT} = \frac{\pi N a^3}{3V} [g_L(r = a) + g_U(r = a)] \quad (\text{III.5})$$

dans lequel nous avons utilisé les notations (III.1) et (III.2)

Dans le tableau VII nous avons résumé un certain nombre de résultats. Ceux-ci montrent d'abord que la version ionique de l'équation HNC conduit, à toutes concentrations, à des valeurs très proches de celles obtenues par la méthode de Monte-Carlo [25]. Une autre comparaison directe de ces deux approches a été effectuée dans [39]. Dans ce travail où $a = 4 \text{ \AA}$, $\epsilon = 80$ et $T = 25^\circ \text{ C}$, on compare les résultats de [5] issus de l'équation HNC et ceux obtenus par [30] à l'aide de la méthode de Monte-Carlo. L'accord est jugé satisfaisant par [39].

En ce qui concerne les résultats de Woodcock [28] il est difficile de les comparer à ceux figurant dans le tableau VII sans de délicates interpolations sur le paramètre ionique a et sur la concentration c . Le seul élément de comparaison directe est constitué par une solution à $c = 1,08$ mole/litre avec $a \approx 4 \text{ \AA}$. Dans ce cas les résultats de [28] conduisent à une valeur de $2,72 \pm 0,02$ pour le terme CONTACT. Ce résultat est donc voisin de celui obtenu par [25]. A d'autres concentrations [28] estime que ses résultats se trouvent en bon accord avec ceux obtenus à l'aide de l'équation HNC par Carley [14] dont nous avons vu dans le tableau IV qu'ils sont en bon accord avec ceux de [5]. Il semble donc que, pour la grandeur CONTACT, les résultats obtenus par l'équation HNC et ceux obtenus par la méthode de Monte-Carlo soient en accord.

Pour ce qui est des résultats issus de la forme ionique de l'équation de Percus-Yevick [5], nous voyons dans le tableau VII qu'ils s'écartent de ceux obtenus par la méthode de Monte-Carlo [25] lorsque la concentration croît. Ceci tend à confirmer les premières conclusions de [5] ; l'équation HNC serait plus adaptée que l'équation de Percus-Yevick pour décrire les solutions électrolytiques.

Les prévisions de la théorie W.C.A. à travers EXP peuvent être considérées comme meilleures à toutes concentrations que ceux provenant du modèle MSM. Etant donné le bon accord avec les résultats de Monte-Carlo et le peu de moyens à utiliser pour la mettre en oeuvre, la théorie W.C.A. semble très intéressante.

$C_{m/1}$	Monte-Carlo [25]	HNC [5]	PY [5]	MSM [21]	EXP [19]
0,00911	$0,0044 \pm 0,0007$	0,0041	0,0041	0,0017	0,0037
0,1038	$0,0359 \pm 0,0011$	0,0357	0,0351	0,0203	0,0363
0,425	$0,1217 \pm 0,0045$	0,1228	0,1194	0,0867	0,1237
1,000	$0,2777 \pm 0,0045$	0,2741	0,2595	0,2191	0,2972
1,968	$0,5625 \pm 0,0088$	0,5668	0,5240	0,4878	0,5590

Tableau VII - Comparaison des termes CONTACT pour $r = a = 4,25 \text{ \AA}$
Electrolyte 1:1 dans l'eau à $T = 25^\circ \text{ C}$

Si l'on essaye à présent de comparer les différentes approches de $g_{ij}(r)$ en tout point r , on observe d'abord que la forme non linéarisée de la théorie de Debye-Hückel (éq. I.9) peut conduire à des résultats corrects jusqu'à des concentrations relativement élevées. Nous avons déjà vu sur la figure 2 que, pour $c = 0,136$ mole/litre et $a = 5,8 \text{ \AA}$, les fonctions $g_{ij}(r)$ données par (I.9) sont très voisines de celles obtenues par l'équation HNC. Cette même figure nous montre que cet accord dépend fortement du diamètre commun des ions a . Pour $a = 4,25 \text{ \AA}$, Card et Valteau [25] ont conclu que l'expression (I.9) de $g_{ij}(r)$ décrit bien les résultats de Monte-Carlo jusqu'à une concentration de $0,425$ mole/litre (voir figure 4). C'est là un résultat relativement imprévisible a priori si on se rappelle que la théorie de Debye-Hückel sous la forme (I.7) ne peut décrire des solutions aqueuses au-delà de quelques centièmes de mole/litre.

Sur la figure 4 nous avons également comparé les résultats de [25], de [19] et ceux que l'on peut calculer à partir de l'expression (I.9) pour une solution aqueuse dans les conditions habituelles et pour une concentration en sel d'environ deux moles/litre. Ainsi le bon accord que nous avons observé entre les résultats de Monte-Carlo et ceux de l'approximation EXP au niveau de $r = a$ demeure pour tout r .

Sur la figure 5, nous avons confronté les résultats de Monte-Carlo obtenus par [25] à ceux obtenus par [28] pour deux solutions très voisines correspondant à $a = 4,25 \text{ \AA}$ et $c = 1$ mole/litre.

Enfin sur le tableau VIII, nous avons porté un certain nombre de déterminations du coefficient osmotique ϕ (I.5) en fonction de la concentration. Pour comparer plus directement ces résultats il est intéressant d'extraire de ϕ la partie coulombienne, c'est-à-dire en définitive la partie de ϕ où interviennent les approximations. Il a été proposé dans la littérature [39] d'utiliser comme élément de comparaison la quantité :

$$\Delta \phi = \frac{\phi_B - \phi_A}{\phi_B - \phi_A} \quad (\text{III.6})$$

FIGURE 4

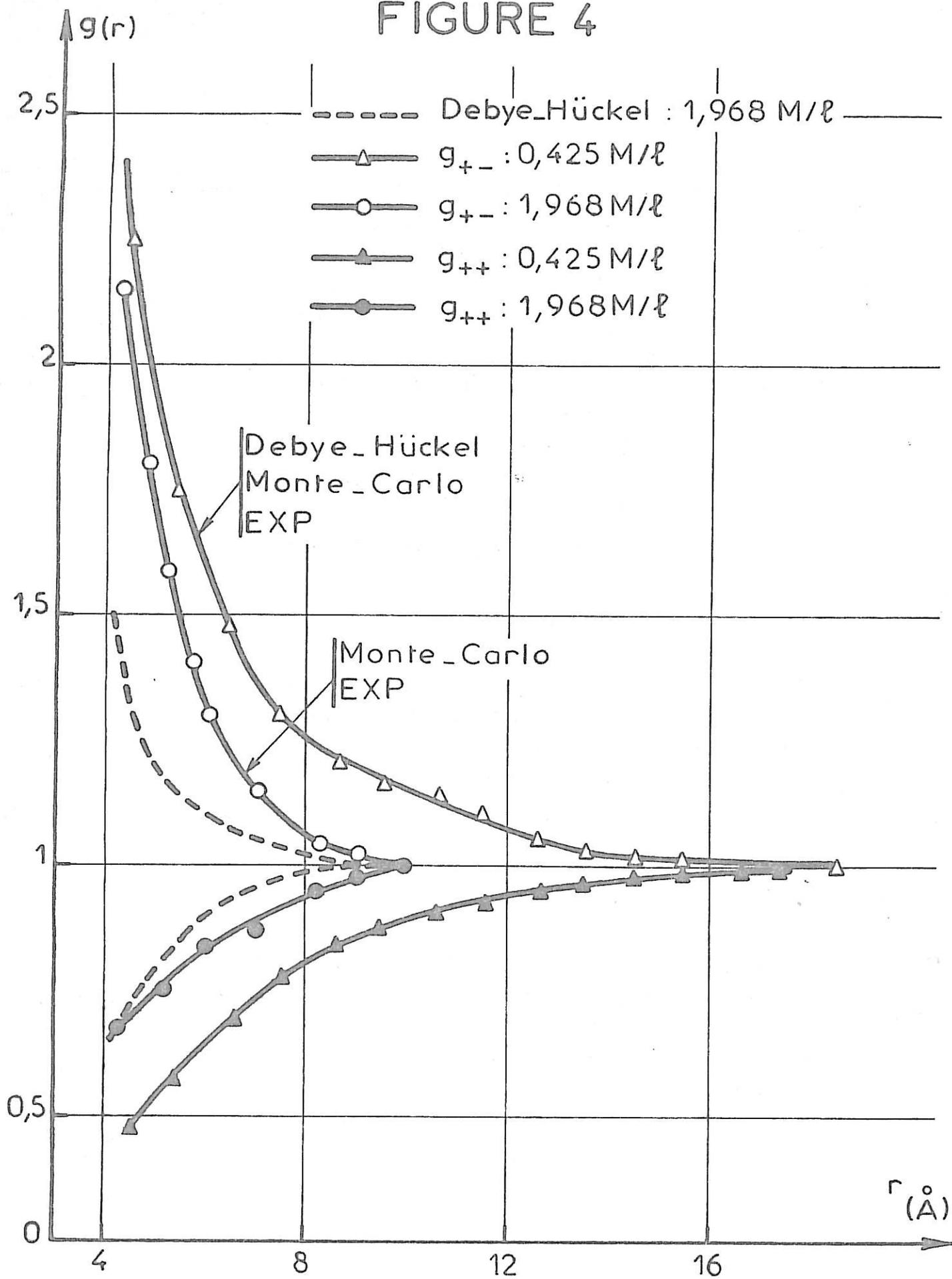
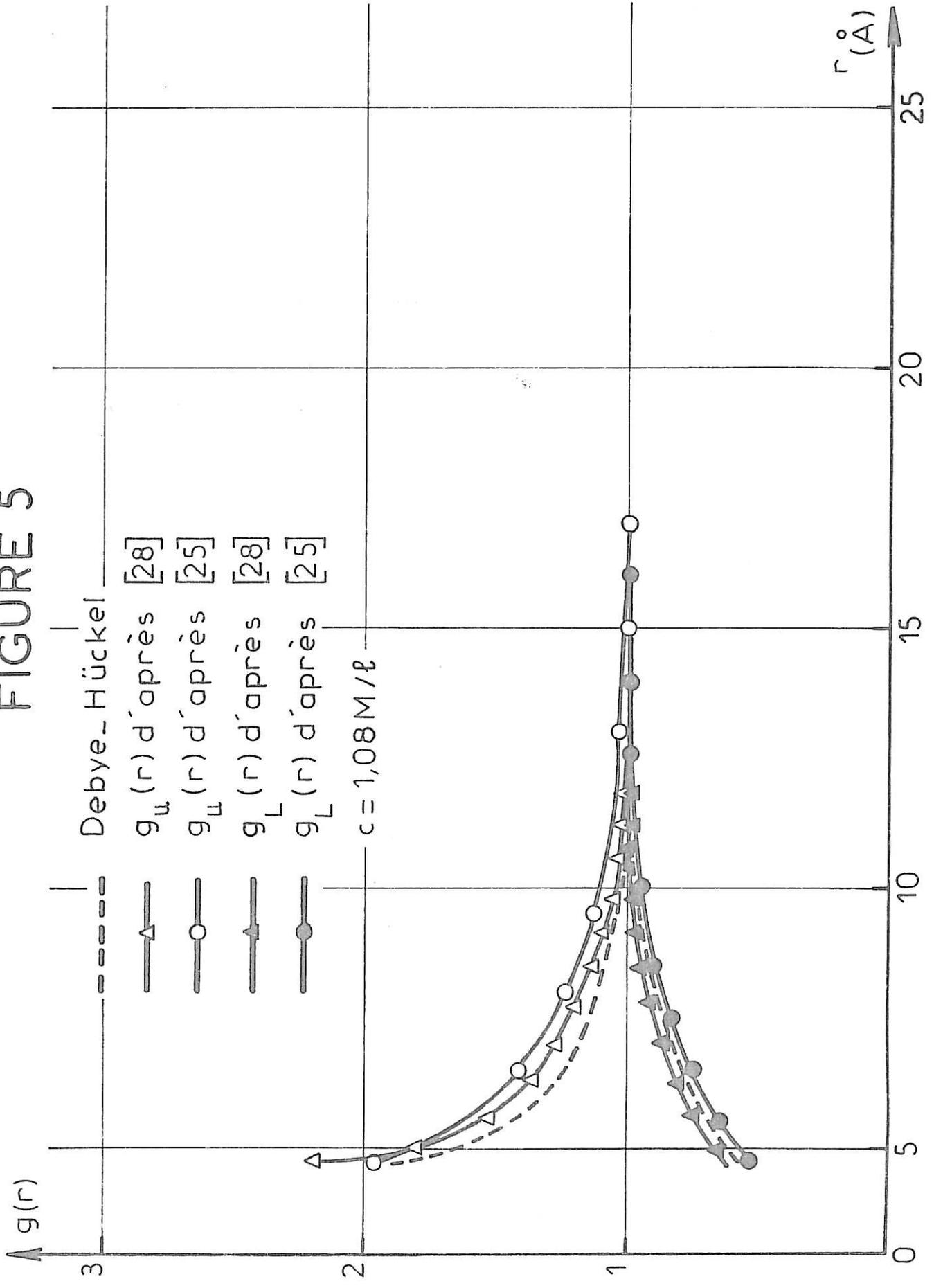


