

# COORDINATION DES IONS $\text{NO}_3^-$ : 3) PMF

PMF : Energie libre d'association de la paire  $\text{Nd}^{3+}-\text{NO}_3^-$  dans l'eau, le **méthanol** et l'**octanol**

Monodentate

Monodentate



C'est la solvatation des ions ( $\text{Ln}^{3+}$  **ET**  $\text{NO}_3^-$ ) qui impose :

1. La nature de la paire d'ions
2. Le mode de coordinations des ions  $\text{NO}_3^-$

PMF ( $k_B T$ )

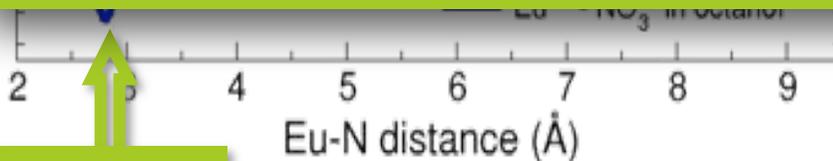
$\text{H}_2\text{O}$  pour remplir la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination des **deux** ions :

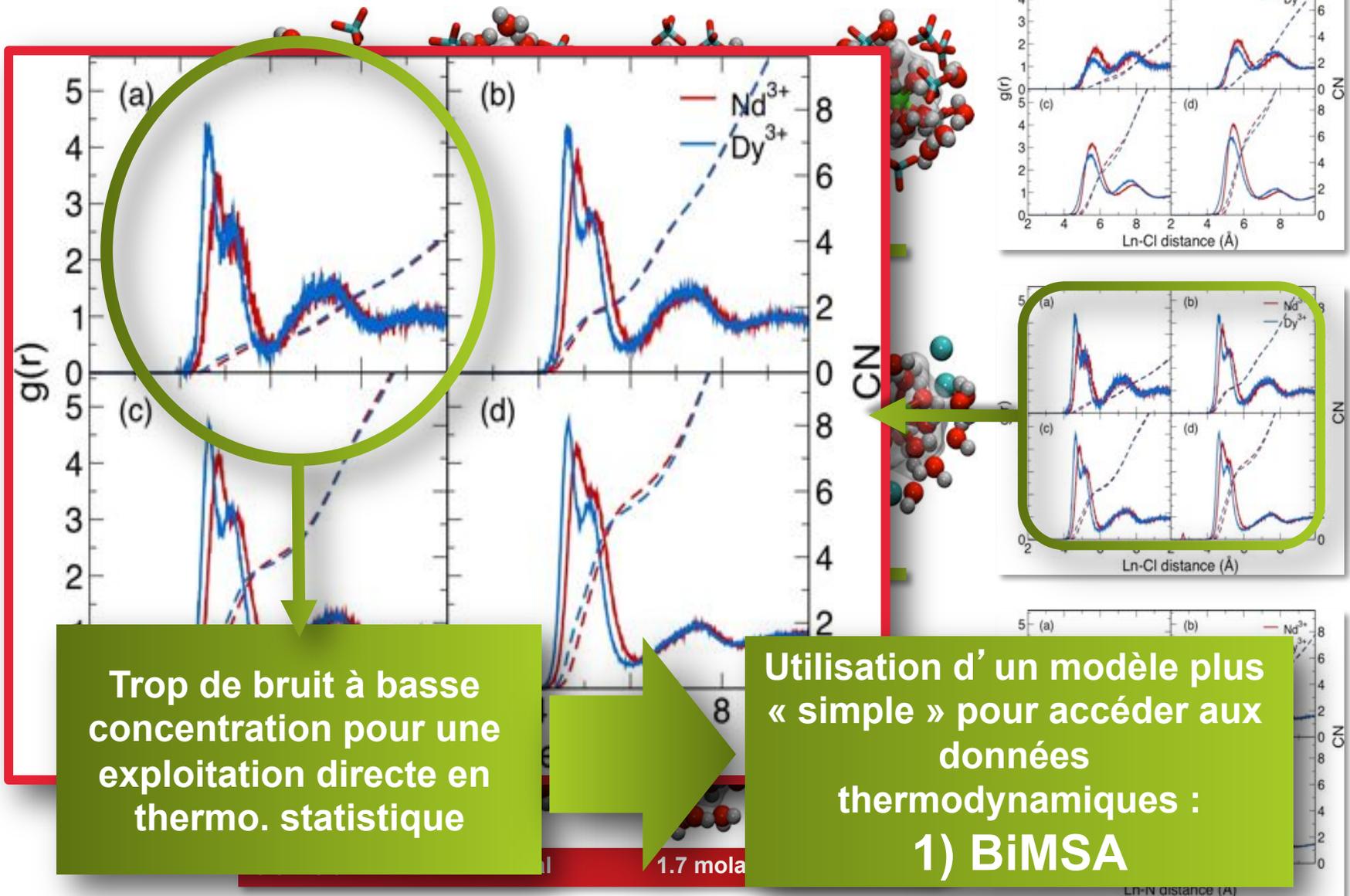
1. Coordination monodentate
2. Dissociation de la paire d'ion

→ **Spéciation dans les phases aqueuse & organique**

Bidentate

Bidentate





Trop de bruit à basse concentration pour une exploitation directe en thermo. statistique

