

Plan de l'exposé

- **Nature des solutions d'électrolytes**
- **Interactions propres aux solutions d'électrolytes**
- **Grandeurs spécifiques**
- **Systemes d'électrolytes**
en relation avec les problèmes de représentation
- **Modèles d'électrolytes**
familles de modèles



Qu'est-ce qu'une solution d'électrolytes?

$$C_{\nu^+} A_{\nu^-} = \nu_+ C^{Z_+} + \nu_- A^{Z_-}$$

avec $\sum \nu_+ Z_+ = -\sum \nu_- Z_-$

- Conséquence de la présence d'anions et de cations:
les γ_{ioniques} ne sont pas observables (mais donnés par les modèles)
→ coefficients d'activité moyens

$$(\nu_+ + \nu_-) \text{Ln } \gamma_{\pm} = \nu_+ \text{Ln } \gamma_+ + \nu_- \text{Ln } \gamma_-$$



Interactions propres aux solutions d'électrolytes

- Interactions électrostatiques entre charges permanentes
- Modélisées depuis les travaux de Debye-Hückel (1923)

$$\phi(r) = \frac{q^+ q^-}{4\pi\epsilon_0 D r} \quad \Rightarrow \quad \ln \gamma_i = - A^{DH} (Z_i)^2 \sqrt{I_c}$$

où la force ionique est définie par:

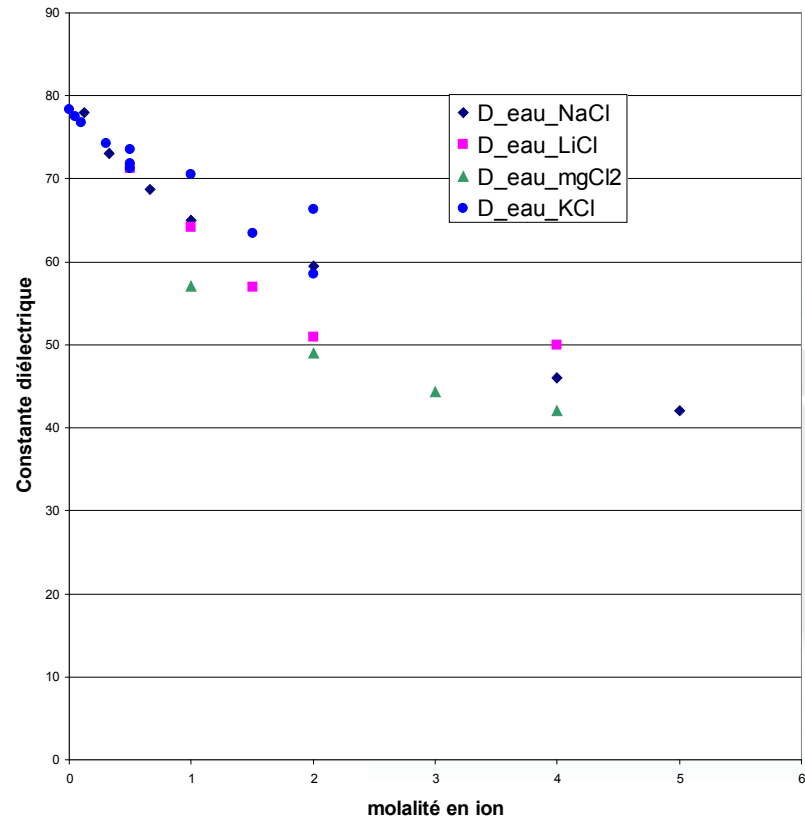
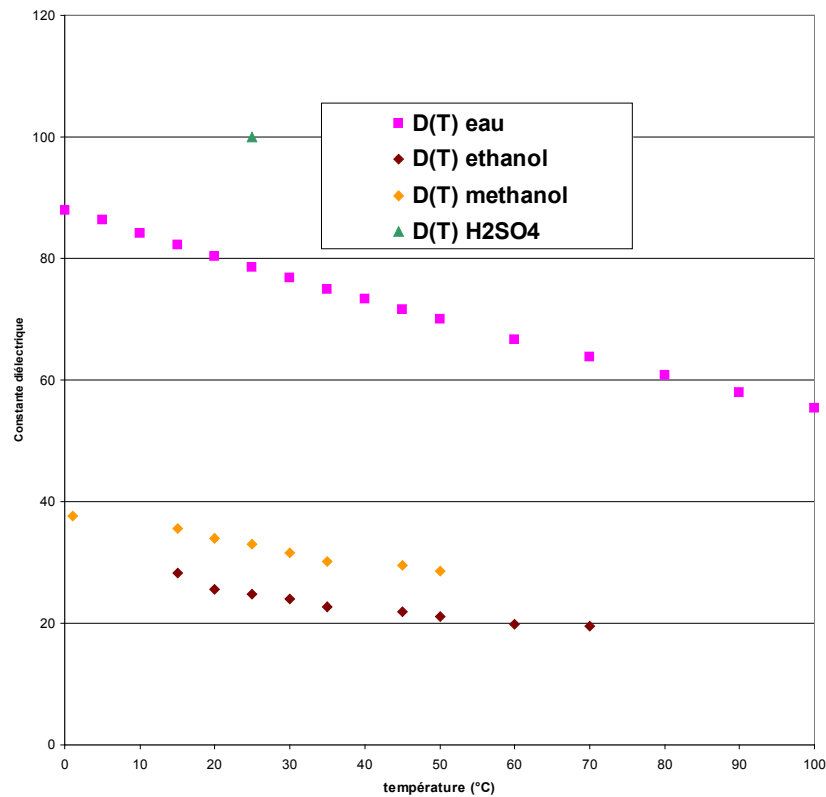
$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{ions} C_i (Z_i)^2$$

et A^{DH} est inversement proportionnel à $(D.T)^{1.5}$

- actuellement plutôt représentées par le modèle MSA (Mean Spherical Approximation) qui tient compte de la taille des ions