FIGURE 5



C m/l	Monte-Carlo [25]	HNC [5]	PY [5]	MSM [21]	MEX [17]	ϕ_0 [39]
0,00911	0,9701 \pm 0,0008	0,9703	0,9705	0,9687	0,9707	1
0,10376	0,9445 \pm 0,0012	0,9453	0,9452	0,9312	0,9452	1,02
0,425	0,9774 \pm 0,0046	0,9796	0,9765	0,9446	0,9787	1,075
1,0001	1,094 \pm 0,005	1,0926	1,0789	1,039	1,091	1,18
1,9676	1,346 \pm 0,009	1,3514	1,3114	1,2757	1,342	1,36

Tableau VIII - Coefficient osmotique ϕ (d'après [37])
 $a = 4,25 \text{ \AA}$; $\epsilon = 78,5$; $T = 25^\circ \text{ C}$

Dans (III.6) ϕ_A et ϕ_B sont deux valeurs de ϕ obtenues par deux approches différentes A et B ; ϕ_0 désigne le coefficient osmotique du système non chargé correspondant. Sur la figure 6 nous avons représenté $\Delta\phi$ pour A correspondant au développement MEX, B étant la méthode de Monte-Carlo, les équations HNC et de Percus-Yevick ou le modèle MSM. Les valeurs de ϕ_0 sont extraites de [39] et sont données dans le tableau VIII.

Nous voyons ici aussi apparaître le bon accord entre les résultats obtenus par la méthode de Monte-Carlo et ceux issus de la forme ionique de l'équation HNC. Mais nous voyons également que les résultats fournis par le développement MEX sont très voisins des deux précédents. Par contre le modèle MSM ne reste que qualitativement satisfaisant. Quant à l'équation de Percus-Yevick utilisée sous la forme donnée par Allnatt il se confirme ici qu'elle est moins "bonne" que l'équation HNC.

L'ensemble des résultats que nous venons de discuter, aussi bien en ce qui concerne le terme CONTACT que la fonction $g_{ij}(r)$ ou le coefficient osmotique ϕ , montre qu'aujourd'hui nous possédons plusieurs méthodes convergentes pour étudier le modèle primitif des solutions électrolytiques. Il est donc possible à présent de comparer le modèle primitif aux données expérimentales.

I.2.6 Comparaison du modèle primitif à l'expérience. Modèle raffiné

Le modèle primitif ne contient qu'un seul type de paramètre ajustable : le diamètre des différents ions composant la solution. Rasaiah [40] a cherché à comparer le modèle primitif à l'expérience à travers l'équation HNC en s'imposant les diamètres σ_{ij} de sorte que, jusqu'à 0,05 mole/litre, les valeurs du coefficient osmotique calculées soient identiques à celles prévues par la théorie de Debye-Hückel. Avec ce procédé Rasaiah constate que, pour les solutions plus concentrées, le coefficient osmotique ϕ déterminé par l'équation HNC peut être beaucoup plus grand (10 % environ) que celui provenant de l'expérience. Ces résultats, compte tenu des conclusions du paragraphe (I.2.5), permettent d'attribuer ces écarts à des déficiences du modèle primitif.

FIGURE 6

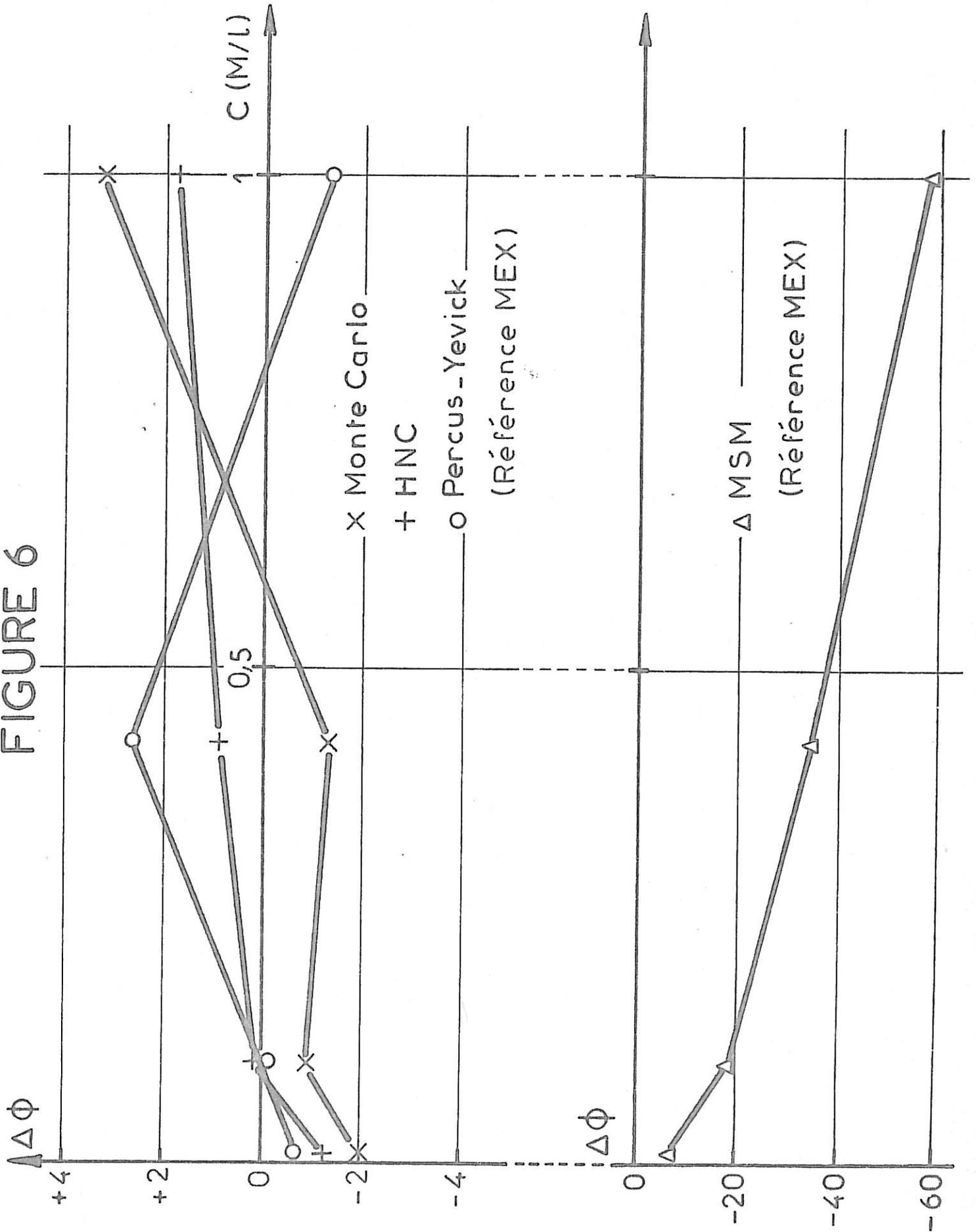


FIGURE 7

Fonction de distribution radiale calculée.

Electrolyte 1:1 , $C = 1M/l$.

I : modèle primitif.

