



UER de Chimie et Procédés

Modélisation des solutions d'électrolytes avec les équations d'état de type SAFT

Patrice Paricaud
UCP, ENSTA-ParisTech

**Colloque SFGP les Electrolytes
Mercredi 13 Juin, Mines-ParisTech**



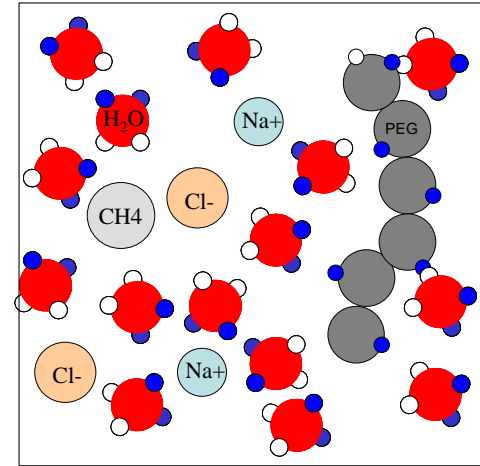
Résumé

- Principe des équations d'état pour solutions d'électrolytes
- Revue des équations d'état de type SAFT
- De la théorie Debye-Hückel aux termes de type MSA
- Interactions de solvation, constante diélectrique
- Applications (ePC-SAFT, SAFT-VRE)

SAFT-électrolytes

➤ Energie de Helmholtz A

$$A(T, V, x) = A^{saft} + A^{ion} + A^{solv}$$



A^{saft} : Forces de dispersion (répulsion/attraction), multipolaires, liaisons hydrogène

A^{ion} : Interactions coulombiennes entre les ions (Debye-Hückel, MSA, ..)

A^{solv} : Terme spécifique à certaines interactions entre les ions et le solvant (terme de Born, ion-dipôle, SR2, ..)

Corrections pour la passage de McMillan-Mayer (T, μ_{sol}) à Lewis – ~~R~~andall (T, P) négligée

SAFT: propriétés et équilibres

➤ Propriétés thermodynamiques

Pression: $P = - \frac{\partial A}{\partial V}$ \Rightarrow Masse volumique à T, P, x données (solution numérique)

Enthalpie: $H = -T^2 \frac{\partial(A/T)}{\partial T} + PV$

Potentiels chimiques

activités

fugacités

$$\mu_i = \frac{\partial A}{\partial N_i} = \mu_i^{ideal} + \mu_i^{res} \quad \gamma_i = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \exp\left(\frac{\mu_i^{res} - \mu_i^{res(ref)}}{kT}\right) \quad f_i = kT\rho_i \exp\left(\frac{\mu_i^{res}}{kT}\right)$$

➤ Equilibres multiphasiques (VLE, LLE, SLE)

$$P^\alpha = P^\beta \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{ou} \quad f_i^\alpha = f_i^\beta$$

➤ Equilibres chimiques $A \rightleftharpoons B + C \quad K(T) = \frac{x_B \gamma_B x_C \gamma_C}{x_A \gamma_A}$

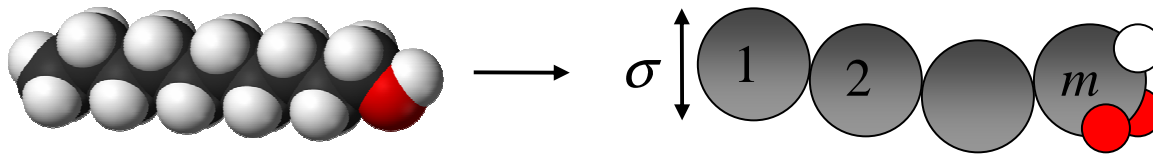
➤ Tensions superficielles, propriétés de transport (viscosité, coef. de Diffusion)

L'Équation d'État SAFT

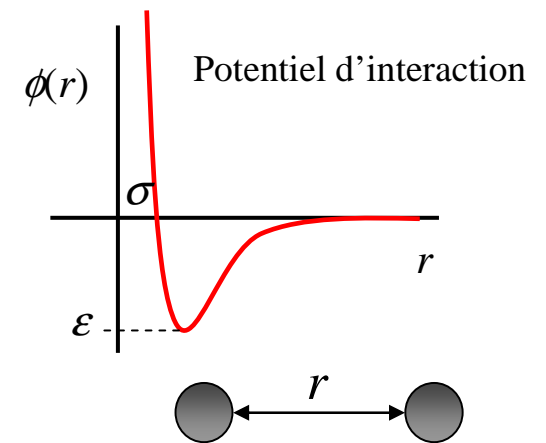
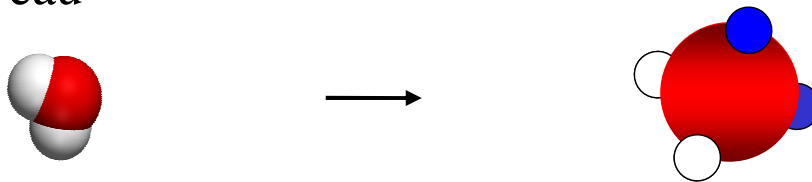
SAFT: Statistical Associating Fluid Theory