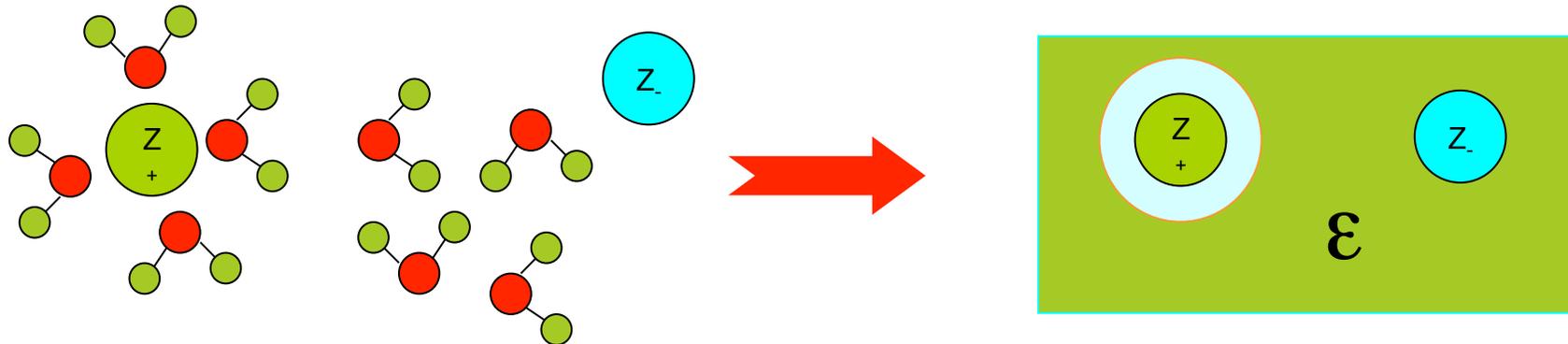
Utilisation d'un modèle plus « simple » pour accéder aux données thermodynamiques :  
1) BiMSA

1.7 mola

Ln-N distance (Å)

La théorie **MSA** (Mean Spherical Approximation) permet d'obtenir les **coefficient osmotiques**  $\Phi$  en fonction de la molalité  $m$ . MSA résulte d'une formulation des distributions des ions dans un milieu donné.

*Model primitif:*

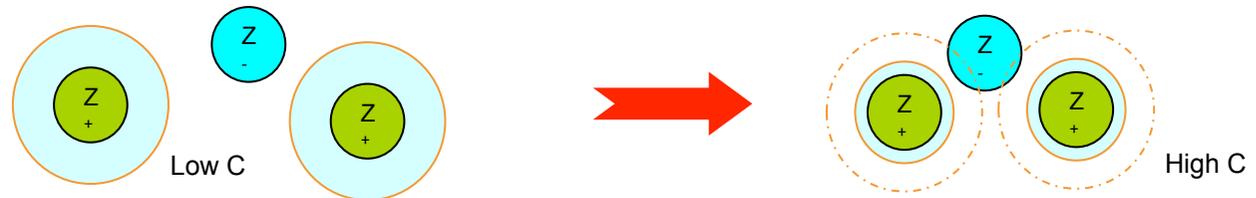


Solvant pris en compte en tant que continuum

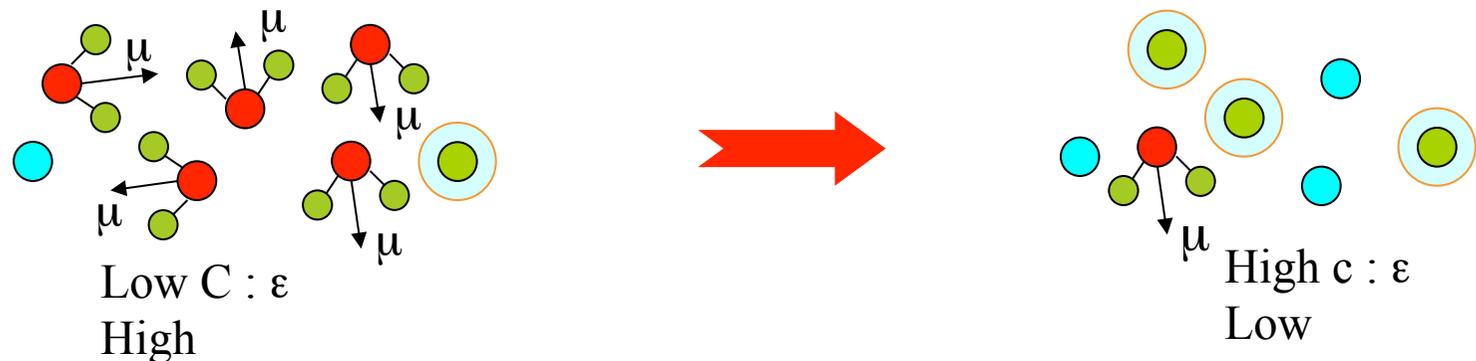
Les ions (chargés  $z_+$  ou  $z_-$ ), sont représentés par des sphères dures, avec leurs sphères d'hydratation, de diamètres respectifs  $\sigma_{(0)}$  (cation) et  $\sigma_-$  (anion).