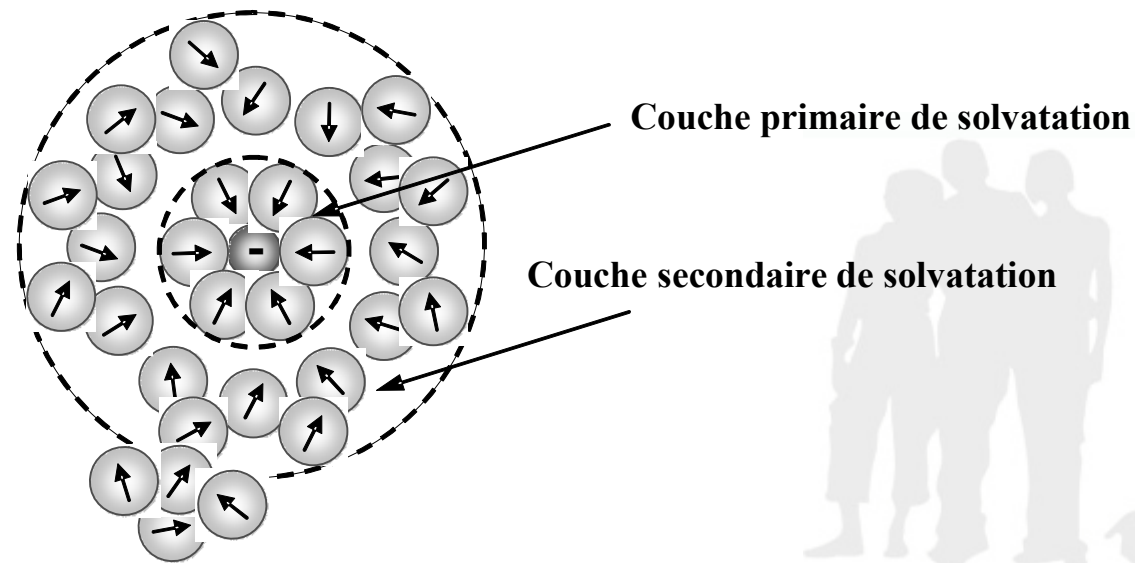
Interactions propres aux solutions d'électrolytes

- Constante diélectrique
 - Valeur d'autant plus élevée que la molécule est polaire
 - Varie avec la température et la **teneur en ions**



Interactions propres aux solutions d'électrolytes

- Interactions « de solvation »
 - Charges dipôles
 - Charges dipôles induits...
 - Structuration / déstructuration du solvant (effet destructurant en général sauf pour certains ions tels que Li^+)



Interactions propres aux solutions d'électrolytes

- Les diamètres solvatés diffèrent des diamètres cristallins

Ainsi les rayons de Stokes peuvent être calculés en appliquant l'expression de Stokes-Einstein:

$$\lambda_i = \frac{A |Z_i|}{\eta_0 r_i}$$

	R Pauling	R Stokes
Li+	0.6	2.38
Cs+	1.69	1.19
Mg2+	0.65	3.47
Cl-	1.81	1.21

Valeur de quelques rayons de Stokes (d'après Nightingale, 1959)

Grandeurs usuelles propres aux électrolytes

◆ Molalité (mole par Kg de solvant)

◆ Grandeurs d'excès

- Coefficients osmotiques (mesures précises par **la méthode isopièstique**)

$$\phi = - \frac{Ln a_s}{M_s(Kg) \sum_{solutés} m_i}$$

- Coefficients d'activité moyens (souvent via Gibbs- Duhem; mais mal définis dans les mélanges)