II : modèle raffiné.

d'après [2]

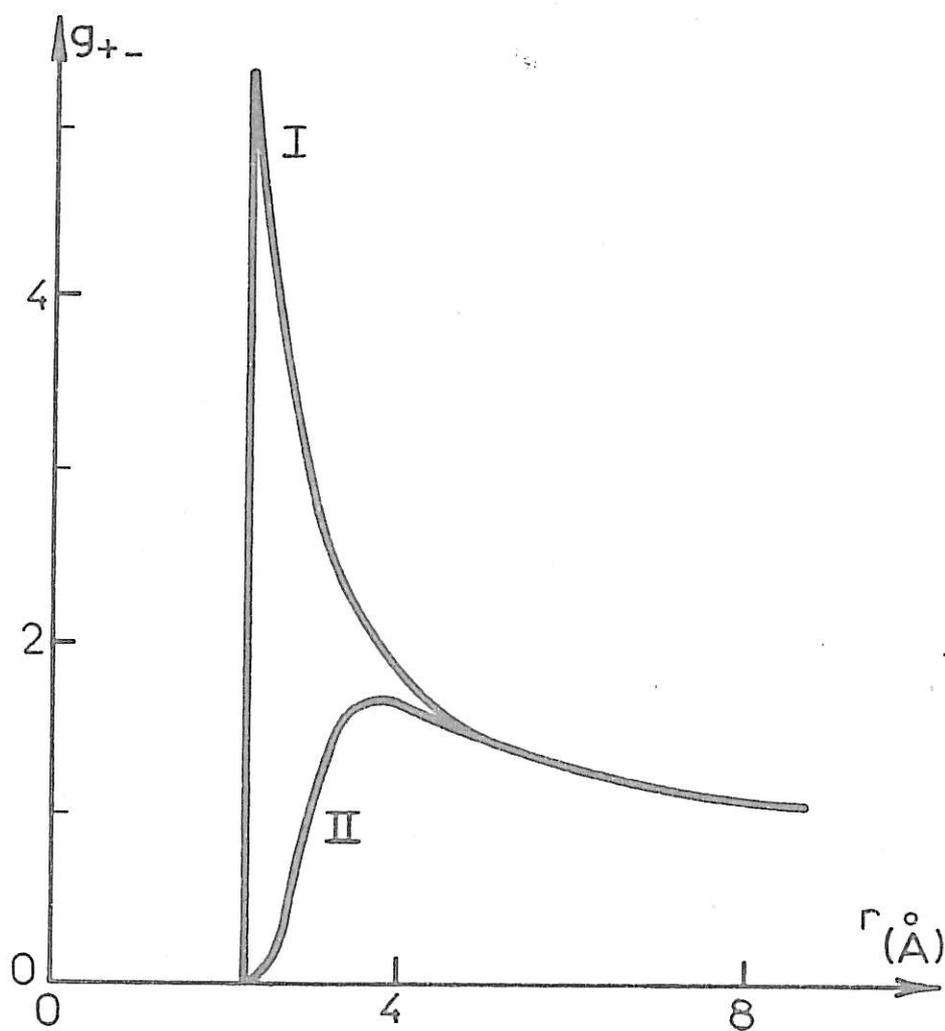
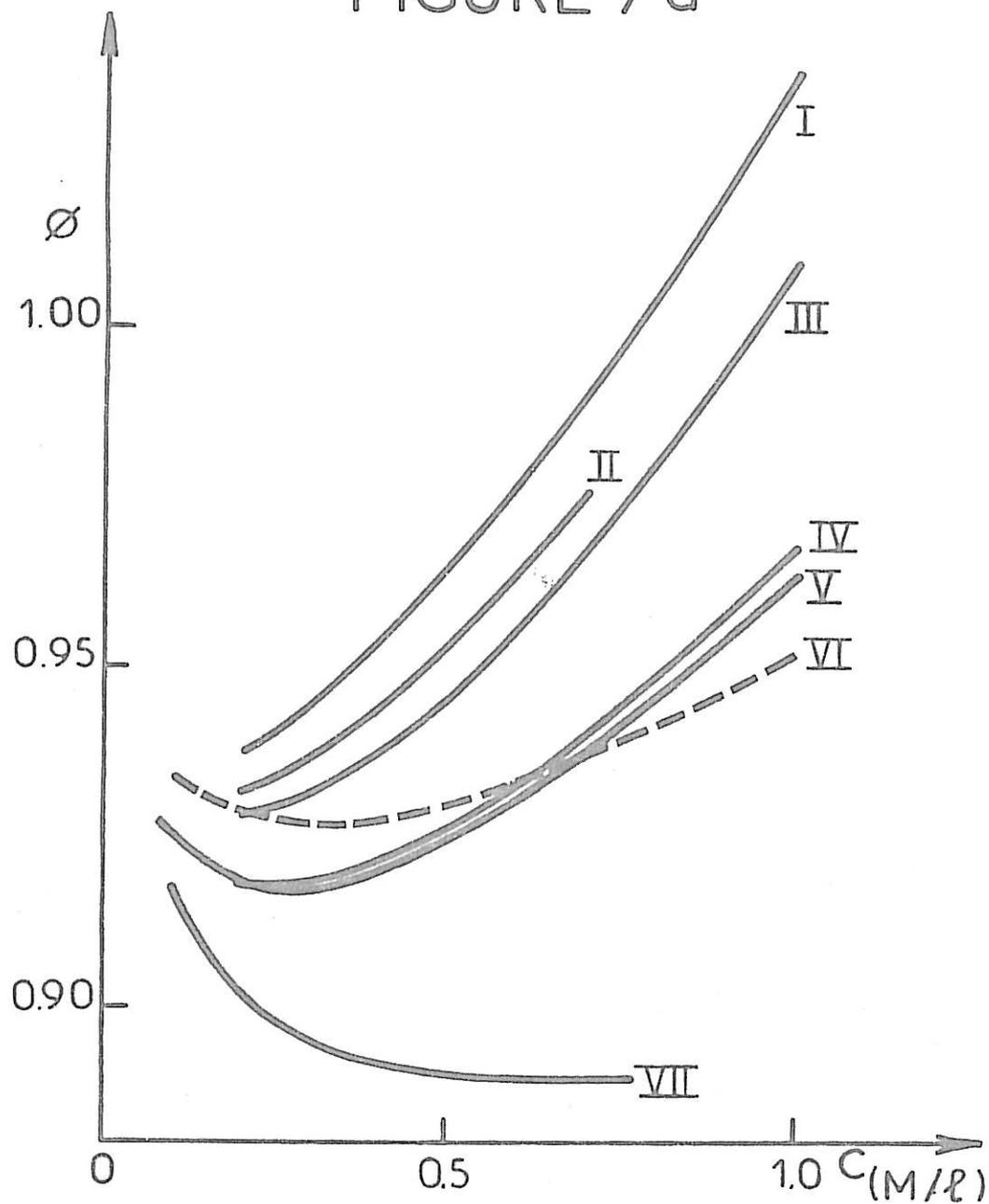


FIGURE 7 a



Modèles de coefficients osmotiques comparés à l'expérience pour des solutions aqueuses de NaCl [2].

I Tous les $A_{ij} = 0$.

II Tous les $A_{ij} = 0$ et $CAV = 0$.

III $A_{+-} = -20$.

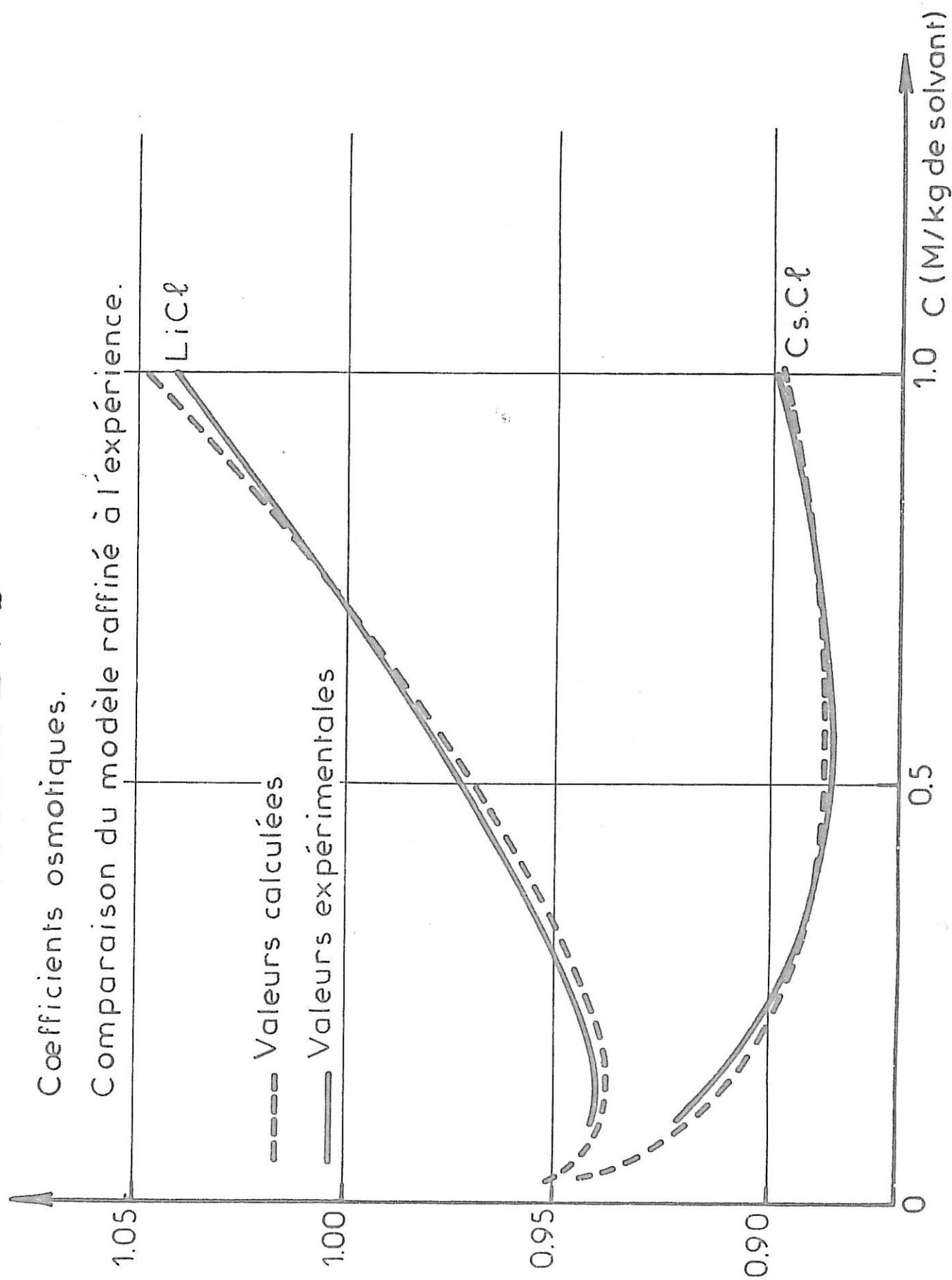
IV $A_{+-} = -50$.