**BIMSA** : trois paramètres supplémentaires pour améliorer le modèle :

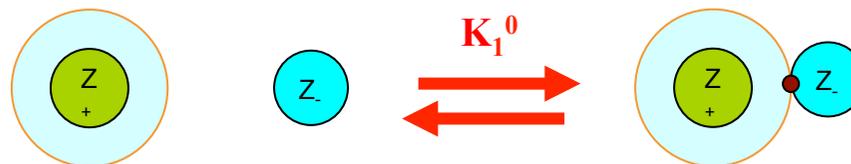
**1. Diminution de la taille du cation hydraté avec l'augmentation de la concentration:**  $\sigma_{(1)}$



**2. Diminution de la permittivité, prise en compte de la baisse de population des molécules dipolaires aux hautes concentrations :**  $\alpha$



**3. Constantes d'association :**  $K_1, K_2$



## 8 (6) Paramètres :

$z_+, z_-, \sigma_+^{(0)}, \sigma_-, \sigma^{(1)}, \alpha, K_1^0, K_2^0$   Resultats :  $\Phi = f(m)$  et  $\gamma = f(m)$

$$\sigma_+ = \sigma_+^{(0)} + \sigma^{(1)}C_S$$

Coefficient d'activité  $\gamma$  :  $\ln \gamma = \Phi - 1 + \int_0^m \frac{\Phi - 1}{m} dm$       Activité d'eau  $a_w$  :  $\Phi = - \frac{1000 \ln a_w}{\nu m M_{H_2O}}$

Calculs avec les équations MSA :

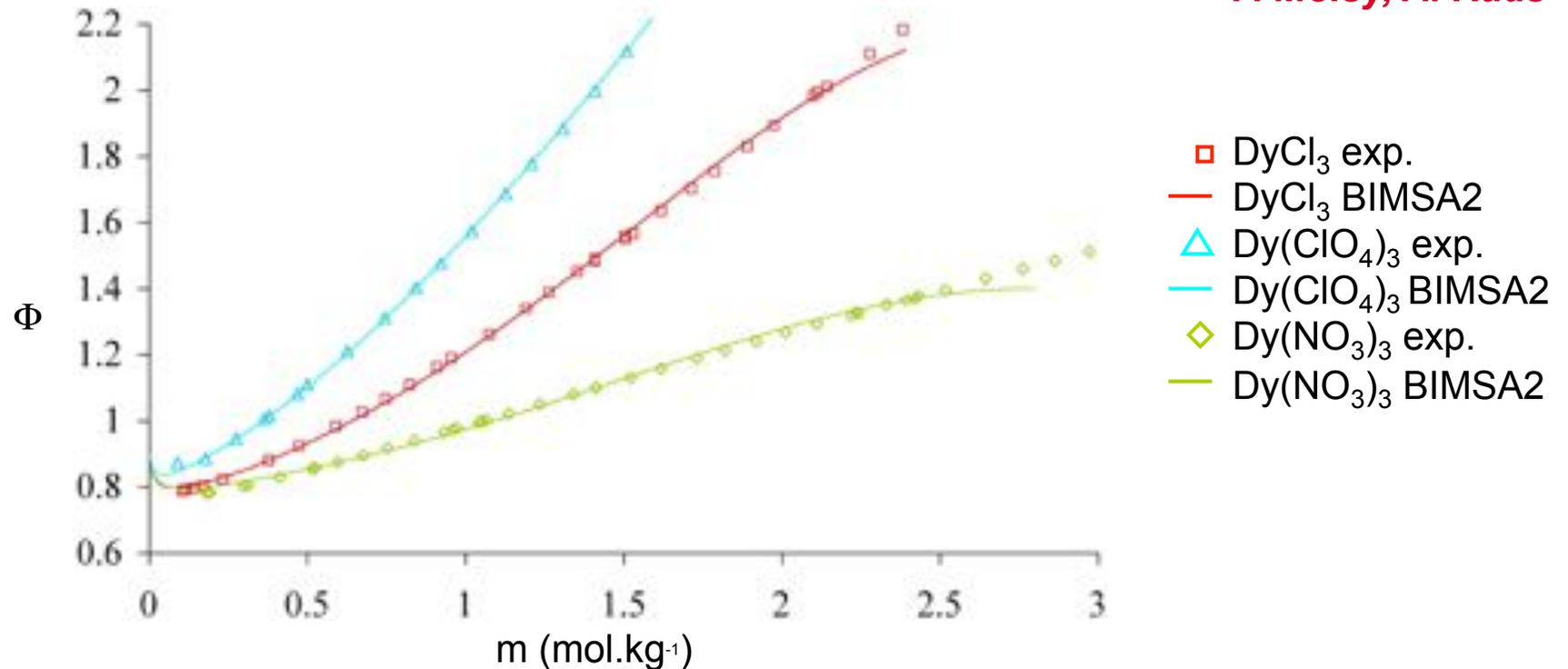
Approximés mais solution **analytique**

Paramètres optimisés par une méthode des moindres carrés (Marquardt)

*Ils doivent être en accord avec les propriétés microscopiques de l'électrolyte (Dynamique moléculaire, expériences)*

- Solutions binaires aqueuses de  $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{DyCl}_3$  et  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$

*J.-P. Simonin,  
O. Bernard,  
P. Moisy, A. Ruas*



Bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées avec un jeu de paramètres **homogènes et transférable**

Légère déviation pour les concentrations les plus élevées ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ )

## 6 Paramètres :



Tailles des ions  
hydratés

- Valeurs expérimentales
- Modélisation ?

Liées à des valeurs expérimentales ?