Chapman, Gubbins, Jackson, Radosz, *Fluid Phase Equil.*, **52**, 31 (1989)

1-decanol



eau



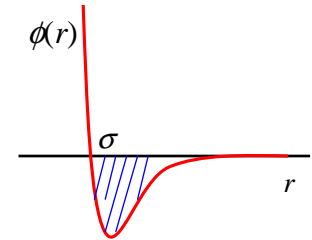
Energie de Helmholtz

$$\frac{A^{saft}}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{seg.}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad 5$$

L'Équation d'État SAFT

- Contribution due aux interactions entre segments

$$\phi(r) = \phi^{hs}(r) + \phi^{att}(r)$$



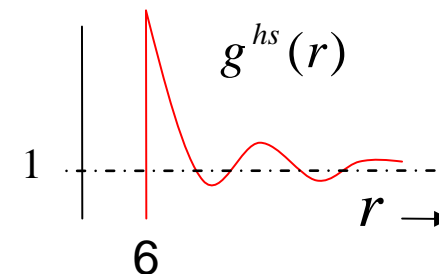
Barker-Henderson J. Chem. Phys. (1967)

$$\frac{A^{seg}}{NkT} = \frac{A^{hs}}{NkT} + \left(\frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \right)_{att}$$

Énergie libre résiduelle du système de sphères dures

$$\frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad \text{Carnahan and Starling (pures) ou Boublík (mélanges)}$$

$$\frac{A_1}{NkT} = \frac{2\pi\rho}{kT} \int_{\sigma}^{\infty} \phi(r) g^{hs}(r) r^2 dr$$

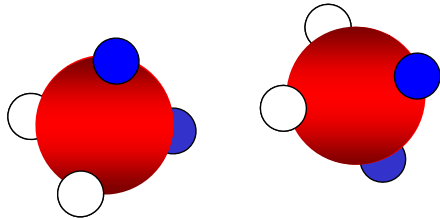


L'Équation d'État SAFT:

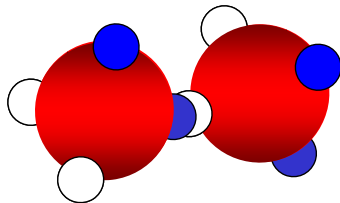
- Contribution d'Association (Wertheim TPT1)

Wertheim (1984-86); Jackson, Chapman, Gubbins (1988)

non associées



associées



$$\frac{A^{assoc.}}{NkT} = \sum_{a=1}^s \left(\ln X_a - \frac{X_a}{2} \right) - \frac{s}{2}$$

$$X_a = \frac{1}{1 + \sum_{b=1}^s \rho X_b \Delta_{ab}(T, \rho)}$$

TPT1: théorie de perturbation à l'ordre 1

Possibilité de traiter les associations entre l'eau et les ions

Principales versions de SAFT

Voir la revue de [Tan *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res, 47, 8063 \(2008\)](#)

- SAFT, Soft-SAFT: potentiel de type Lennard-Jones

[Jackson, Chapman, Gubbins \(1988\), Blas, Vega, Mol. Phys. \(1997\)](#)

- PC-SAFT: potentiel de Lennard-Jones + modification de A_1 et A_2 :
très populaire car bonne prédiction des points critiques

[Gross, Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. \(2002\)](#)

- SAFT-VR + potentiel puits carré de portée variable

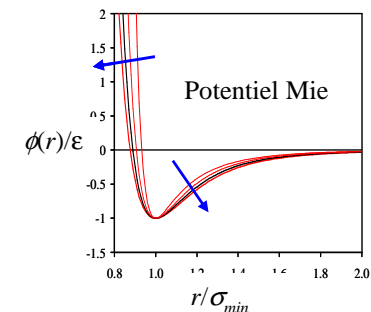
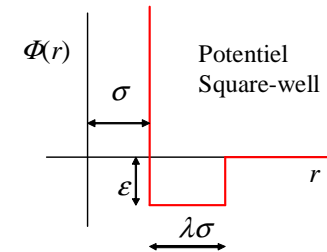
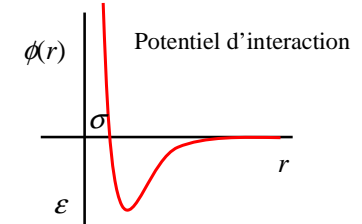
[Gil-Villegas *et. al.* J. Chem. Phys. \(1997\)](#)