V $A_{++} = -50$; $A_{+-} = -47$; $A_{--} = 0$.

VI Courbe expérimentale.

VII Modèle primitif.

FIGURE 7 b



Le modèle raffiné que nous avons décrit dans le chapitre I a été comparé à l'expérience à travers la forme ionique de l'équation HNC. L'existence d'un potentiel de coeur mou change la forme de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$. Celle-ci (figure 7) présente alors un pic comme on l'observe pour la plupart des liquides [4]. Quant au coefficient osmotique Φ il peut être décrit par l'équation HNC après ajustement des différents paramètres A_{ij} sur d'autres grandeurs thermodynamiques [2] (voir Fig. 7a et 7b).

I.2.7 Limites des méthodes décrites [2]

Les principaux résultats que nous avons rapportés ici ont trait aux électrolytes 1:1 dans l'eau. Il existe actuellement peu de résultats sur les électrolytes non symétriques ou de valence supérieure à l'unité. Seul, à notre connaissance, Rasaiah a abordé ces problèmes [38]. Sur la base des tests de self consistence [6], il a été montré que la précision sur le coefficient osmotique Φ diminue avec l'augmentation de la charge ionique, toutefois l'équation HNC décrirait correctement le modèle primitif jusqu'à une concentration de deux moles/litre pour des électrolytes 2:1 ou 3:1.

En ce qui concerne l'influence de la permittivité diélectrique du solvant, seul le travail de Woodcock [28] nous permet d'aborder la question. Pour des solutions dans des solvants de faible permittivité [28] observe la formation de "paires d'ions". Cet effet se caractérise d'une part par des fluctuations importantes dans l'énergie calculée, cette grandeur étant alors moins bien connue, et d'autre part par la valeur de la quantité $g_L + \tilde{\epsilon}_U$ prise au coeur et qui devient plus grande que 10. Il est intéressant de noter que de tels effets ne sont pas signalés dans le cas extrême des sels fondus [29] [31].

Le problème des paires d'ions étant au centre de beaucoup de débats sur la théorie des électrolytes, il nous a semblé intéressant de le discuter dans la suite de ce travail à la lumière des résultats de [28]. La question que l'on peut en effet être amené à se poser étant la suivante : l'origine de ces paires d'ions est-elle physique ou au contraire provient-elle d'une déficience du calcul ?

II - PROBLEMES CONCERNANT LES SOLUTIONS CONCENTREES DANS LES SOLVANTS DE FAIBLE PERMITTIVITE

Nous avons vu au chapitre II qu'un problème essentiel dans la mise en oeuvre de la méthode de Métropolis est l'estimation de l'énergie potentielle totale U d'une configuration. Pour essayer d'analyser le problème des paires d'ions au niveau même du principe de la méthode, nous avons choisi un système suffisamment simple pour que l'énergie potentielle U puisse être calculée rigoureusement. De plus, nous avons simplifié le problème à l'extrême de façon à pouvoir l'aborder simultanément par des méthodes plus classiques de l'analyse numérique.

II.1 Mise en équation du problème

Nous avons considéré un solvant de permittivité $\epsilon = 7$ à $T = 25^\circ \text{C}$ et dans lequel nous avons plongé un électrolyte 1:1 formé de deux ions de même diamètre $a = 4 \text{ \AA}$. On peut considérer que ces données simulent grossièrement une solution de perchlorate de lithium (LiClO_4) dans le tétrahydrofuranne (THF), sur laquelle un certain nombre d'études ont été effectuées au laboratoire [8] [41] [42].

Nous supposons que le solvant emplit tout l'espace et nous nous proposons d'étudier le comportement de deux ions (un anion et un cation) astreints à rester dans un volume V fixe dans l'espace et, que pour des commodités de calcul, nous prendrons sphérique. Nous supposons de plus que l'anion occupe le centre de la sphère. Dans ce cas particulier, la fonction de distribution radiale définie en (II.3) se réduit à :

$$g_{ij}(r) = \frac{\exp\left\{-\beta [u_{ij}(r) + e_i e_j / \epsilon r]\right\}}{\int_V \exp\left\{-\beta [u_{ij}(r) + e_i e_j / \epsilon r] d\vec{r}\right\}} \quad r < R$$

(III.7)

$$= 0 \quad r > R$$

où R est le rayon de la sphère. Pour potentiel à courte distance $u_{ij}^*(r)$ nous utiliserons celui des sphères dures.

A l'aide de l'expression (III.7) de $\epsilon_{ij}(r)$, nous nous proposons de calculer dans le volume V deux grandeurs. D'une part, une grandeur spatiale ρ^2 qui mesure le second moment de la fonction de distribution radiale $\epsilon_{ij}(r)$ et qui est définie par :

$$\rho^2 = \int r^2 \epsilon_{ij}(r) d\vec{r} \quad (\text{III.8})$$

Afin de nous comparer aux données expérimentales, nous introduirons la permittivité $\Delta\epsilon$ intervenant dans le modèle de transport de charges (éq. I.15) et qui s'écrit ici :

$$\Delta\epsilon = \frac{4\pi}{3kTV} \langle M^2 \rangle = \frac{4\pi e^2}{3kT} c \rho^2 \quad (\text{III.9})$$

D'autre part, nous calculerons le rapport entre l'énergie potentielle et l'énergie d'agitation thermique kT soit :

$$U = q \int \frac{1}{r} \epsilon_{ij}(r) d\vec{r} \quad (\text{III.10})$$

où q est la distance de Bjerrum définie par (I.16) ; ici $q = 80 \text{ \AA}$.

Les grandeurs ρ^2 , $\Delta\epsilon$ et U s'expriment à l'aide d'intégrales de la forme :

$$I_n = \int_{\alpha}^{\beta} r^n \exp(q/r) dr \quad (\text{III.11})$$

pour lesquelles il existe la relation de récurrence suivante :

$$I_n = \frac{1}{n+1} \left[\beta^{n+1} \exp(q/\beta) - \alpha^{n+1} \exp(q/\alpha) + q I_{n-1} \right] \quad (\text{III.12})$$

Les grandeurs que nous calculons s'écrivent alors en fonction de I_2 :

$$\rho^2 = \frac{I_4}{I_2} = \frac{q^2}{20} \left\{ 1 + \frac{4}{q I_2} \left[\beta^4 \left(\frac{1}{4} + \frac{\beta}{q} \right) \exp(q/\beta) - \alpha^4 \left(\frac{1}{4} + \frac{\alpha}{q} \right) \exp(q/\alpha) \right] \right\} \quad (\text{III.13})$$

$$U = -q \frac{I_1}{I_2} = -3 + \frac{\beta^3 \exp(q/\beta) - \alpha^3 \exp(q/\alpha)}{I_2} \quad (\text{III.14})$$

Dans le cas où $R < q/2$, l'intégrale I_2 peut être calculée à l'aide de la fonction $Q(R)$ tabulée par Bjerrum pour déterminer la constante d'association [43]. On a en effet :

$$I_2 = q^3 \left[Q\left(\frac{e^2}{\epsilon kT \alpha}\right) - Q\left(\frac{e^2}{\epsilon kT \beta}\right) \right] \quad (\text{III.15})$$

Nous verrons cependant dans la suite de ce travail que les phénomènes que nous voulons étudier ont lieu principalement dans une zone où cette fonction n'est pas tabulée.

Si, dans les expressions (III.8) et (III.10), la charge des ions tend vers zéro on a à l'ordre le plus bas en q :

$$\rho_o^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad (\text{III.16})$$

$$U_o = \frac{3}{2} \frac{q}{R} \quad (\text{III.17})$$

où ρ_o^2 et U_o représentent les valeurs de ρ^2 et U que l'on aurait si les ions étaient sans corrélation.

Nous allons calculer ρ^2 , $\Delta\epsilon$ et U d'une part à l'aide d'une méthode classique de l'analyse, la méthode de Gauss, et d'autre part à l'aide de la méthode de Métropolis telle qu'elle est habituellement utilisée.

II.2 Calcul direct par la méthode de Gauss

La méthode de Gauss permet d'écrire toute intégrale définie sous la forme [44] :

$$I = \int_{\alpha}^{\beta} f(x) dx = \frac{\beta - \alpha}{2} \sum_{i=1}^n H_i f(x_i) + \theta \quad (\text{III.18})$$

Dans cette expression les valeurs de H_i et x_i sont données indépendamment de f et ne dépendent que de n . Quant à θ c'est une fonction de la dérivée $(n+1)$ ième de la fonction f dans l'intervalle (α, β) . En général, on utilise la forme approchée de (III.18) en prenant $\theta = 0$.