Modélisation microscopique

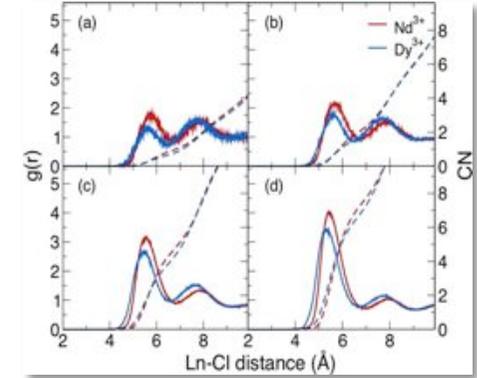
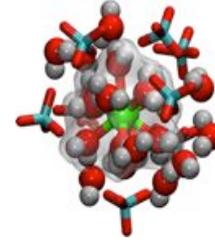
$\sigma_+^{(0)}$  &  $\sigma_-$  : doivent avoir des valeurs communes pour différents sels

UV-Vis, EXAFS & SLRT  
1<sup>ere</sup> sphère de coordination

Simulations DM  
1<sup>ere</sup> & 2<sup>eme</sup> sphères de coordination

## 6 Paramètres :

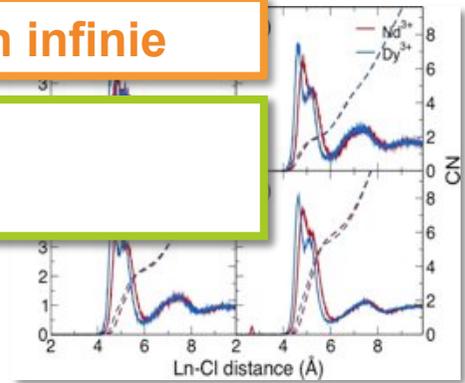
$z_+, z_-, \sigma_+^{(0)}, \sigma_-^{(0)}, \sigma_+^{(1)}, \sigma_-^{(1)}, \alpha, K_1^0, K_2^0$



1. Taille du cation hydraté à dilution infinie

2. Évolution de cette taille avec la concentration

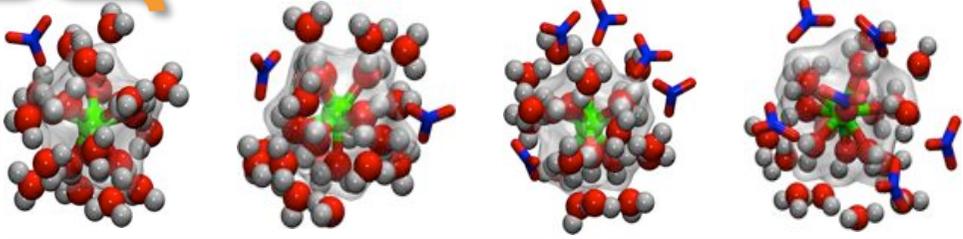
Cl<sup>-</sup>



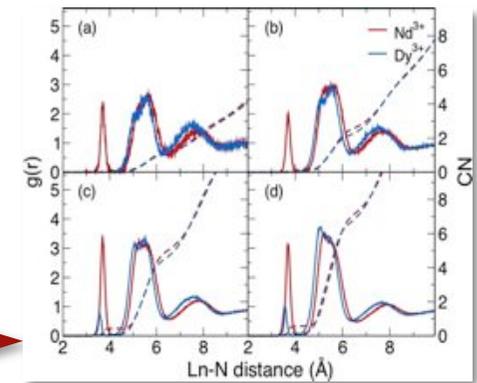
2.

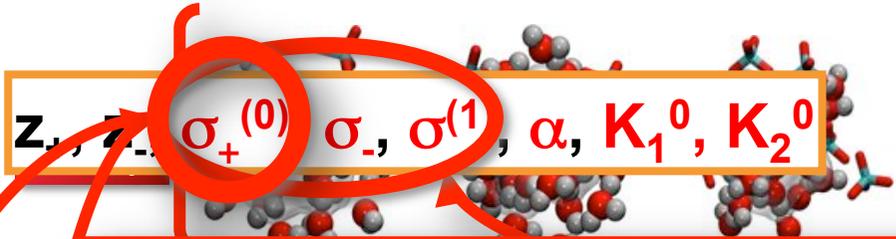
1.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>



