

Propriétés électroniques des solutions aqueuses. Application aux phénomènes de dissolution

Jean-Marie WACKERMANN

Résumé — Plusieurs propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses s'apparentent à celles des milieux semiconducteurs. Ainsi, l'équation exponentielle, empirique, qui lie les teneurs de chacun des éléments dissous, à partir d'un minéral hôte donné, aux conductivités électriques des solutions de lixiviation, trouve une justification dans le cadre du modèle quantique de répartition des états d'énergie électroniques dans un milieu cristallin dopé.

Electronic properties of aqueous solutions. Application to dissolution processes

Abstract — Several physico-chemical aqueous solution properties appear to be similar to those of semiconductor materials. Thus, the empirical, exponential equation between the concentrations of each of the elements, dissolved from a host mineral, and the electrical conductivities of the solutions, is justified by the quanta model of crystal doping.

Abridged English Version — Statistical coupling of global content of dissolved cations or anions, in superficial and ground waters, with electrical conductivities, is well known. A more detailed study shows that this relationship is specific to each element and each dissolving mineral. The related, empirical, function (1) between the concentration c of an element and the conductivity σ of the solution incorporates two parameters: $c = b \cdot \sigma^a$. The parameters a and b are specific of each element and the parameter b is furthermore characteristic of the most soluble host mineral ([1], [2]). Figure 1 shows this coupling for magnesium (parallel straight lines with logarithmic co-ordinates) and the Table reproduces the experimental values of the parameter a for the major elements. In this Note, the aim is to give a fundamental explanation of the empirical model.

IDENTIFICATION WITH CRYSTALLINE SEMICONDUCTOR PROPERTIES. — A similar function is identified by theoretical and experimental studies of doping of crystalline semiconductors by diffusing impurities (2): $n = b \cdot \sigma^a$. These advances are based on quantum physics which show that in such materials the outer electrons are shifted on allowed, intrinsic, energy bands (valence and conduction bands), separated by a forbidden gap ([3], [4], [5]). Doping by impurities introduces extrinsic energy levels (electron donor or acceptor levels) that modify the initial gap, and thus, the electrical conductivity ([6], [7]).

Besides, according to studies of the internal structure, the water, in its liquid state, preserves the tetrahedral coordination of oxygen in ice, within short distances. Nevertheless, the thermal agitation deforms slightly the random hexagonal lattice ([3], [8]). This covalent and crystalline network of oxygen and hydrogen might have electronic properties of crystalline semiconductors. The conformity of experimental values of the parameters a and b with the expected theoretical functions may test this hypothesis.

INTERPRETATION OF THE PARAMETERS a AND b . — The experimental data of a (slope of the lines in logarithmic diagrams) are proportional to the ionization potential of the outer electron of the concerned element [9] and are, in this way, a function of the energy potentiel between the bottom of the intrinsic conduction band of the oxygen network (or the top of the valence

Note présentée par Georges PEDRO.

0249-6313/89/03091301 \$ 2.00 © Académie des Sciences

ORSTOM Fonds Documentaire

N° : 27.108 ext M

Cote : B

P173

09 NOV. 1989

band for acceptors of electrons) and the extrinsic level [4]. Figure 2 shows that there are two linear relations, depending on the s or p orbital state of the external extrinsic electron.

The empirical data of the parameter b are consistent with the free energy of formation ΔG_f^0 , and the number n_m of atoms, of the dissolving mineral: $b = \beta \cdot (-\Delta G_f^0 / n_m \cdot RT)^\alpha$. The experimental coefficients α and β of this equation are tabulated. This means that b varies as the expected Fermi energy level, identical with the electronic chemical potential of the element in the host mineral and the solution ([4], [5]).

CONCLUSION. — The dissolution of elements in an aqueous solution and the doping of a crystalline semiconductor show thus similar properties. The assimilation of the two phenomena means that the electrical conductivity of an aqueous solution is a fundamental variable, related to the distribution of the intrinsic and extrinsic (defined by the external electron) electronic levels. In this case the dissolved elements are placed in substitutional or interstitial situations in the water lattice. Their concentration is dependent of the electronic chemical potential in the dissolving minerals and in the solution. The lowest potential defines the rate of occupation of the extrinsic level and, therefore, the concentration of the element in the water.