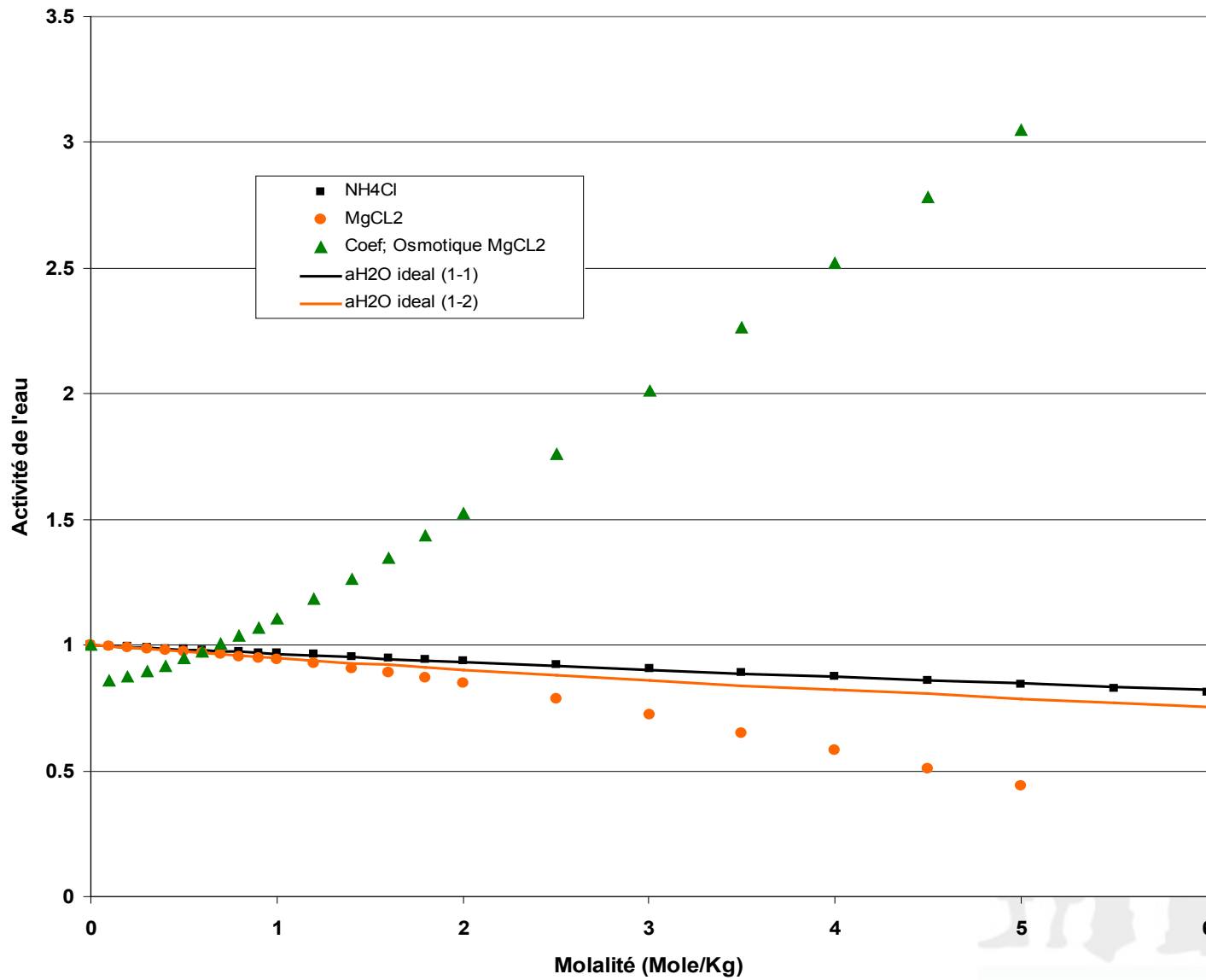
◆ Grandeurs enthalpiques ou volumiques

- Grandeurs molaires partielles apparentes (**chaleur de dilution**)

$$\phi_H = \frac{H - n_s h_s^0}{n_s}$$

Rq: Importance de la sensibilité des données (activité du solvant / coef. osmotique)

Effet de la concentration ionique sur l'activité du solvant



Grandeurs usuelles propres aux électrolytes

◆ Echelles

- Etat de référence = dilution infinie et 3 échelles existent selon que l'on aille vers cette référence en molalité, en fraction molaire ou en concentration:

$$\gamma_{m,i}; \gamma_{x,i} \text{ et } \gamma_{c,i}$$

- Les constantes d'équilibre sont également en 3 échelles
- La plupart des coef. d'activité expérimentaux sont en échelle de molalité

◆ Grandeurs réelles ou apparentes

Ex: Eau - H₂SO₄

- Molalités apparentes : H₂O + H₂SO₄
- Molalités réelles: H₂O + H⁺ + H₂SO₄ + HSO₄⁻ + SO₄²⁻ (fonction de la dissociation)

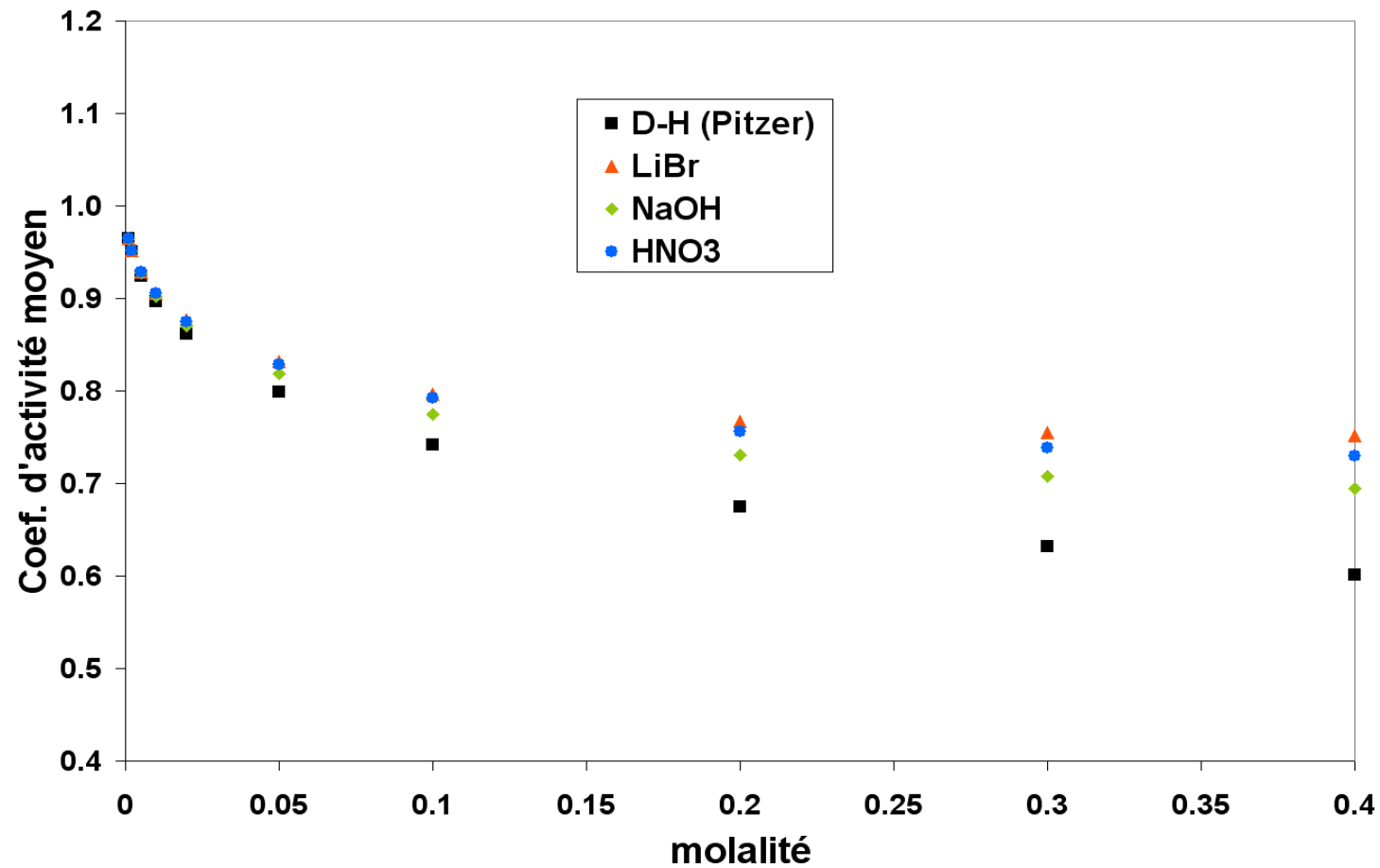
Rq: Certaines hypothèses sont nécessaires, comme, par exemple, pour les coefficients osmotiques.