0.5 molal      0.9 molal      1.7 molal      3.1 molal



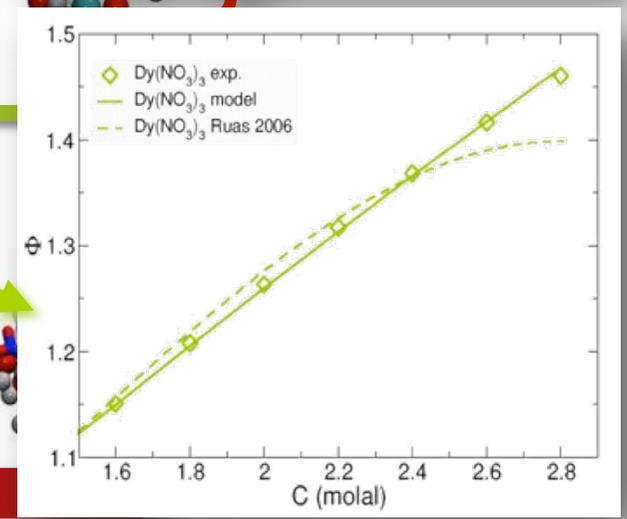
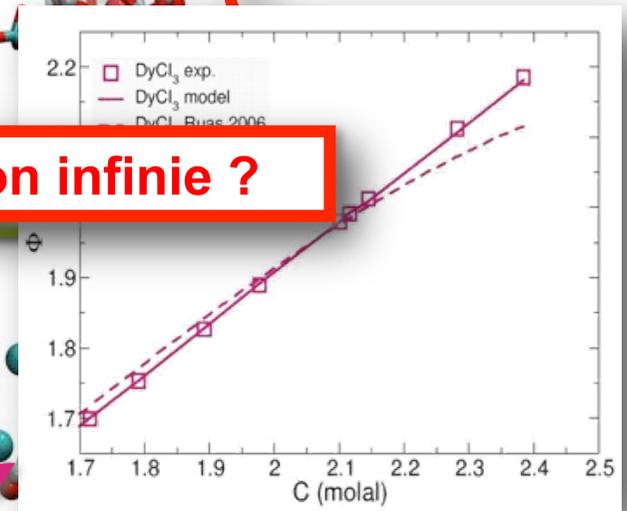
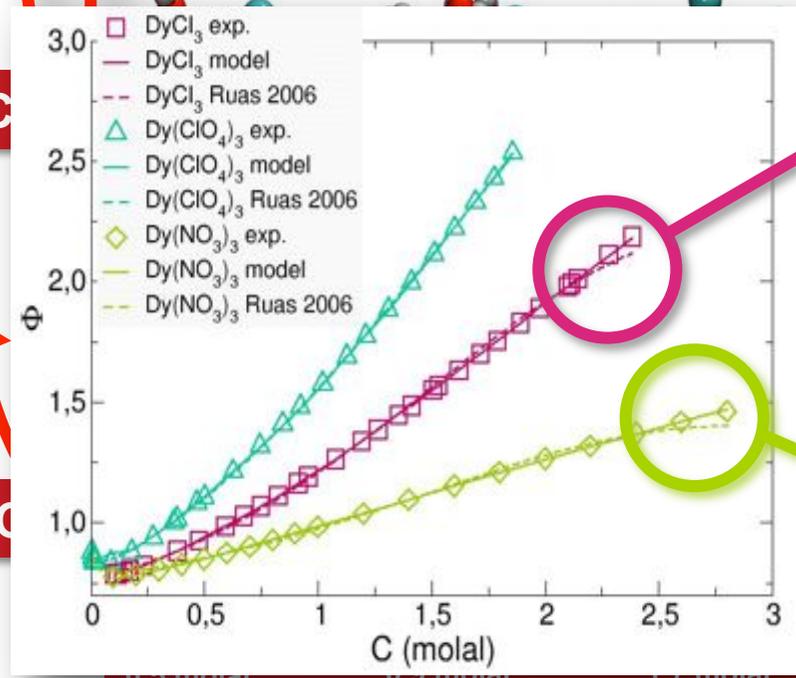


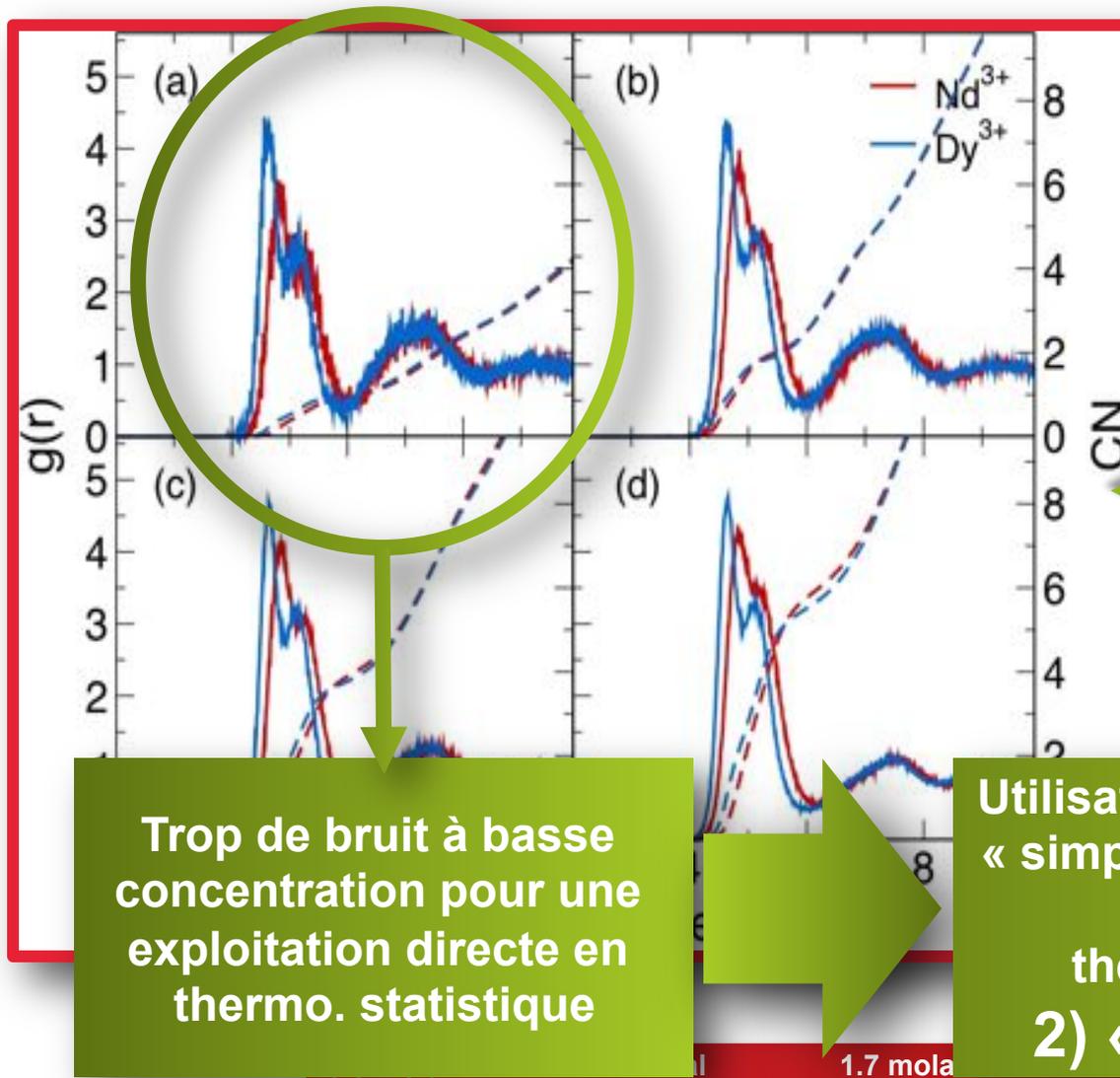
**Taille du cation hydraté à dilution infinie ?**