As an illustration of applications, this model allows to define the nature of the dissolving minerals from the data of concentrations in a given leaching solution, by comparing the calculated parameters b from equation (1) with referential parameters and, inversely, to simulate the dissolution of a weathering aquifer whose mineralogical composition is known.

I. INTRODUCTION. — De très nombreuses études portant sur la composition chimique d'eaux naturelles (eaux de surface et eaux souterraines) ont montré l'existence de corrélations fortes entre les teneurs de chacun des éléments dissous, ou la somme des teneurs des différents cations et anions, et les conductivités électriques des solutions. Une investigation plus détaillée montre que les points représentatifs des couples de données « teneur d'un élément-conductivité » se répartissent, en coordonnées logarithmiques, de façon *discrète*, selon des droites parallèles pour un élément donné, chacune de ces droites étant représentative du minéral hôte (le plus soluble pour l'élément considéré), en cours de dissolution dans la formation aquifère ([1], [2] et fig. 1). On en déduit ainsi une relation *empirique* (1) entre les concentrations c d'un élément donné et les conductivités électriques σ des solutions correspondantes : $c = b \cdot \sigma^a$. Les deux paramètres a et b sont spécifiques de l'élément concerné; le second est, en outre, caractéristique du minéral en voie de dissolution. L'équation (1) a été vérifiée dans une quarantaine d'inventaires régionaux d'eaux phréatiques et superficielles, pour de larges gammes de teneurs ($1 \cdot 10^{-8}$ à $5 \cdot 10^{+2}$ mol.l⁻¹) et de conductivités ($1 \cdot 10^{-6}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Les valeurs correspondantes du paramètre a , pour les éléments majeurs, sont reportées dans le tableau.

La justification théorique de la relation (1) n'a pu être obtenue à partir des concepts classiques de la chimie des solutions. Par contre, une expression identique décrit la répartition des teneurs de dopage dans les milieux semi-conducteurs cristallins. Son interprétation fait appel aux lois de la physique quantique.

II. NIVEAUX D'ÉNERGIE INTRODUICTS PAR LA DIFFUSION D'IMPURETÉS DE DOPAGE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS CRISTALLINS. — Les lois relatives à ce phénomène ont été étudiées, en physique des milieux semi-conducteurs, sous le vocable de *dopage par diffusion d'impuretés*. Il s'avère que l'adjonction d'atomes donneurs ou d'atomes accepteurs d'électrons

introduit des niveaux énergétiques supplémentaires (extrinsèques) dans les bandes d'énergie permises et dans la bande interdite, caractéristiques du réseau initial (niveaux intrinsèques) ([3], [4], [5]). La présence d'un niveau d'énergie extrinsèque dans la bande interdite réduit l'écart entre les seuils énergétiques que doivent franchir les électrons pour atteindre la bande de conduction et accroît ainsi la conductivité électrique. On note, d'autre part, une symétrie totale entre les effets énergétiques induits par l'introduction d'un élément donneur et d'un élément accepteur d'électrons, le mouvement d'un électron équivalent au déplacement en sens inverse d'un trou positif (accepteur). Ainsi, dans un cristal de silicium dopé par des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons, la teneur n de l'impureté est liée à la conductivité électrique σ par la relation (2) : $n = b \cdot \sigma^a$ ([6], [7]), a et b étant des paramètres spécifiques de l'élément de dopage. Cette expression est équivalente à la relation expérimentale (1) qui lie la concentration d'un élément dissous dans une solution aqueuse à sa conductivité électrique. On peut ainsi s'interroger sur la signification de l'identité entre ces deux équations.

III. CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRONIQUES DE L'EAU. — En effet, les études sur la structure de l'eau mettent en évidence un ordre atomique, de type réticulaire, à très courte distance, comme pour les matériaux dits amorphes, tels que les verres. Les molécules H_2O sont associées selon un motif tétraédrique centré sur les atomes d'oxygène et dont les quatre sommets correspondent à deux protons liés à l'oxygène par des liaisons covalentes (excès de charge positive) et à deux paires d'électrons libres (excès de charge négative). Les atomes d'oxygène, tétracoordonnés, forment un réseau hexagonal. Dans les liquides et les verres l'agitation thermique des atomes tend à déformer la structure réticulaire régulière, tout en conservant les liaisons électroniques, ou en introduisant des liaisons coupées : dans l'eau des cycles à cinq et sept molécules H_2O coexistent avec la configuration de base à six molécules, caractéristique de la glace ([3], [8]). Dans un tel édifice de type cristallin, les électrons des niveaux d'énergie supérieure ne sont pas liés à un atome déterminé, par suite du rapprochement des atomes, et les fonctions d'ondes associées s'étendent à l'ensemble du domaine réticulaire. Les niveaux d'énergie des électrons (1s et 2p) qui participent aux liaisons covalentes (O—O et O—H) se recouvrent et forment une bande pleine (bande de valence). Les niveaux d'énergie supérieurs non occupés par des électrons sont regroupés dans une bande vide (bande de conduction). Entre ces deux bandes se situe un intervalle énergétique interdit aux électrons du fait que les ondes qui leur seraient associées subirait une diffraction totale par le réseau, conformément à la loi de Bragg. Lorsque la différence d'énergie entre le sommet et la base de la bande interdite dépasse un seuil de l'ordre de $3,2 \cdot 10^{-19}$ J (2 eV) le matériau est un isolant. C'est le cas de l'eau pure dans laquelle la répartition des niveaux d'énergie des électrons est imposée par le réseau des atomes d'oxygène.

D'autre part, l'eau, dans sa phase liquide, présente des propriétés caractéristiques des milieux semi-conducteurs. D'une part, sa conductivité électrique augmente avec la température selon une fonction exponentielle, caractéristique du domaine des semi-conducteurs cristallins. Cette conductivité croît, d'autre part, avec la dissolution de quantités croissantes d'éléments ou molécules, comme dans le cas du dopage des semi-conducteurs cristallisés. En outre, la propriété de la transparence aux rayonnements de fréquence optique est spécifique de la répartition des états d'énergie des électrons dans les milieux semi-conducteurs cristallins ou amorphes [3].

L'ensemble de ces caractères tend à montrer que les lois de la physique quantique sont susceptibles de régir les interactions entre les solutions et les minéraux en contact avec

TABLEAU

Valeurs expérimentales des paramètres a , α , β relatifs à la dissolution des éléments majeurs (les valeurs de β sont relatives à des teneurs exprimées en mol.l^{-1} et des conductivités mesurées en $1.10^{-6}\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 25°C).

Experimental values of the parameters a , α and β related to dissolution processes of the major elements.

Éléments	Mg	Ca	Na	K	Si	Cl	S
a	1,37	1,20	1,09	1,00	0,91	1,45	1,16
α	-2,491	-0,713	-1,751	-1,387	-2,798	-0,865	-1,977
$\text{Log}_n(\beta)$	1,093	-8,312	0,158	-3,711	6,012	-6,778	-3,773

elles. Les atomes constitutifs d'un minéral, mis en contact avec l'eau, peuvent diffuser dans celle-ci et occuper des positions substitutionnelles ou interstitielles par rapport au réseau des atomes d'oxygène et d'hydrogène, de façon similaire au dopage des cristaux semi-conducteurs. La pertinence de cette hypothèse peut être éprouvée par la comparaison des valeurs expérimentales des paramètres a et b avec les valeurs imposées par le modèle théorique.