$$\phi = -Ln a_s \frac{x_x}{\sum_{solutes} x_i}$$

Classes de systèmes d'électrolytes

◆ Solutions diluées

- Les principales interactions sont entre charges



Classes de systèmes d'électrolytes

◆ Solutions diluées

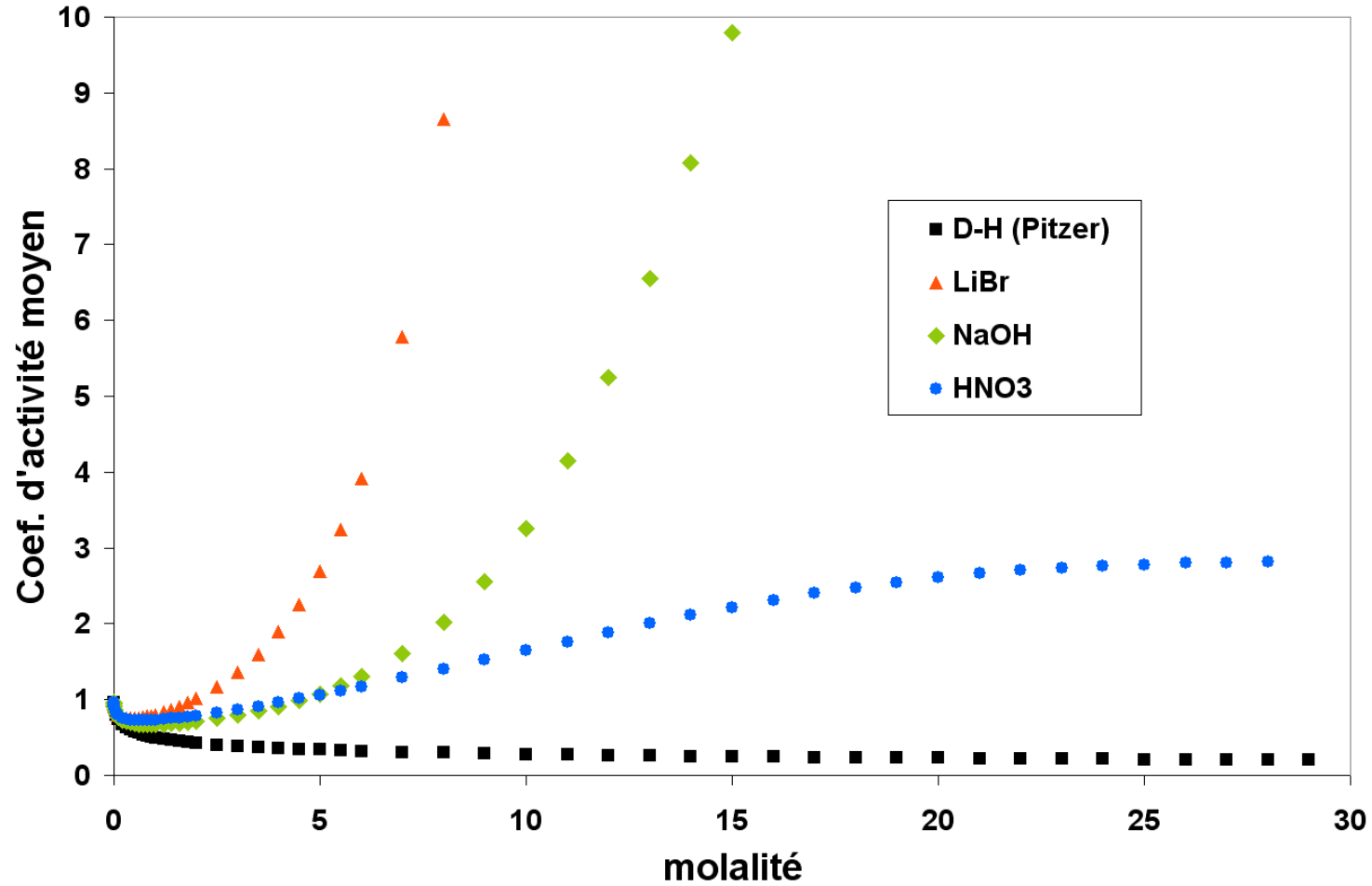
- Les principales interactions sont entre charges