Au lieu de calculer les intégrales I_n sous la forme (III.11), il est plus commode d'utiliser le changement de variable :

$$x = \frac{q}{\ln [\xi \exp(q/\alpha) + (1 - \xi) \exp(q/\beta)]} \quad \xi \in (0,1) \quad (\text{III.19})$$

Les intégrales I_n s'écrivent alors :

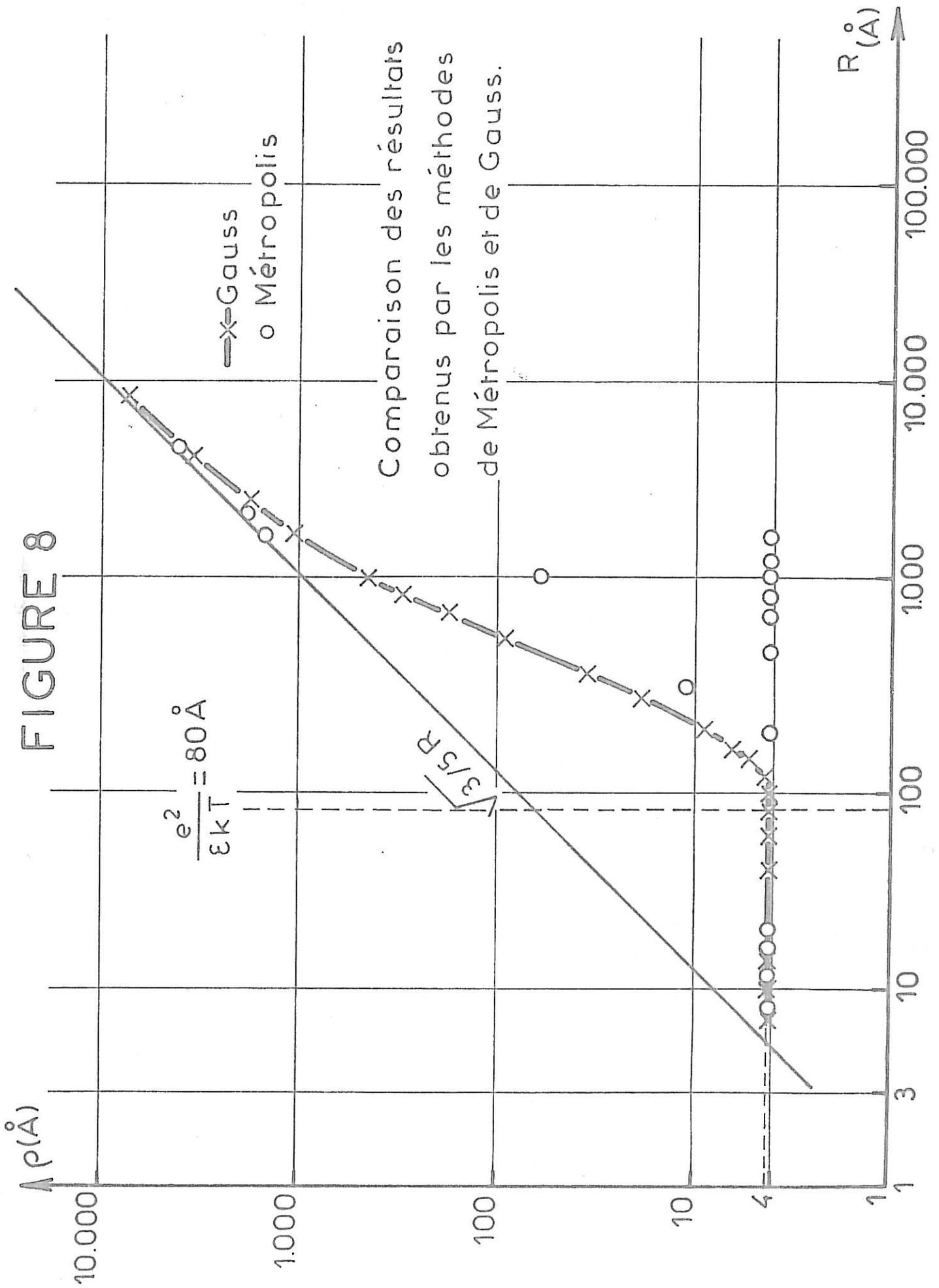
$$I_n = \frac{\exp(q/\alpha) - \exp(q/\beta)}{q} J_n \quad \text{avec} \quad J_n = \int_0^1 x^{n+2}(\xi) d\xi \quad (\text{III.20})$$

Par le changement de variable (III.19) il faut des valeurs très petites de ξ pour atteindre la région voisine du bord de la sphère où l'intégrale n'est pas négligeable. Pour effectuer ce calcul, nous découpons l'intervalle (0,1) en sous-intervalles $(1, \xi_1)$; (ξ_1, ξ_2) ; ... ; $(\xi_m, 0)$ avec $\xi_1 = 0,5$ et $\xi_{i+1} = \xi_i/2$. Nous choisissons la valeur de ξ_m de manière à ce que x maximum soit assez voisin de R . Dans chacun des sous-intervalles, nous utilisons (III.18) avec $\theta = 0$ et $n = 32$. Pour tester la cohérence de nos calculs nous déterminons chaque grandeur par deux méthodes : d'une part directement par un rapport d'intégrales (III.13 - III.14), d'autre part par l'intermédiaire de la relation de récurrence c'est-à-dire uniquement à l'aide de I_2 . En aucun cas les deux déterminations ne diffèrent de plus de $10^{-3}\%$ à la fois sur la grandeur ρ^2 et sur l'énergie U . Quant au rayon R nous l'avons fait varier de 7 \AA à $2 \cdot 10^5 \text{ \AA}$. A ces rayons de sphère on peut faire correspondre des concentrations c par la relation :

$$c = \frac{3}{4 \pi R^3 N_a}$$

où N_a est le nombre d'Avogadro ($N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$). Les concentrations étudiées varient de 1 mole/litre à 10^{-7} mole/litre. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 8 et vont être comparés à ceux issus de la méthode de Métropolis.

FIGURE 8



II.3 Application de la méthode de Métropolis

La méthode de Métropolis qui a été décrite dans le chapitre II est ici très simple à appliquer puisque l'énergie de la configuration se calcule sans erreur. Par ailleurs, un seul ion est déplacé dans l'espace. Chaque saut a une longueur maximale δ_{\max} . Si l'ion est amené à sortir du volume V au cours d'un tirage aléatoire, nous choisirons de le ramener à l'intérieur de la sphère en lui donnant une position qui est l'inverse géométrique de sa position de départ.

Sans précautions particulières autres que celles décrites dans le chapitre II, nous avons effectué un calcul pour 27 solutions différentes. Pour chacune d'elles nous avons compté environ 200.000 configurations. Pour chaque concentration, le premier état correspond à l'état final atteint par la solution que nous avons étudiée précédemment. En général, pour chaque solution nous n'avons pas tenu compte des 10.000 premières configurations observées. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8.

Pour les solutions concentrées ($R < 80 \text{ \AA}$) les valeurs de ρ calculées par les deux méthodes sont confondues. Il est très intéressant de constater que les valeurs de ρ dépendent peu du volume V offert aux ions tant que R reste inférieur à q c'est-à-dire à environ 80 \AA . En effet, pour R inférieur à 80 \AA , la valeur de ρ est de $4,13 \text{ \AA}$ soit une valeur légèrement supérieure à la distance de contact $a = 4 \text{ \AA}$. On voit que dans ce cas on peut parler de paire d'ions.

Pour les solutions très diluées ($10^{-7} - 10^{-9}$ mole/litre) les valeurs de ρ et de U ont tendance à suivre les lois données par (III.16) et (III.17).

La situation devient beaucoup plus intéressante dans la région correspondant à des concentrations variant de 10^{-3} mole/litre à 10^{-6} mole/litre où les deux méthodes donnent des résultats pouvant différer de plusieurs ordres de grandeur. Alors que la méthode de Métropolis conduit à la formation d'une paire d'ions au sens défini ci-dessus ($\rho \sim 4,13 \text{ \AA}$), la méthode de Gauss en revanche conduit à des valeurs de ρ pouvant atteindre plusieurs centaines d'angströms.

Afin de préciser ces artefacts de calcul nous avons examiné en détail deux solutions.

II.3.1 Solution à $c = 0,194 \cdot 10^{-6}$ mole/litre correspondant à $R = 1268,8 \text{ \AA}$

Nous avons réalisé sur cette solution deux expériences différentes dont les caractéristiques sont données dans le tableau IX. Ces résultats montrent clairement que l'effet des conditions initiales peut "durer" au-delà de 200.000 configurations. Dans l'expérience (A_1) les ions arrivent à s'éloigner ; ils s'éloignent alors de plus en plus et dans ce cas un grand nombre de configurations peuvent être acceptées. L'évolution du calcul apparaît clairement sur la figure 9 où nous avons représenté pour l'expérience (A_1) la valeur moyenne de ρ et de U en fonction du nombre de configurations. Les deux ions étaient relativement proches au départ, ils finissent par s'attirer et après 10.000 configurations il y a formation d'une paire d'ions. Celle-ci va durer pendant 100.000 configurations avant que par hasard il ne se produise un enchaînement d'états permettant de séparer les deux ions. La paire d'ions détruite, l'ion mobile pourra atteindre une zone voisine du bord de la sphère. Après 200.000 configurations ρ et U ont encore des valeurs notablement différentes de celles calculées par la méthode de Gauss. En ce qui concerne l'énergie, son comportement est tout à fait analogue à celui observé pour ρ .

C'est par un concours de circonstances particulièrement heureux que la paire d'ions a pu être détruite. Dans le cas de l'expérience (A_2) dont l'état initial est voisin de celui de l'expérience (A_1) il y a également formation d'une paire d'ions au cours des 10.000 premières configurations et 200.000 états ne permettent pas de séparer la paire. Le faible nombre de configurations différentes montre que l'ion mobile est piégé au centre de la sphère.

Un résultat tout à fait symétrique a été observé pour une solution où $R = 318,7 \text{ \AA}$ (figure 10). Dans ce cas, les ions sont éloignés au départ et ils finissent par s'associer en paire pour ne plus se séparer durant 200.000 configurations.

FIGURE 9

METROPOLIS_Paire d'ions: expérience $A_1-R=1268,80\text{\AA}$.

○ : état du système après les 10.000 premières configurations.
 ▽ : état initial du système.