IV. SIGNIFICATION DU PARAMÈTRE a . — Dans un semi-conducteur, le coefficient a (sans dimensions) équivaut à la pente de la droite figurant la variation du logarithme de la concentration d'une impureté en fonction du logarithme de la conductivité électrique. Dans le domaine d'ionisation (à basses températures) $a = (E_D - E_c) / 2k_B T$, E_c et E_D exprimant, respectivement, le niveau d'énergie des électrons du plancher de la bande de conduction et le niveau extrinsèque introduit par l'élément donneur d'électrons [4], k_B étant la constante de Boltzmann et T la température absolue; $k_B T$ mesure l'énergie d'agitation thermique. Pour un élément accepteur d'électrons, $a = (E_v - E_A) / 2k_B T$, où E_v définit le niveau d'énergie du plafond de la bande de valence et E_A le niveau extrinsèque introduit par l'élément accepteur d'électrons.

Puisque $(E_D - E_c) = (E_D - E_v) - (E_c - E_v)$, $(E_c - E_v)$ équivaut à la largeur de la bande interdite du réseau intrinsèque, c'est-à-dire, dans le cas de l'eau, à l'énergie d'ionisation du premier électron périphérique de l'oxygène ($I_0 = 2,181.10^{-18}$ J, [9]), qui constitue la trame du réseau, et $(E_D - E_v)$ mesure l'énergie d'ionisation (I_i) du premier électron externe de l'élément i introduit dans le réseau. Il en résulte que le paramètre a est proportionnel à $\Delta I = I_i - I_0$. Comme l'indique la figure 2, cette propriété est effectivement vérifiée pour les valeurs expérimentales (tableau) déterminées, pour les éléments majeurs, à partir des inventaires d'eaux naturelles. La figure révèle deux relations linéaires, exprimées par l'équation (3): $a = -6,991.10^{17}.\Delta I(\text{J}) + Y(2)$, avec $Y = 2,039$ pour les éléments dont l'électron de valence est situé sur une couche s (Ca, Mg, Na, K, Ti, Fe, Mn, Cu...) et $Y = 1,520$ pour les éléments dont le niveau de valence correspond à une couche p (Si, Cl, C, S, Al...).

V. INTERPRÉTATION DU PARAMÈTRE b . — Pour chacun des éléments, le coefficient b exprime la teneur d'une solution, en contact avec un minéral donné, pour une conductivité électrique égale à la valeur 1 de l'unité de mesure. On constate que dans le cas de la dissolution d'une roche, contenant plusieurs minéraux hôtes d'un même élément, le paramètre b le plus élevé, correspondant au minéral le plus soluble vis-à-vis de cet élément, détermine la teneur de l'élément considéré dans la solution drainante ([1], [2]). Les équations relatives au dopage des milieux semi-conducteurs non dégénérés (électrons de conduction constituant un système dilué, équivalent à un gaz parfait) révèlent une proportionnalité entre le logarithme de la concentration des porteurs de charges (électrons

libres de la bande de conduction ou trous libres de la bande de valence), dans les bandes permises et à l'équilibre thermique, et le gradient énergétique $\Delta E = E_F - E_c$ [4]. Pour la bande de conduction : $n = N_c \cdot \exp(\Delta E / k_B \cdot T)$. E_F exprime la valeur du niveau de Fermi des électrons dans le milieu dopé (solution), c'est-à-dire la limite supérieure des niveaux d'énergie occupés par les électrons en l'absence d'excitation extérieure, et N_c est un facteur constant pour un élément donné. Pour la bande de valence : $\Delta E = E_v - E_F$ et le facteur de proportionnalité s'écrit N_v .

Au contact d'un minéral et d'une solution, les niveaux de Fermi s'égalisent dans les deux milieux. D'autre part, le niveau de Fermi est strictement équivalent au potentiel chimique μ_e des électrons introduits par l'élément (donneur ou accepteur) dans la phase considérée ([4], [5]), c'est-à-dire à la dérivée partielle de l'énergie libre G par rapport au nombre n_i de particules i du système : $E_F = \mu_e = \partial G / \partial n_i$. Les concentrations d'un élément en solution, et en particulier les teneurs de référence b , sont ainsi dépendantes du niveau de Fermi ou du potentiel chimique relatifs à cet élément dans le minéral hôte. Les paramètres b , calculés à partir des données analytiques d'eaux naturelles, sont effectivement liés à l'énergie libre standard de formation ΔG_f^0 du minéral, hôte de l'élément i , par la relation empirique (4) : $b = \beta \cdot (-\Delta G_f^0 / n_m \cdot RT)^\alpha$, en prenant comme énergie de référence celle de l'agitation thermique, soit $R \cdot T = N_A \cdot k_B \cdot T$ (N_A : nombre d'Avogadro). n_m correspond au nombre d'atomes de l'élément dans la formule structurale du minéral; les valeurs des coefficients α et β , constantes pour un élément donné et déterminées à partir de conductivités relatives à une température de référence de 298,15 K (25°C), sont indiquées dans le tableau. La relation (4) permet également le calcul de l'énergie libre de formation d'un minéral à partir de mesures de teneur et de conductivité d'une solution au contact avec le minéral.