◆ Domaine de molalité moyen

- Environ 0-6 mole/Kg pour les 1-1
- Systèmes tests pour les modèles
- Couplage entre interactions électrostatiques et de solvation
- Rapport n_s/n_{ion} suffisant pour garder la solvation proche de la dilution infinie



Fonctions d'excès : coef. d'activité moyen



Classes de systèmes d'électrolytes

◆ Solutions diluées

- Les principales interactions sont entre charges

◆ Domaine de molalité moyen

- Environ 0-6 mole/Kg pour les 1-1
- Systèmes tests pour les modèles
- Couplage entre interactions électrostatiques et de solvation
- Rapport n_s/n_{ion} suffisant pour garder la solvation proche de la dilution infinie

◆ Systèmes très concentrés

- Alors les caractéristiques de la solvation changent

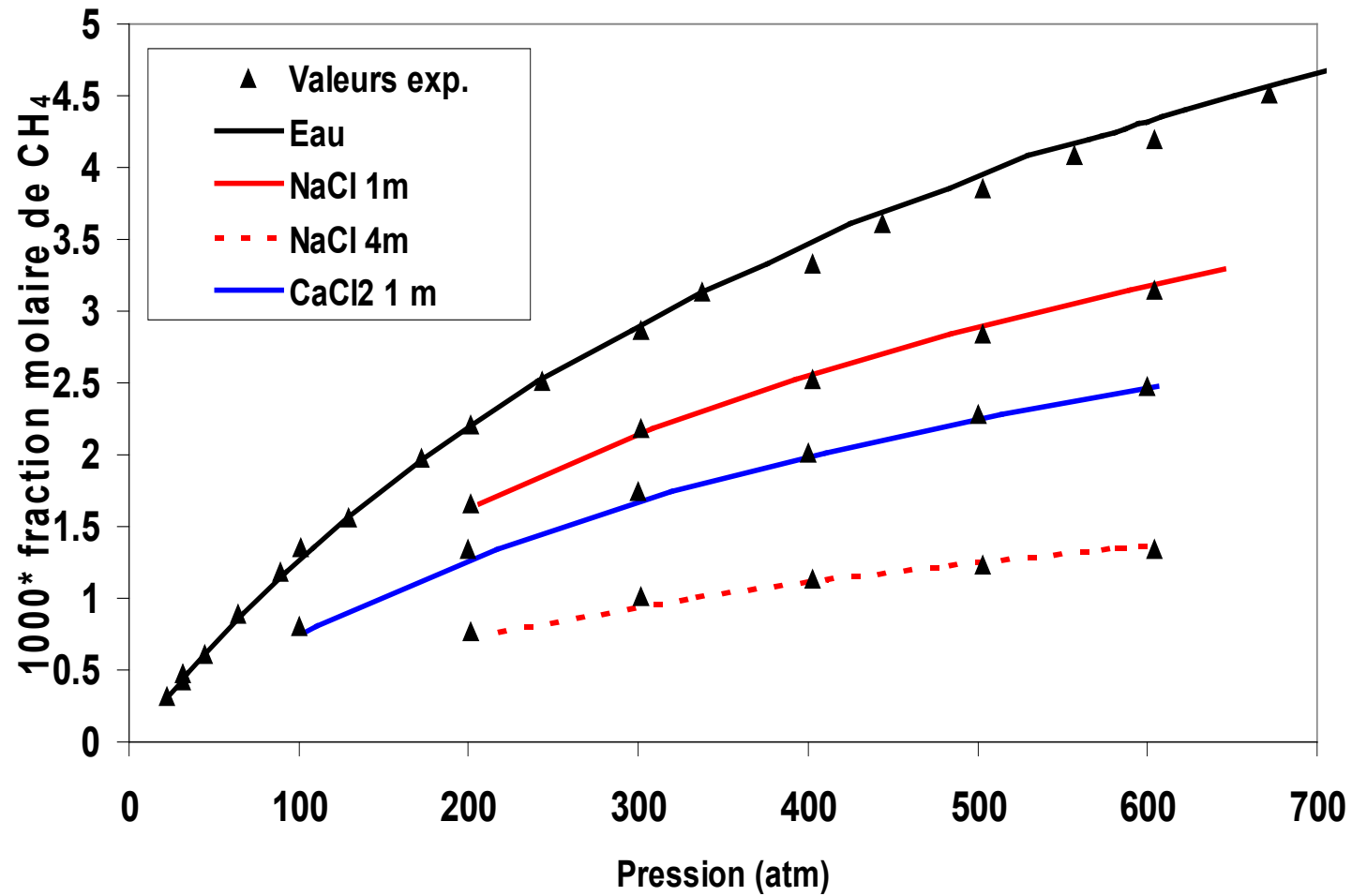
◆ Systèmes avec molécules autres que le solvant

- Nécessité d'avoir des paramètres d'interaction entre espèces moléculaires
- Ex: solubilité des gaz en présence de sel





Effet des sels sur la solubilité de CH_4 à 376K



Classes de systèmes d'électrolytes

◆ Systèmes avec équilibres chimiques

- Ex: absorption avec solvant chimique, hydrométallurgie
- Difficiles à modéliser:

Il faut en plus résoudre les calculs d'équilibres chimiques

Le nombre de paramètres (chimiques et d'interaction) augmente

→ risque de corrélation entre paramètres

Souvent les mesures / sous-systèmes manquent

exemple: Pour le système Eau – NaCl – CuCl₂, les binaires

eau – Na⁺ - [CuCl₃(H₂O)₃]⁻ ou eau - [CuCl (H₂O)₅]⁺ - Cl⁻

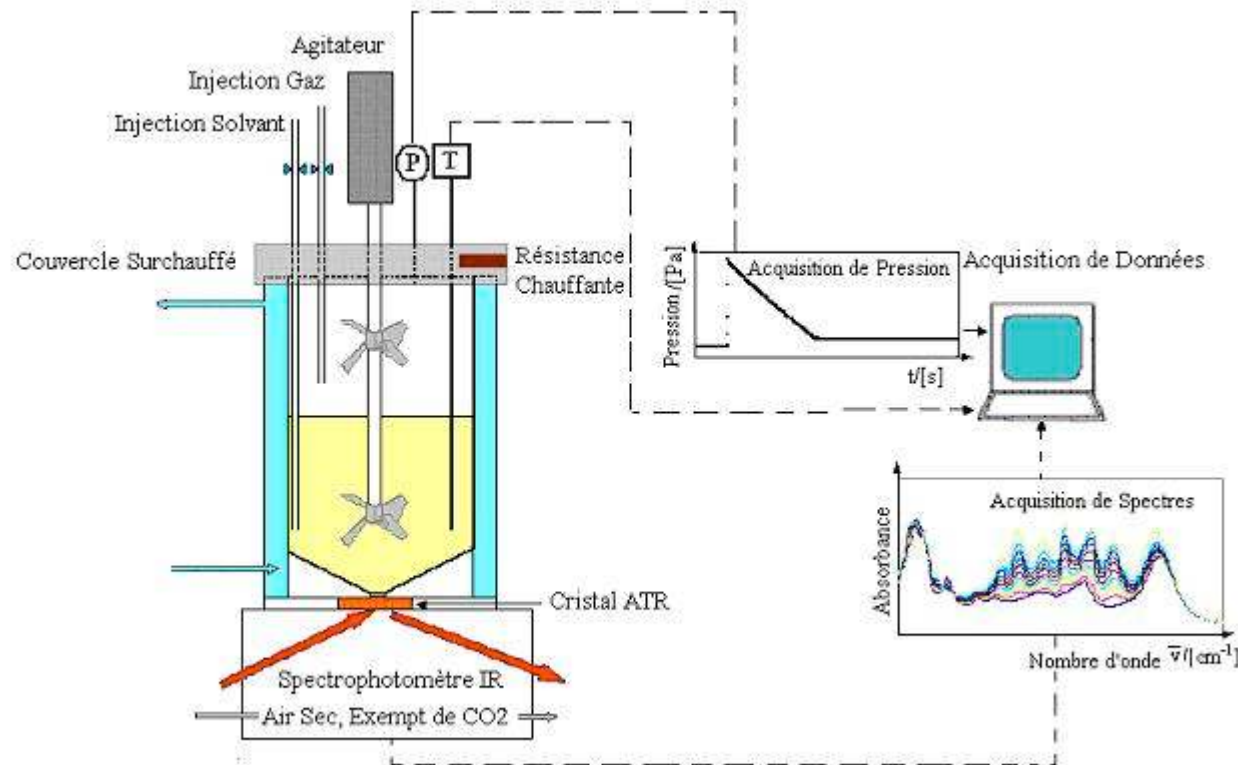
n'existent pas

- Des données de spéciation sont utiles **voire indispensables**
exemple des systèmes d'amine