BIMSA

C

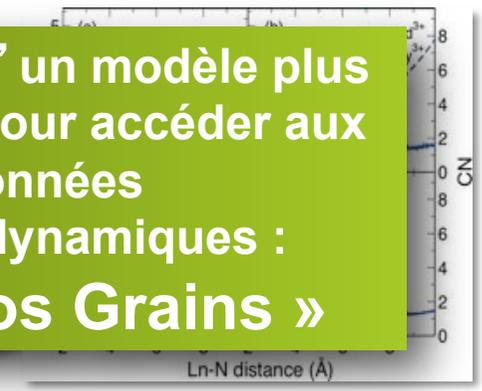
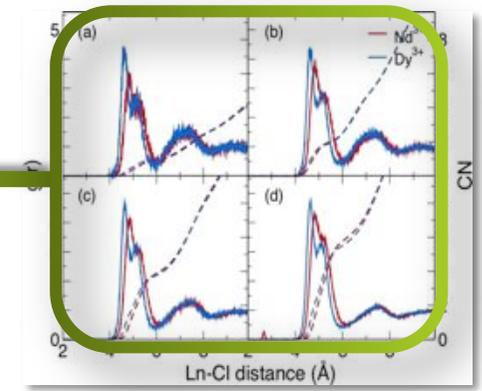
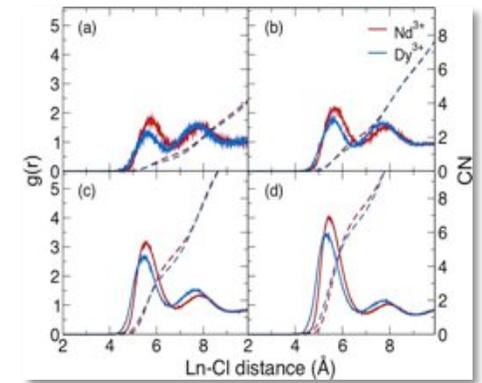
NO





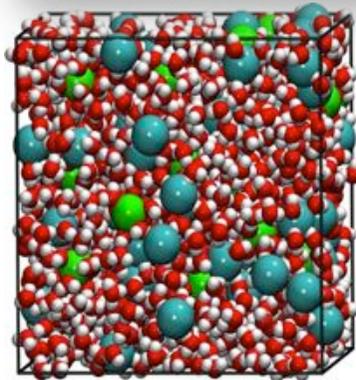
Trop de bruit à basse concentration pour une exploitation directe en thermo. statistique

Utilisation d'un modèle plus « simple » pour accéder aux données thermodynamiques :  
2) « Gros Grains »



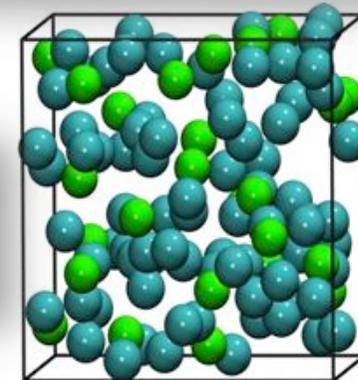
J.-F. Dufrêche, J. Molina - ICSM

Modèle microscopique



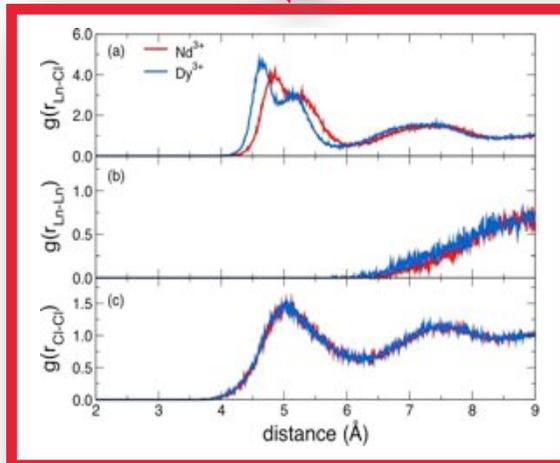
D.M.  
(solvant explicite)

Modèle « Gros Grains »



Monte-Carlo  
(solvant implicite)