En outre, dans un milieu non dégénéré, le potentiel chimique est une fonction de la concentration n : $\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \text{Log}(n)$, où μ_i^0 représente le potentiel aux conditions limites. L'identification avec les termes correspondants des relations (2) et (4) montre que le potentiel chimique d'un élément i est lié à la conductivité d'une solution par l'expression (5) :

$$\mu_i / RT = a \cdot \text{Log}(\sigma) + \text{Log}(b), \text{ et au potentiel électronique par l'équation (6) :}$$

$$\mu_e / k_B T = \alpha \cdot \text{Log}(\mu_i / RT) + \text{Cte.}$$

VI. CONCLUSIONS ET APPLICATIONS. — Les paramètres de la relation, empirique, entre les teneurs des éléments dissous dans des solutions aqueuses et leurs conductivités électriques se révèlent conformes aux équations qui régissent les milieux semi-conducteurs cristallins. La phase liquide de l'eau possède ainsi des propriétés de milieu cristallin (comme la glace) et des propriétés de milieu demi-conducteur. Dans un tel milieu la conductivité électrique constitue une variable fondamentale, liée à la répartition des niveaux d'énergie électroniques des éléments présents initialement et de ceux qui ont été introduits au contact d'une phase exogène. Il en découle que les interactions entre phases solides et phases dissoutes peuvent être appréhendées à l'aide de concepts autres que ceux de la chimie classique. L'assimilation à un processus de dopage tend à montrer que les atomes allochtones se placent dans des positions substitutionnelles ou interstitielles par rapport aux atomes d'oxygène et d'hydrogène du réseau cristallin de l'eau. De plus, la relation (3) indique qu'un seul électron périphérique (d'énergie d'ionisation la plus élevée) des éléments dissous détermine les niveaux énergétiques extrinsèques. Ces données indiquent que le modèle classique de l'ion polyvalent solvaté (entouré par des molécules de H_2O) est sujet à caution. D'autre part, les paramètres a relatifs à deux éléments

constitutifs d'un même minéral, en cours de dissolution, étant différents (*voir* le tableau), les concentrations dans la solution ne peuvent coïncider avec le rapport stœchiométrique initial que pour une seule valeur de la conductivité.

Sur le plan des applications, la relation (1) permet, soit de déterminer la nature des minéraux en contact avec une solution, à partir des teneurs des éléments dissous (par comparaison du paramètre b calculé avec les paramètres de référence), soit, inversement, de calculer les concentrations dans une solution qui draine un niveau aquifère de composition minéralogique connue, à partir des paramètres b relatifs aux minéraux présents ([1], [2]). Ces concentrations ne sont pas proportionnelles aux teneurs dans le matériau en voie de dissolution.

Ces recherches ont bénéficié, plus particulièrement, des conseils et de la collaboration de MM. J. Bodinaud (Université de São-Paulo) et J. Ch. Fontes (Université de Paris-Sud).