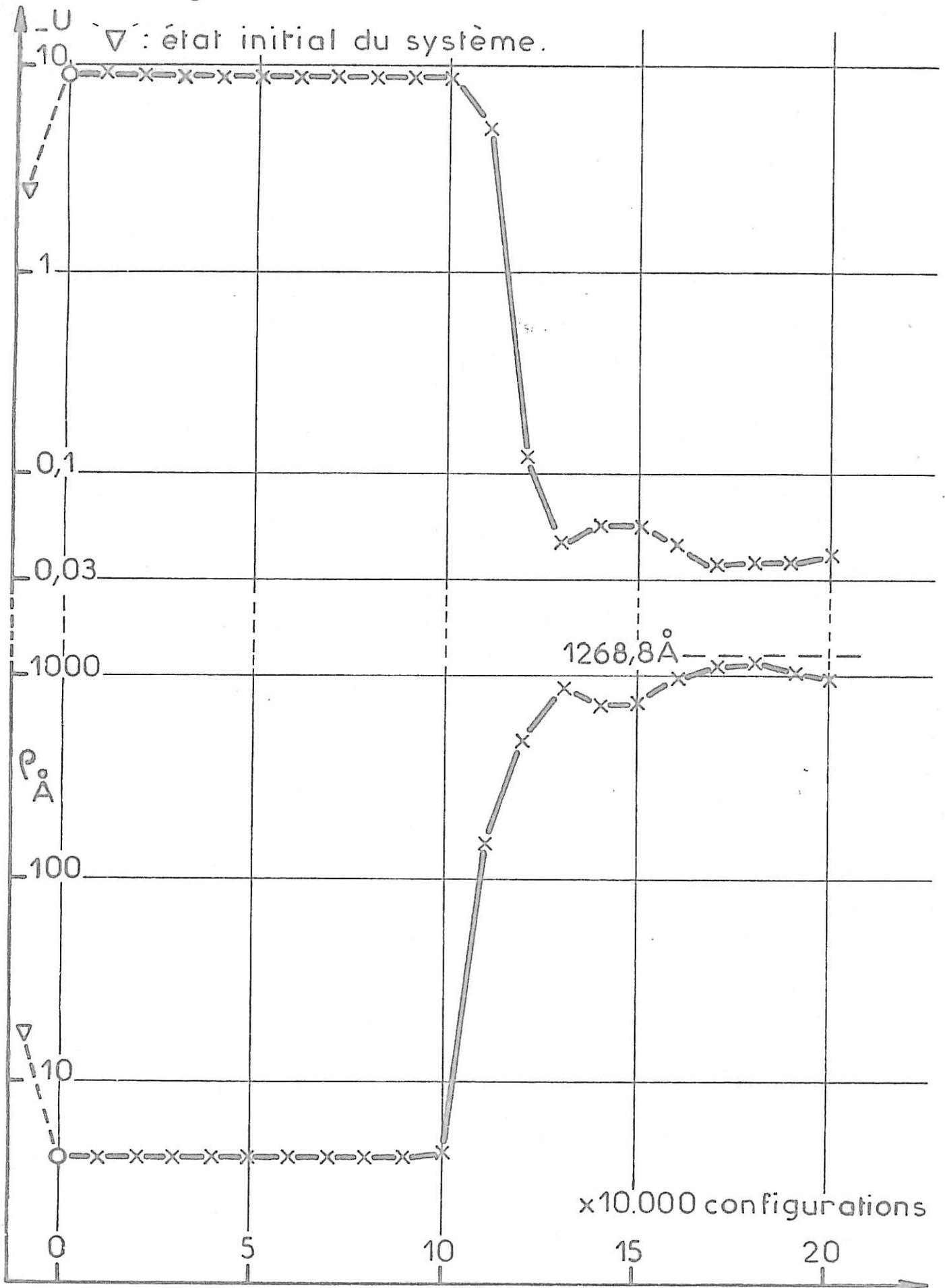
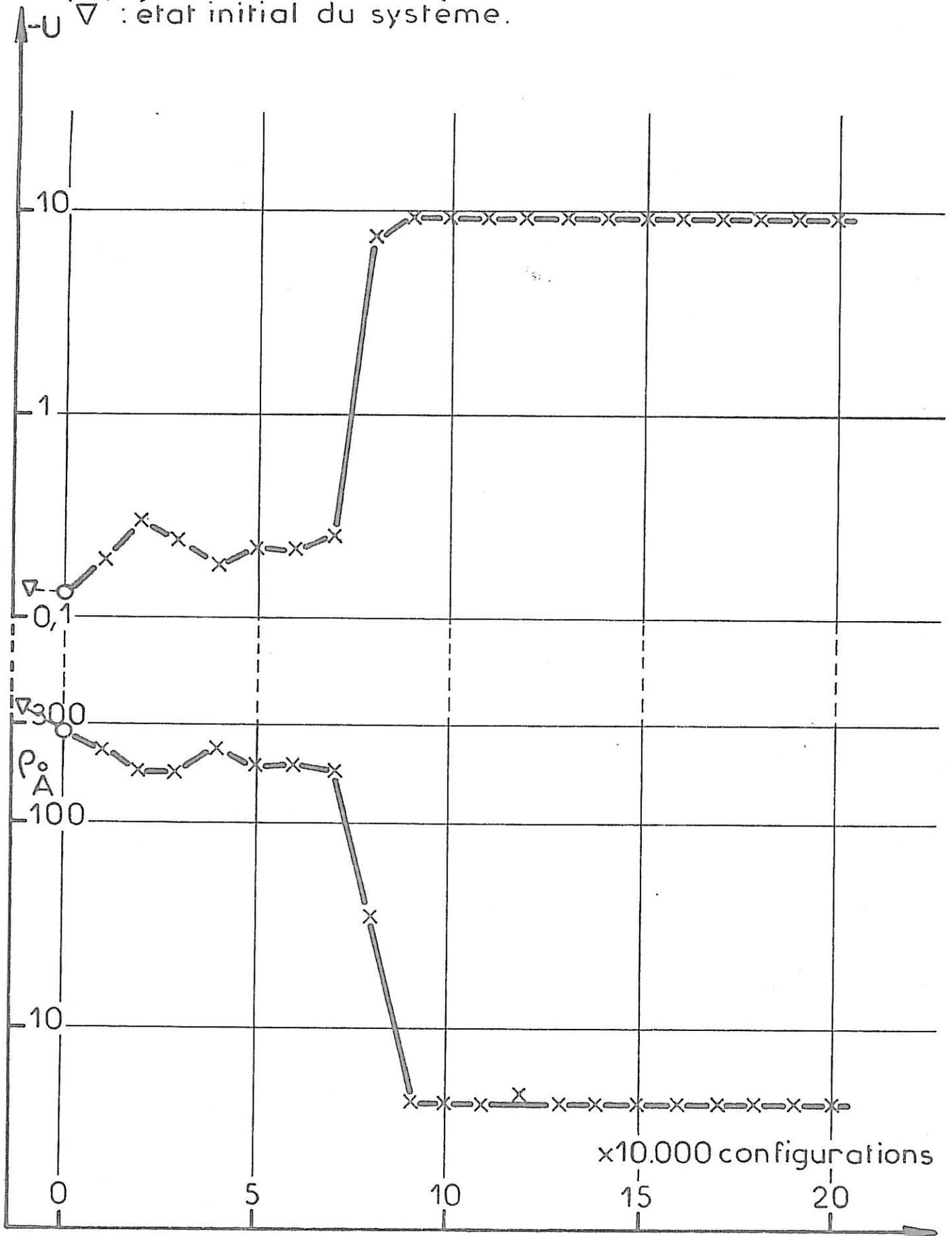


FIGURE 10

METROPOLIS - Paire d'ions - $R = 318,7 \text{ \AA}$.

○ : état du système après les 10.000 premières configurations.

▽ : état initial du système.



Expérience	(A ₁)	(A ₂)
Nombre de configurations	210.000	210.000
Saut maximum δ_{\max} (Å)	5	5
ρ initial (Å)	16,749	8,1093
U initial	- 2,3897	- 4,9359
ρ final (Å)	914	4,13
U final	- 0,004378	- 0,6897
Configurations acceptées	50 %	5 %
ρ Gauss (Å)	514,58	514,58
U Gauss	- 13,68	- 13,68

Tableau IX - $c = 0,194 \cdot 10^{-6}$ mole/litre

$$R = 1268,8 \text{ Å}$$

II.3.2 Solution à $c = 0,487 \cdot 10^{-7}$ mole/litre correspondant à $R = 2010,8 \text{ \AA}$

Sur cette solution nous avons effectué trois expériences. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau X. Les expériences (B_1) et (B_3) sont très comparables puisque les distances interioniques au départ correspondent à des états très différents de ceux de paires d'ions. Pour ces deux expériences, les sauts maxima autorisés sont différents. Nous voyons qu'avec ces conditions, tous les sauts sont pratiquement acceptés. Les ions sont éloignés au départ et ils le restent sur 200.000 voire 500.000 configurations.

Si nous analysons, à présent, l'expérience (B_2) nous voyons qu'elle est très similaire à l'expérience (A_2) décrite ci-dessus. Les ions au départ sont dans un état voisin de celui de la paire d'ions ; après 200.000 configurations ils ne se sont pas beaucoup éloignés de cet état. Il faut toutefois noter que l'on va décrire deux fois plus d'états différents que dans l'expérience (A_2), et que la valeur de ρ sera légèrement supérieure à $4,13 \text{ \AA}$. Ces résultats sont certainement à corrélérer avec le saut maximum toléré qui est ici de 2 \AA alors qu'il était de 5 \AA dans l'expérience (A_2).

II.3.3 Discussion

Nous venons de voir que, pour le couple d'ions étudié, l'interaction coulombienne pouvait conduire à la formation de deux états relativement bien définis. Un premier état que nous avons appelé paire d'ions et pour lequel $\rho = 4,13 \text{ \AA}$ et un second état que l'on peut qualifier d'état éloigné et pour lequel ρ peut atteindre quelques centaines d'angströms. Nous avons vu de plus que le temps de séjour dans l'un ou l'autre de ces états peut être très long (100.000 voire 200.000 configurations), si bien que l'effet des conditions initiales peut être de même durée. Ces résultats peuvent conduire à la formation de paires d'ions fictives dont l'origine se trouve uniquement dans le fait que le temps de calcul reste limité. Toutefois, celui-ci est tout à fait comparable par le nombre de configurations envisagées à ceux utilisés couramment dans la littérature (voir tableau V).