Fonctions de distribution radiale des paires d'ions



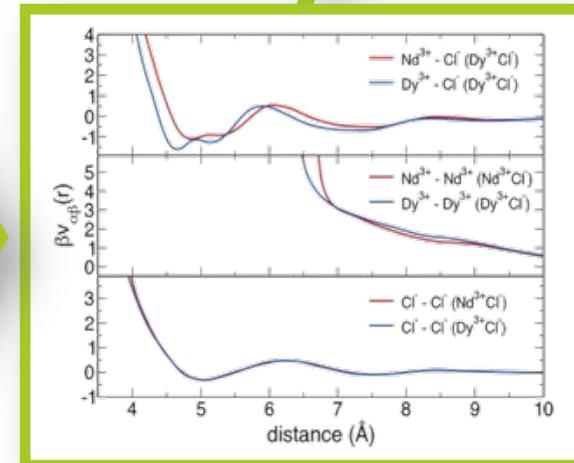
$$-k_B T \ln g(r) = V_{eff}$$

Utilisation de la relation Ornstein-Zernike dans l'espace de Fourier

Détermination des potentiels effectifs Mac Millan Mayer (Reverse HNC)

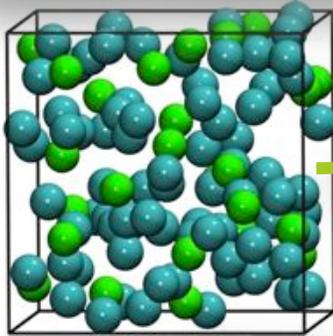
Séparation soluté / solvant dans la fonction de partition

Potentiels effectifs des paires d'ions

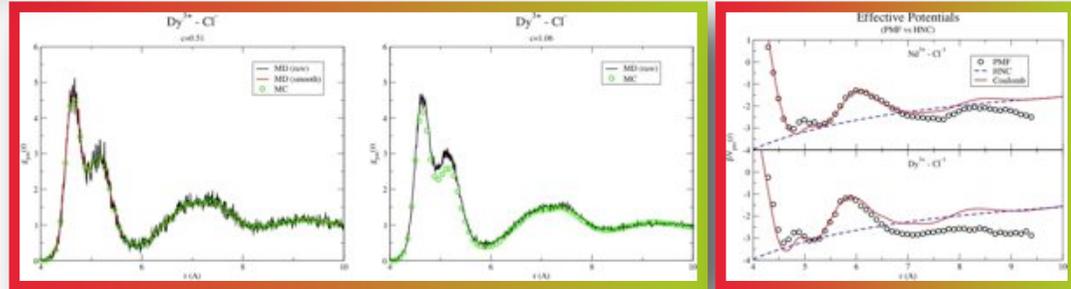


# MODÈLES « GROS-GRAINS »

Modèle « Gros Grains »

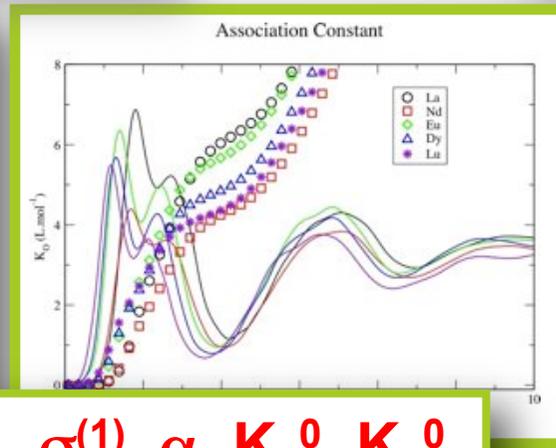
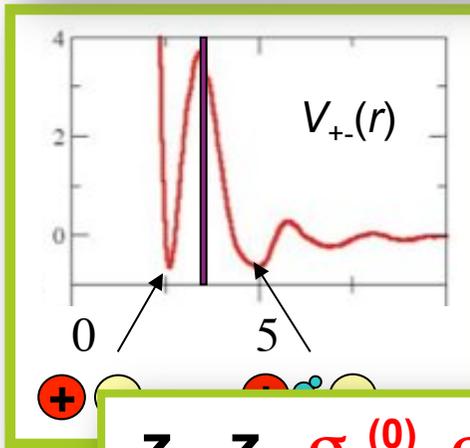