Note remise le 17 mai 1989, acceptée le 21 septembre 1989.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.-M. WACKERMANN, *Sciences de la Terre*, Sér. Inform. Géol., 14, 201, 1980, p. 201-217.
- [2] J.-M. WACKERMANN et P. TREMBLAY, *Cah. O.R.S.T.O.M.*, sér. Géol., 12, n° 1, 1982, p. 91-100.
- [3] N. F. MOTT et E. A. DAVIS, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, 1979, 590 p.
- [4] A. VAPAILLE, *Physique des dispositifs à semi-conducteurs*, Masson, Paris, 1970, 339 p.
- [5] J. C. PHILLIPS, *Bonds and Bands in semiconductors*, Academic Press, 1973, 288 p.
- [6] S. M. SZE et J. C. IRVIN, *Solid State Electronics*, 11, 1968, p. 599.
- [7] J. BODINAUD, *Thèse Doct. ès-Sciences U.P.S.*, Toulouse, 1972, 138 p.
- [8] A. RAHMAN et F. H. STILLINGER, *J. Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 3336-3359.
- [9] *Handbook of Chemistry and Physics*, 60^e édition, CRC Press, 1980, p. E.67-68.

Laboratoire de Pétrologie de la Surface (O.R.S.T.O.M.), U.R. 1G,
70, route d'Aulnay, 93140 Bondy.

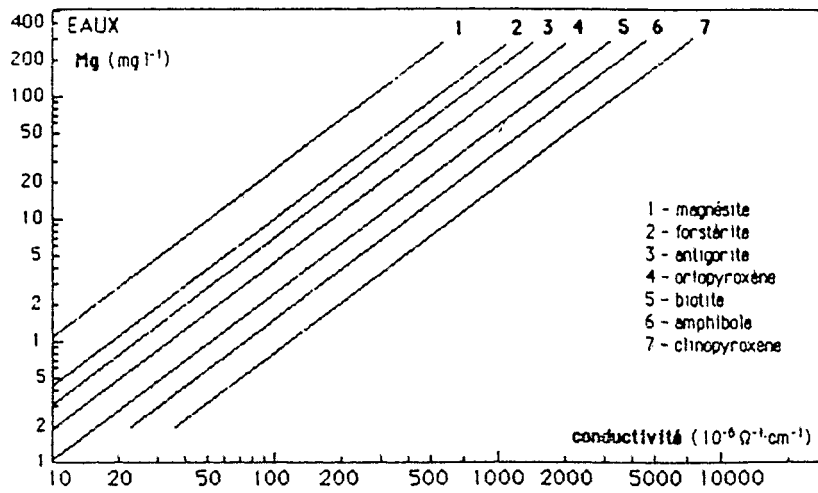


Fig. 1. — Famille de droites représentant la variation de la concentration du magnésium en fonction de la conductivité électrique des solutions (en coordonnées logarithmiques).

Fig. 1. — Family of straight lines illustrating the variation of the concentration of magnesium versus the electrical conductivity in aqueous solutions (with logarithmic co-ordinates).

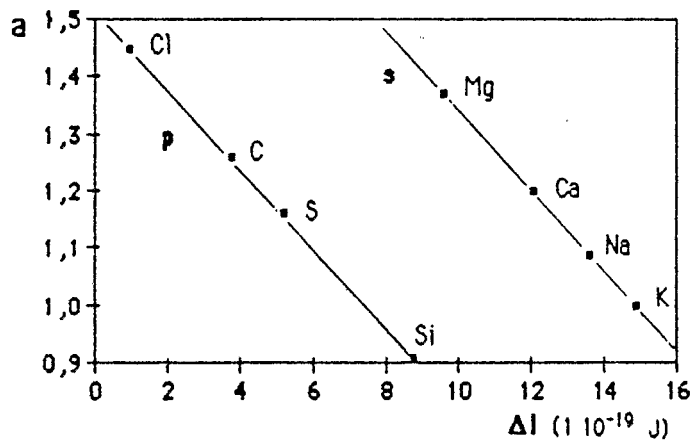


Fig. 2. — Variation du paramètre a en fonction de l'écart ΔI entre le potentiel d'ionisation de l'oxygène et celui des éléments dissous. Leur configuration électronique externe (s ou p) introduit deux relations linéaires différentes.

Fig. 2. — Angular coefficient a dependence of the ΔI gap between the ionization potentials of oxygen and dissolved elements. Their external electronic configuration (s or p) defines two different linear functions.