Le comportement que nous avons observé peut se comprendre sur un exemple simple. Considérons un état 1 dans lequel l'ion mobile occupe une

Expérience	(B ₁)	(B ₂)	(B ₃)
Nombre de configurations	200.000	200.000	500.000
Saut maximum δ_{max} (Å)	31	2	15
ρ initial (Å)	1,488,80	4,2698	780,19
U initial	- 0,02763	- 9,3743	- 0,0513
ρ final (Å)	1368,20	5,0748	1565,80
U final	- 0,02926	- 7,8874	- 0,02556
Nombre de configurations acceptées	199.904	32.816	499.909

Tableau X - $c = 0,487 \cdot 10^{-7}$ mole/litre

$R = 2010,80 \text{ \AA}$

position r_1 , l'origine des coordonnées étant l'ion central. L'énergie de la configuration est $U_1 = - e^2 / \epsilon r_1$ où e est la charge électronique. Supposons, pour simplifier, que nous tirions un déplacement aléatoire $\vec{\delta}$ colinéaire à \vec{r}_1 . Nous aurons alors un état 2 d'énergie $U_2 = - e^2 / \epsilon (r_1 + \delta)$. La variation d'énergie entre ces deux états est :

$$\Delta U = \frac{e^2}{\epsilon r_1} \frac{\delta}{r_1 + \delta} \quad (\text{III.21})$$

L'état 2 sera immédiatement accepté si le déplacement δ est négatif. Par contre, si δ est positif, ce qui correspond à une séparation des ions, nous devons choisir entre deux éventualités. Pour cela, dans l'algorithme de Métropolis, nous formons la quantité $\exp(-\beta \Delta U)$ et nous la comparons à un nombre aléatoire ξ choisi uniformément sur l'intervalle (0,1). La nouvelle configuration sera acceptée si ξ est inférieur à $\exp(-\beta \Delta U)$. La probabilité d'une telle situation est évidemment $\exp(-\beta \Delta U)$. Dans le cas où les deux ions sont en contact, la probabilité de les séparer est alors :

$$P = \exp \left[- \frac{e^2}{\epsilon k T a} \frac{\delta}{a + \delta} \right] \quad (\text{III.22})$$

Nous voyons que cette probabilité sera d'autant plus grande que ϵ et a seront grands. Pour la solution étudiée ici $P = \exp \left[- 20 \delta / (a + \delta) \right]$. Ainsi, pour que deux ions en contact aient une chance raisonnable d'être séparés en un temps ne conduisant pas à un temps de calcul prohibitif, il faut que δ soit très petit. Mais ceci entraîne que δ_{\max} soit lui-même petit. On voit donc que la méthode de Métropolis devient très inefficace. Pour pallier cet inconvénient, on pourrait envisager l'emploi de la méthode de Monte-Carlo élémentaire car alors, en rétablissant l'indépendance entre états successifs, un état éloigné peut très bien succéder à un état de paire d'ions. Dans cette méthode cependant, on est obligé de calculer séparément deux intégrales et

si on emploie les mêmes nombres aléatoires pour calculer chacune des deux intégrales, on peut craindre un résultat biaisé. On pourrait aussi envisager de rester dans le cadre de la méthode de Métropolis, mais alors il faudrait changer les probabilités p_{sk}^* définies dans le chapitre II (éq. II.35).

Les difficultés que nous avons mises en évidence dans la réalisation de la méthode de Métropolis peuvent exister pour des systèmes comportant un nombre d'ions plus grand.

Bien que le système que nous avons étudié soit a priori peu réaliste, il nous a semblé intéressant de le comparer à l'expérience.

II.3.4 Comparaison à l'expérience

On peut associer aux calculs précédents un modèle de paires d'ions. Celui-ci revient à supposer que tous les ions de la solution sont regroupés en paires. Dans chacune de ces paires, la distance anion-cation ne peut dépasser une valeur R . Par ailleurs, les différentes paires sont supposées être sans interaction entre elles.

L'introduction dans ce modèle d'une distance limite R revient à introduire des forces non coulombiennes entre les ions appairés. De ce fait, on ne se trouve plus dans le cadre du modèle primitif et la relation (I.22) issue de la condition de second moment n'est plus vérifiée. Les valeurs de $\Delta\epsilon$ obtenues par la méthode de Gauss et qui sont reliées à ρ^2 par (III.9) sont portées sur la figure 11. Elles sont comparées aux résultats expérimentaux [8] [41].

Nous voyons que le modèle rudimentaire de paires d'ions décrit le sens de variation de $\Delta\epsilon$ avec la concentration et donne l'ordre de grandeur de $\Delta\epsilon$.

Une autre comparaison a été effectuée sur ce modèle. Sur la figure 12, nous avons étudié l'influence de la permittivité diélectrique du solvant sur l'accroissement $\Delta\epsilon$. Ici, la divergence entre le modèle et les données expérimentales [8] [42] s'accroissent notamment pour les faibles valeurs de ϵ .

Ces résultats suggèrent de compléter ce modèle. Deux voies sont possibles : soit tenir compte de l'interaction entre paires d'ions, soit augmenter le nombre de particules associées dans une sphère et introduire des quadruplets, sextuplets, octuplets etc...

FIGURE 11

SOLUTIONS de LiClO_4 dans le T.H.F.

— : courbe calculée par la relation (III.9).

—○— : résultats expérimentaux : [8], [41]

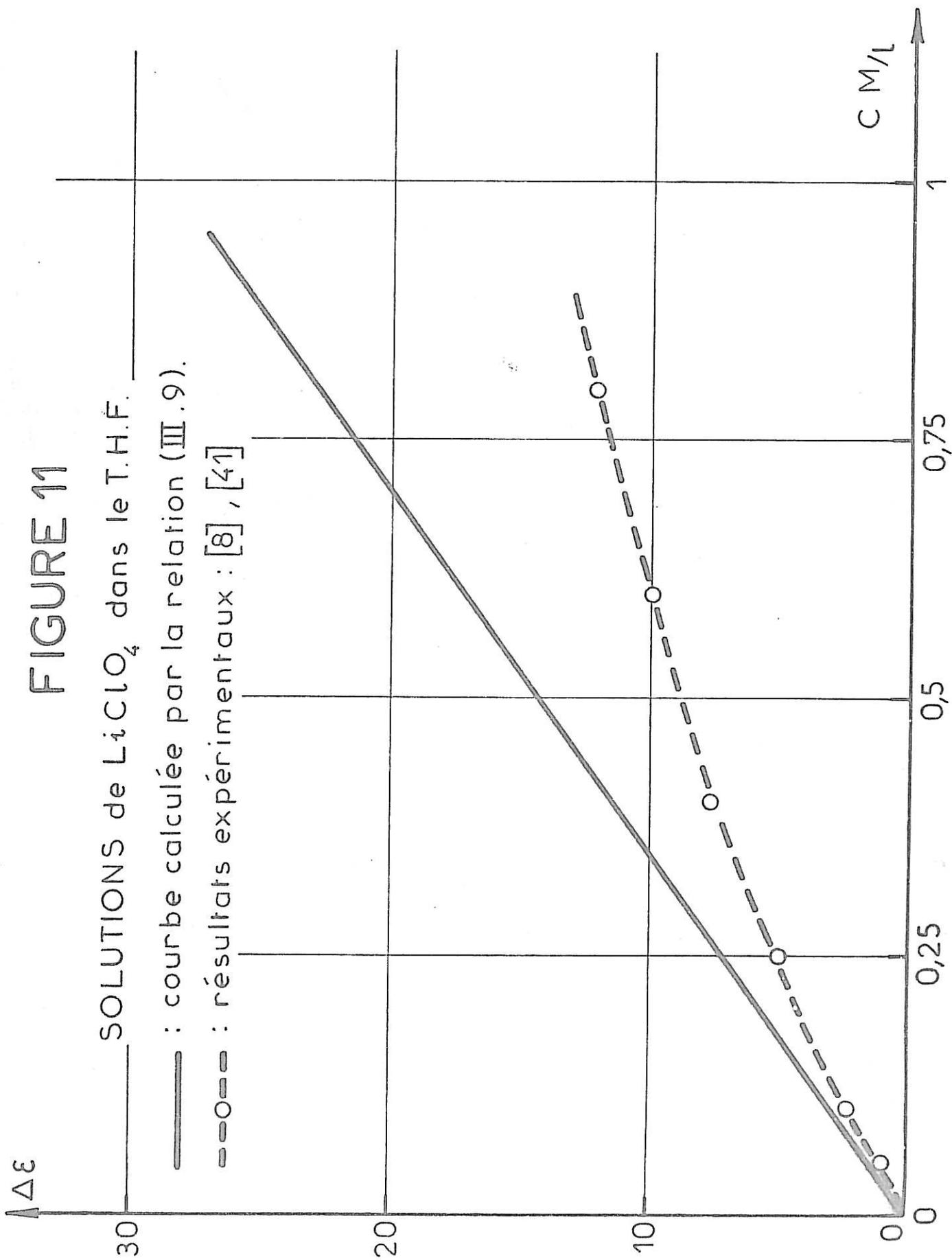
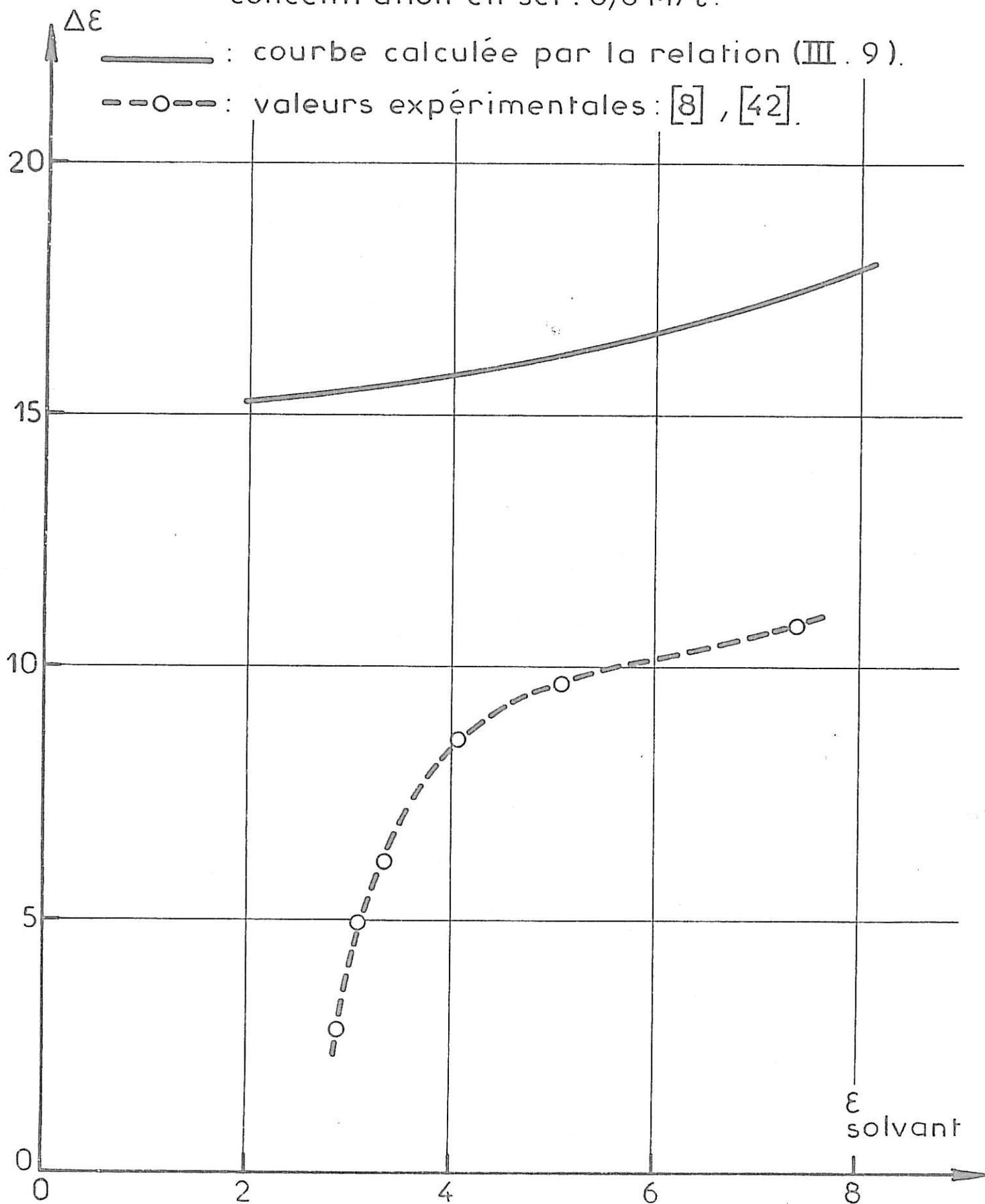


FIGURE 12

SOLUTIONS de LiClO_4 dans des mélanges T.H.F.-BENZENE
 concentration en sel : 0,6 M/l.