Classes de systèmes d'électrolytes

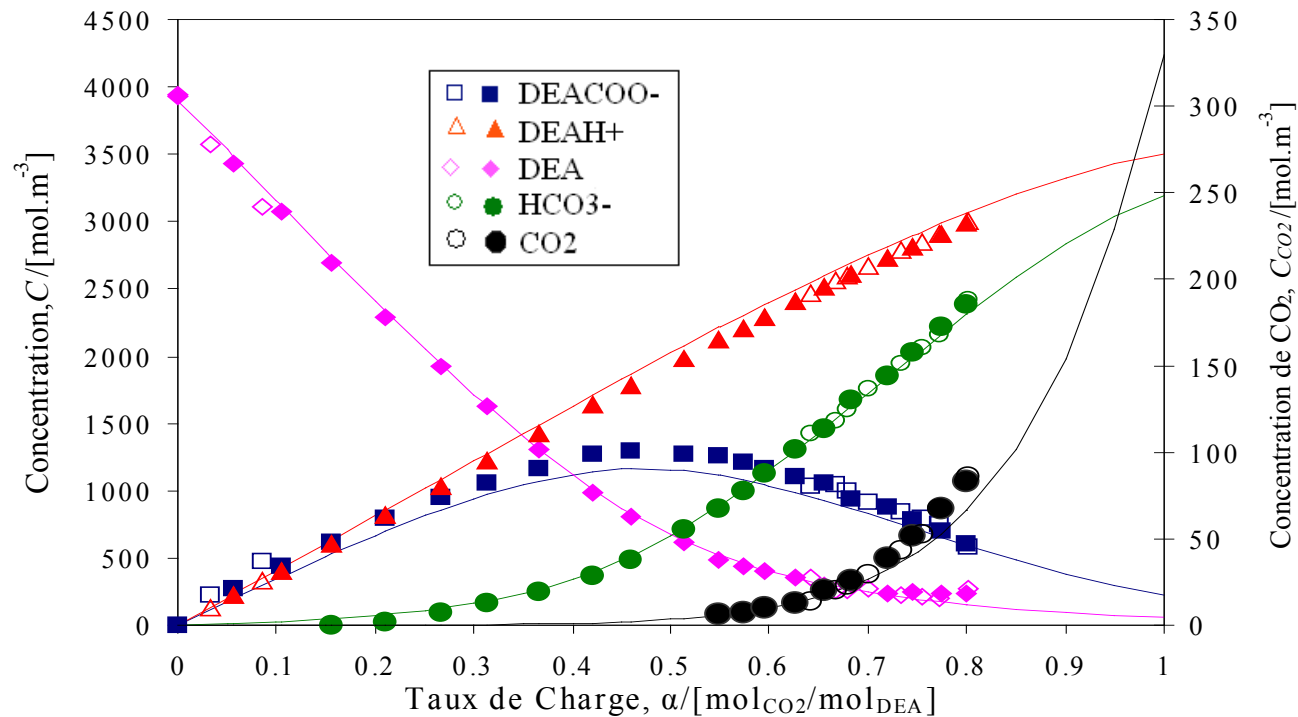
◆ Systèmes avec équilibres chimiques



Concentrations en
Amine
Amine protonée
Carbamate
HCO₃⁻
CO₂ moléculaire

Classes de systèmes d'électrolytes

◆ Systèmes avec équilibres chimiques



Mesure de la spéciation dans une solution eau-DEA-CO₂ et modélisation avec une équation d'état d'électrolyte avant implantation dans une modélisation cinétique

Classes de systèmes d'électrolytes

◆ Mélange de solvants

- Compétition / solvation
- Souvent les modèles ont des paramètres ac mais, en fait, qui dépendent du solvant
→ nécessité de lois de mélange

exemple système eau – CO2 – DEA - Méthanol

Le modèle (équation d'état d'électrolyte) utilise des paramètres liés à des diamètres solvatés qui varient selon:

$$\sigma_{DEAH^+}^{mixture} = x_{Water}^{salt\ free} \sigma_{DEAH^+}^{Water} + x_{Methanol}^{Salt\ free} \sigma_{DEAH^+}^{methanol}$$

◆ Autres cas

- Hautes températures [$T > 150^\circ\text{C}$] (favorise la formation de paires d'ions)
- Haute pression (nécessité d'utiliser une correction de Poynting)

Prédictivité dans le cas des systèmes d'électrolytes

◆ Systèmes multiconstituants /Binaires

- Calcul des densités ou des coefficients d'activité

$$\gamma_i = \frac{v_i m_i^* \gamma_i^*}{\sum_j v_j m_j}$$

◆ Paramètres ioniques ou d'électrolytes

- les paramètres ioniques permettent une prédictivité
- dans ce cas ils sont très contraints (valables pour un grand nombre de systèmes)

◆ Prédiction des paramètres ioniques

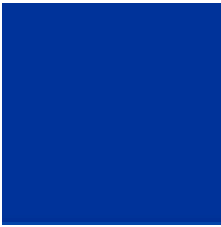
- Exemple d'une équation RKS étendue:

$$b_c = \lambda_1 \left(\sigma_c^{\text{Stokes}} \right)^3 + \lambda_2$$

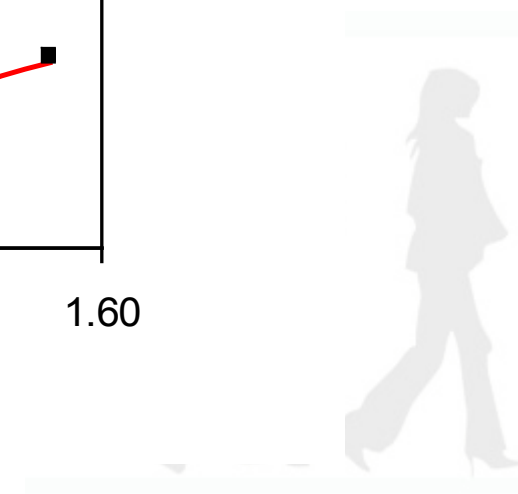
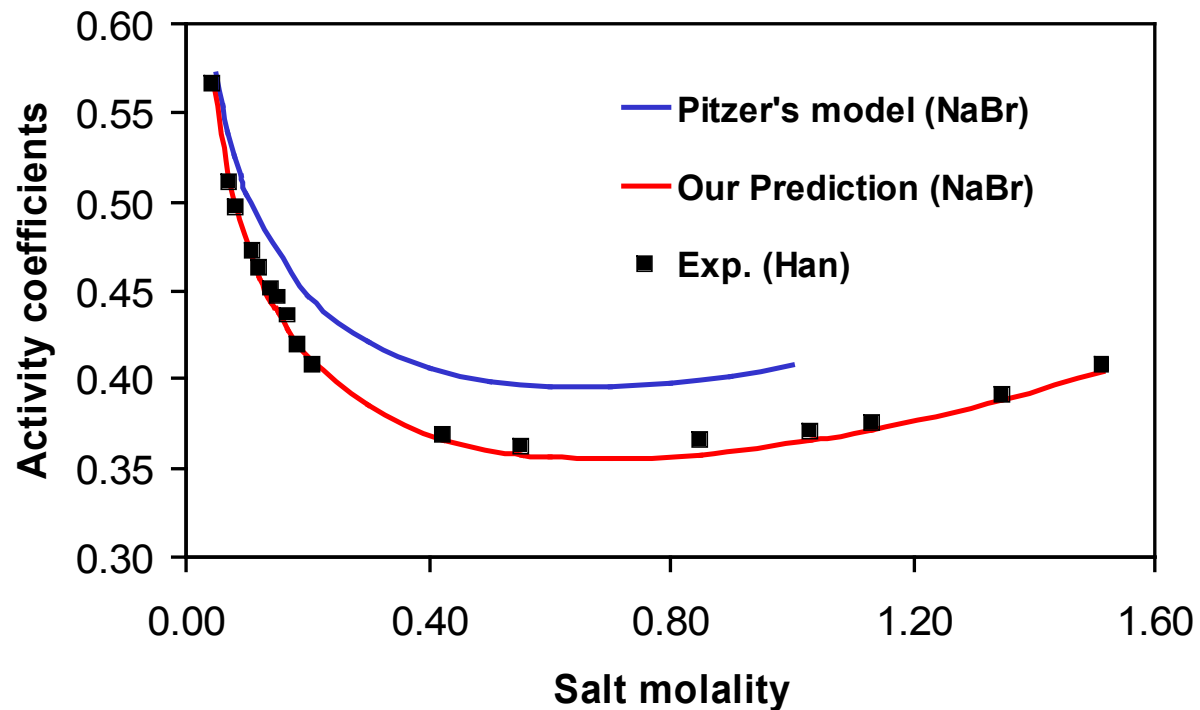
$$b_a = \lambda_1 \left(\sigma_a^{\text{Pauling}} \right)^3 + \lambda_2$$