Comparaison avec les données issues de la DM

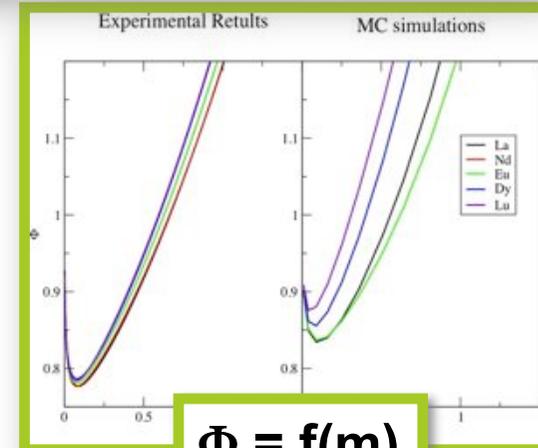


Calcul de paramètres de BIMSA

Calcul direct de la pression osmotique



$z_+, z_-, \sigma_+^{(0)}, \sigma_-, \sigma^{(1)}, \alpha, K_1^0, K_2^0$



$\Phi = f(m)$

## Dynamique moléculaire :

Phase aqueuse

*Mode de coordination des  $\text{NO}_3^-$  : expériences  
(IR / RAMAN / CQ)*

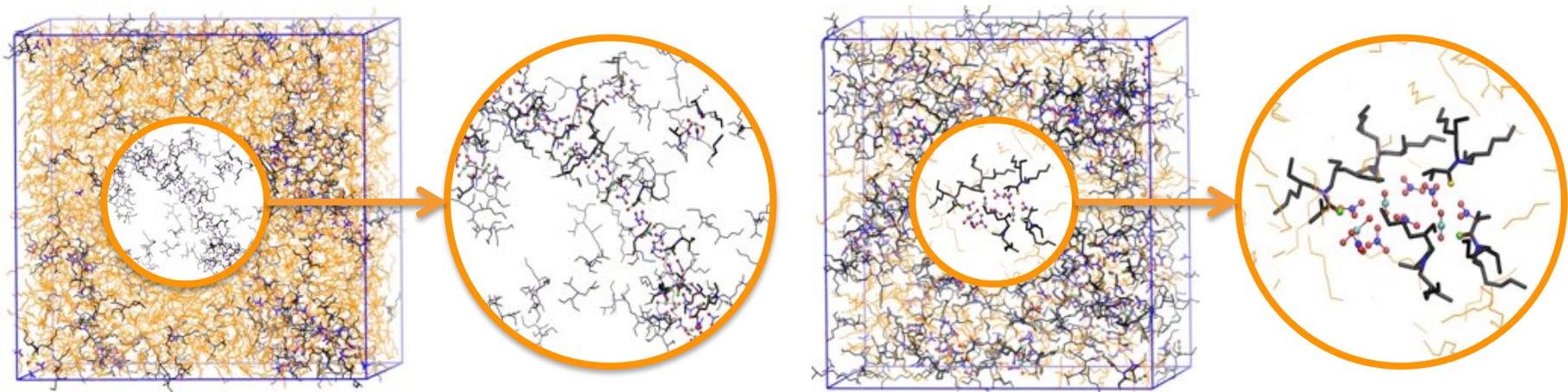
*Complexation dans les milieux concentrés*

*Amélioration du modèle (Transfert de charge ?)*

Phase organique

*Spéciation*

*Agrégation (organisation supramoléculaire)*



### Calculs de coefficients d'activité :

Améliorer le modèle « gros grains »

*Coefficients osmotiques*

*Paramètres (taille du cation hydraté, constantes  $K_1$  et  $K_2$ , etc.)*

Utilisation de BIMSA

*Détermination des données binaires fictives*

*Extension aux actinides(III)*

Concept des solutions simples

*Mélanges ternaires*

*Prise en compte des activités dans la modélisation des procédés*

MERCİ :

Magali Duvail  
 Alexandre Ruas  
 Philippe Moisy  
 Mireille Guigues  
 Christophe Den Auwer  
 Christophe Moulin  
 Laurent Venault



Jean-François Dufrêche  
 John Molina



AMPLI

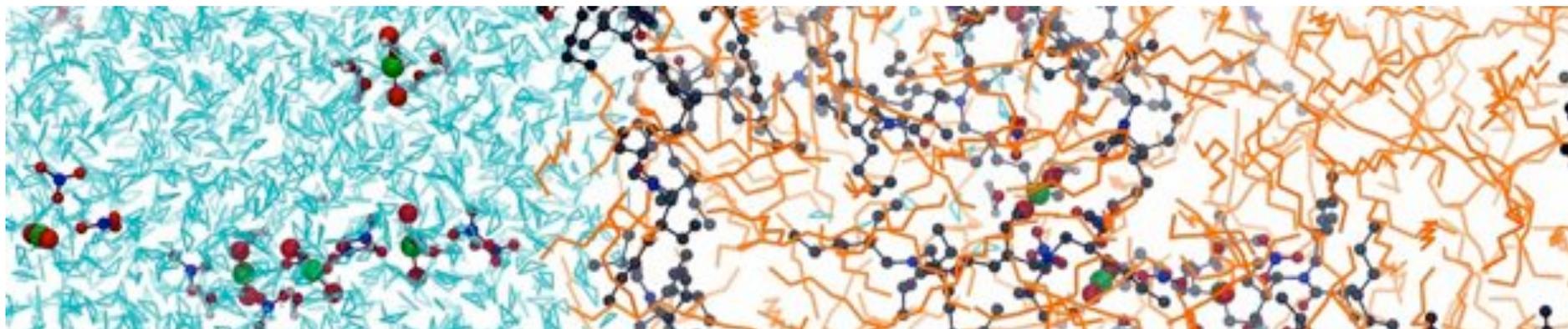
Approche Multi-échelles  
 du Partage de soluté  
 entre phases Liquides



Jean-Pierre Simonin  
 Olivier Bernard  
 Pierre Turq



Ruas, A.; Guilbaud, P.; Den Auwer, C.; Moulin, C.; Simonin, J. P.; Turq, P.; Moisy, P. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110 (41), 11770-11779.  
 Duvail, M.; Ruas, A.; Venault, L.; Moisy, P.; Guilbaud, P. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (2), 519-530.  
 Molina, J. J.; Duvail, M.; Guilbaud, P.; Dufreche, J. F. *J. Mol. Liq.* **2010**, 153 (2-3), 107-111.  
 Duvail, M.; Guilbaud, P. *PCCP* **2011**, 13 (13), 5840-5847.  
 Molina, J. J.; Duvail, M.; Dufreche, J. F.; Guilbaud, P. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115 (15), 4329-4340.



Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Marcoule | 30207 Bagnols sur Cèze Cedex

DEN  
DRCP  
SCPS  
LILA

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019