CONCLUSION

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'examiner de quelle façon on peut envisager le calcul de l'amplitude $\Delta\epsilon$ de la relaxation diélectrique d'origine ionique observée dans des solutions électrolytiques avec des solvants de faible permittivité. La grandeur considérée, $\Delta\epsilon$, est liée aux propriétés statiques de la solution et son calcul conduit à l'étude des fonctions de distribution radiales interioniques.

Une très grande partie de ce travail consiste en une étude critique des résultats théoriques obtenus sur ces fonctions. Dans la littérature, il existe un nombre croissant de travaux sur celles-ci et sur les différents types de méthodes permettant de les déterminer à partir des potentiels interioniques. Les résultats les plus nombreux sont relatifs à des solutions d'électrolytes symétriques 1:1 dans l'eau à 25°C et obéissant au modèle primitif. Parmi toutes les méthodes théoriques que nous avons examinées au chapitre II, la méthode de Monte-Carlo joue un rôle particulier. En effet, contrairement aux autres approches, il n'existe pas d'approximation théorique dans le principe même de cette mise en équation. Malheureusement la mise en oeuvre de cette méthode soulève des difficultés que l'on ne peut résoudre que de façon approximative. Néanmoins, nous avons vu que les résultats obtenus par cette méthode servent de référence.

A faible concentration on peut considérer que les différentes méthodes, à part le modèle MSM, fournissent des résultats concordant entre eux et voisins de ceux obtenus par la méthode de Monte-Carlo. Lorsque la concentration augmente, (jusqu'à environ 2 moles/litre dans l'eau), l'approximation HNC apparaît être la mieux adaptée pour décrire les solutions électrolytiques.

En ce qui concerne les récentes théories de perturbation,

développées par Weeks, Chandler et Andersen, le modèle W.C.A. semble intéressant à développer étant donné le peu de moyens à utiliser pour sa mise en oeuvre.

Dans le domaine des solutions concentrées en solvant de faible permittivité, les seuls résultats de la littérature sont ceux (non publiés) donnés par Woodcock dans sa thèse. Encore, ne couvrent-ils point les concentrations ($> 0,1$ mole/litre) et les permittivités (< 7) des solutions étudiées expérimentalement au laboratoire. Les calculs de Monte-Carlo font apparaître des anomalies sur la fonction de distribution radiale qui sont attribuées à la formation de paires d'ions. Nous avons cherché à voir dans quelle mesure ce type d'anomalie ne pouvait pas résulter d'un artefact de calcul sur ordinateur. Pour cela, nous avons envisagé un modèle très simple consistant en deux ions de charge opposée astreints à rester dans un volume donné. Leur distance quadratique peut se calculer par les méthodes classiques de l'analyse numérique. Nous avons pu montrer que la mise en oeuvre de l'algorithme de Métropolis, dans certains cas, peut conduire à des résultats erronés, laissant croire à l'apparition de paires d'ions.

Par ailleurs, ce modèle peut être interprété comme un modèle diélectrique de paires d'ions indépendantes, ce qui conduit directement à $\Delta\epsilon$ (amplitude de la relaxation d'origine ionique). Les valeurs trouvées sont de l'ordre des grandeurs expérimentales. Toutefois, ce modèle très rudimentaire ne permet pas d'expliquer quantitativement ni les variations de $\Delta\epsilon$ avec la permittivité du solvant, ni ses variations en fonction de la concentration en sel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.L. FRIEDMAN
Ionic Solution Theory, Interscience Publishers, Monographs in
Statistical Physics, New-York, 3, (1962).
- [2] P.S. RAMANATHAN, H.L. FRIEDMAN
J. Chem. Phys., 54, 1086, (1971).
- [3] P.M.V. RESIBOIS
Electrolyte Theory, Harper and Row, New-York, (1968).
- [4] P. EGELSTAFF
An Introduction to the Liquid State, Academic Press, New-York, (1967).
- [5] J.C. RASALAH, H.L. FRIEDMAN
J. Chem. Phys., 48, 2742, (1968).
- [6] J.C. RASALAH, H.L. FRIEDMAN
J. Chem. Phys., 50, 3965, (1969).
- [7] F.H. STILLINGER, R. LOVETT
J. Chem. Phys., 49, 1991, (1968).
- [8] J.P. BADIALLI, H. CACHET, A. CYROT, J.C. LESTRADE
J. Chem. Soc., Farad Soc. II, 69, 1339, (1973).
- [9] J.C. JUSTICE
J. Chem. Phys., 65, 353, (1968).
- [10] J.P. BADIALLI, H. CACHET, J.C. LESTRADE
Dielectric Relaxation Processes in Electrolyte Solutions, in
Dielectric and Related Molecular Processes, M. Davies Ed., Vol. II,
The Chemical Society, London, (à paraître).
- [11] F. VASLOW, R.A. HORNE
Water and Aqueous Solutions, Wiley Interscience, New-York, p.465, (1972).
- [12] A.R. ALLNATT
Mol. Phys., 8, 533, (1964).
- [13] J.C. RASALAH
J. Sol. Chem., 2, 301, (1973).
- [14] D.D. CARLEY
J. Chem. Phys., 46, 3783, (1967).
- [15] H.C. ANDERSEN, D. CHANDLER
J. Chem. Phys., 53, 547, (1970).

- [16] D. CHANDLER, H.C. ANDERSEN
J. Chem. Phys., 54, 26, (1971).
- [17] H.C. ANDERSEN, D. CHANDLER
J. Chem. Phys., 55, 1497, (1971).
- [18] H.C. ANDERSEN, D. CHANDLER
J. Chem. Phys., 57, 1918, (1972).
- [19] H.C. ANDERSEN, D. CHANDLER, J.D. WEEKS
J. Chem. Phys., 57, 2626, (1972).
- [20] E. WAISMAN, J. LEBOWITZ
J. Chem. Phys., 56, 3086, (1972).
- [21] E. WAISMAN, J. LEBOWITZ
J. Chem. Phys., 56, 3093, (1972).
- [22] J.M. HAMMERSLEY, D.C. HANDSCOMB
Les méthodes de Monte-Carlo. Monographies Dunod, Paris, (1967).
- [23] N. METROPOLIS, A.W. ROSENBLUTH, M.N. ROSENBLUTH, A.H. TELLER
J. Chem. Phys., 21, 1087, (1953).
- [24] W.W. WOOD
In Physics of Simple Liquids. North Holland Publ., (1968).
- [25] D.N. CARD, J.P. VALLEAU
J. Chem. Phys., 52, 6232, (1970).
- [26] C. KITTEL
Introduction à la physique de l'état solide
Dunod, Paris, 1958, 2e édition, p. 563.
- [27] S.G. BRUSH, H.L. SAHLIN, E. TELLER
J. Chem. Phys., 45, 2102, (1966).
- [28] L.V. WOODCOCK
Thesis, London, (1970).
- [29] L.V. WOODCOCK, K. SINGER
Trans. Farad. Soc., 577, 12, (1971).
- [30] P.N. VORONTSOV-VEL'YAMINOV, A.M. EL'YASEVICH
Elektrokhimiya, 4, 1430, (1968).
- [31] J. KROG-MOE, T. OSTWOLD, T. FORLAND
Acta Chemica Scandinavia, 23, 2421, (1969).
- [32] P.A.W. LEWIS, A.S. GOODMAN, J.M. MILLER
I.B.M. Systems J., 8, 136, (1969).

- [33] J.H. AHRENS, U. DIETER, A. GRUBE
Computing, 6, 121, (1970).
- [34] G. MARSAGLIA
Numer. Math., 16, 8, (1970).
- [35] U. DIETER
Math. of Computation, 25, 116, (1971).
- [36] U. DIETER, J.H. AHRENS
Numer. Math., 17, 101, (1971).
- [37] J.C. RASALIAH, D.N. CARD, J.P. VALLEAU
J. Chem. Phys., 56, 248, (1972).
- [38] J.C. RASALIAH
J. Chem. Phys., 56, 3071, (1972).
- [39] P.N. VORONTSOV-VEL'YAMINOV, A.M. EL'YASEVICH, J.C. RASALIAH, H.L. FRIEDMAN
J. Chem. Phys., 52, 1013, (1970).
- [40] J.C. RASALIAH
J. Chem. Phys., 52, 704, (1972).
- [41] J.P. BADIALI, H. CACHET, J.C. LESTRADE
Ber. Bunsen. Phys. Chem., 75, 297, (1971).
- [42] A. CYROT
Thèse, Paris, (1973).
- [43] H.S. HARNED, B.B. OWEN
Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Reinhold, New-York, (1950).
- [44] A. ANGOT
Compléments de Mathématiques, La Revue d'Optique, 4e Ed., Paris, (1961).

TABLE DES ABBREVIATIONS

H N C	:	Hypernetted Chain Equation
P Y	:	Percus-Yevick Equation
M E X	:	Mode Expansion
W.C.A.	:	Weeks, Chandler and Andersen Theory
M S M	:	Mean Spherical Model
M C	:	Monte-Carlo