$$W_{cw} = \lambda_3 \sigma_c^{\text{Stokes}} + \lambda_4$$

$$W_{ca} = \lambda_5 \left(\sigma_c^{\text{Stokes}} + \sigma_a^{\text{Pauling}} \right)^4 + \lambda_5$$



Methanol - NaBr System: representation of mean activity coefficients



Classes de modèles

◆ Modèles chimiques

- Modèle de Kent et Eisenberg (amines)

- Modèle de solvation chimique: $m S + E = \nu C$

+ : simple, efficace

- : modèle de lissage, non extrapolable, propre à chaque système

◆ Debye-Hückel et extensions simples

$$\ln \gamma_{\pm,c} = - \frac{A^{DH} |Z_+ Z_-| \sqrt{I_c}}{1 + Ba \sqrt{I_c}} + b I_c$$

+ : théorique (à dilution infinie), prédictif

- : domaine d'application très limité

(extensions de MSA via, en particulier, des variations du diamètre)



Classes de modèles

◆ Debye-Hückel + développement en m

- Bromley, Brønsted–Guggenheim–Scatchard $\ln \gamma_i = f^{\text{DH}}(I_m) + \sum_j \varepsilon_{ij} m_j$

+ : simple, à peu de paramètres (avantage / systèmes complexes)

- : non applicable aux systèmes avec molécules \neq solvant^a, flexibilité limitée, expression de γ_i

- Pitzer

$$\frac{G^{\text{ex}}}{n_w RT} = f^{\text{DHP}}(I_m) + \sum_i \sum_j \left(\beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} [g(I_m)] \right) m_i m_j + \sum_i \sum_j \theta_{ij} m_i m_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\sum_k m_k |z_k| \right) C_{ij} m_i m_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \psi_{ijk} m_i m_j m_k$$

+ : simple, nombreux paramètres publiés (y compris dépendance en T), précision et nombre de paramètres modulable (de 3 à 1 paramètre binaire et de 2 à 0 paramètre de mélange)

- : mal adapté aux systèmes avec molécules \neq solvant^a, limité en concentration (molalité)^b, paramètres ion-ion cachant l'effet du solvant

^a Il est toujours possible d'ajouter des interactions impliquant des molécules

^b Le modèle de Clegg-Pitzer dérive de celui de Pitzer mais est en fraction molaire et contient un terme spécifique d'interaction impliquant des molécules (Margules)

Classes de modèles

◆ Extension de modèles de non-électrolytes

- e-NRTL, LIQUAC, LIFAC, ...

Equation de base de e-NRTL^a

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \left(\frac{G^{ex}}{RT} \right)_{DH} + \left(\frac{G^{ex}}{RT} \right)_{local} + \left(\frac{G^{ex}}{RT} \right)_{Born}$$

+ : simples,

tiennent compte des interactions molécules-molécules,
récupération directe des paramètres issus d'études de systèmes sans ions,

applicables qu'il y ait ou non des ions,

souvent en fraction molaire (pas de limitation liée aux molalités)

- : manquent de signification physique, ne prennent pas en compte directement l'effet de pression, (pb du point critique peu pénalisant)

^a le terme de Born permet de changer de référence (dilution infinie dans l'eau) par représentation de l'énergie de transfert d'un solvant à un autre

Classes de modèles

◆ Equations d'état

- Exemples: Equations cubiques ou extension SAFT (exposé suivant)

$$\frac{a - a^0}{RT} = \left(\frac{a - a^0}{RT} \right)_{Rep} + \left(\frac{a - a^0}{RT} \right)_{Att} + \left(\frac{a - a^0}{RT} \right)_{Solv} + \left(\frac{a - a^0}{RT} \right)_{Coul}$$

- + : font le lien avec les équations d'état de non-électrolyte, tiennent compte directement de la pression, peuvent permettre de calculer les densités, comme le groupe précédent, elles tiennent compte des interactions molécule-molécule, sont applicables qu'il y ait ou non des ions, ont plus de signification physique que les modèles de G^{ex}
- : plus complexes d'un point numérique que les modèles de G^{ex}