- CPA (Cubic Plus Association): équation d'état **SRK** + **terme associatif**
très populaire car très précise pour les petites molécules

[Kontogeorgis *et. al.* Ind. Eng. Chem. Res. \(1996\)](#)

- SAFT-Mie: Lennard-Jones généralisé (potentiel Mie)

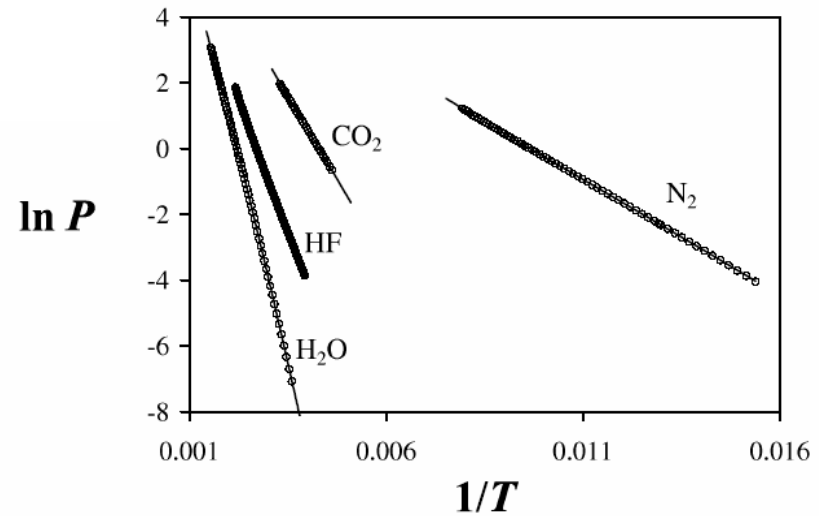
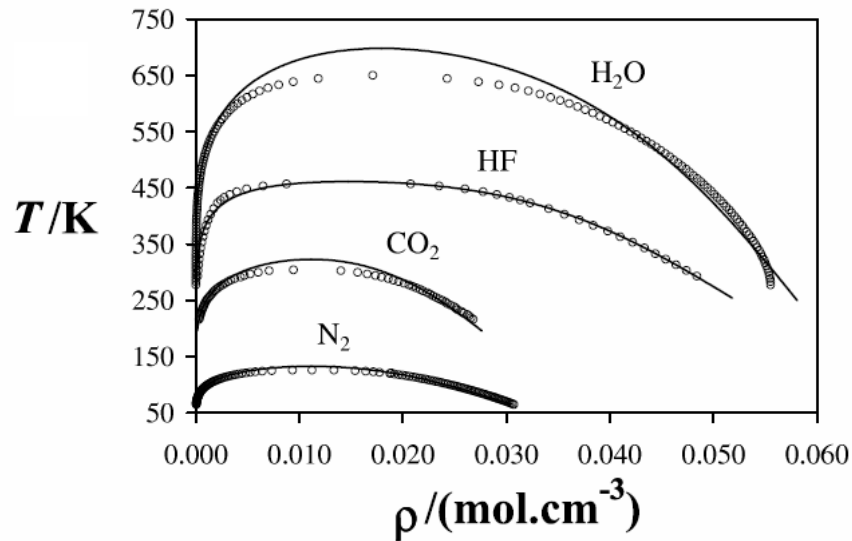
[Avendaño *et. al.* J Phys. Chem. B \(2011\)](#)



Quelques résultats: corps purs

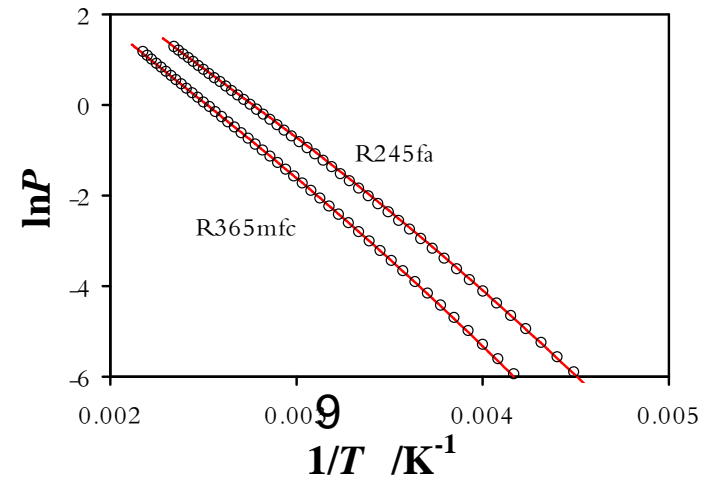
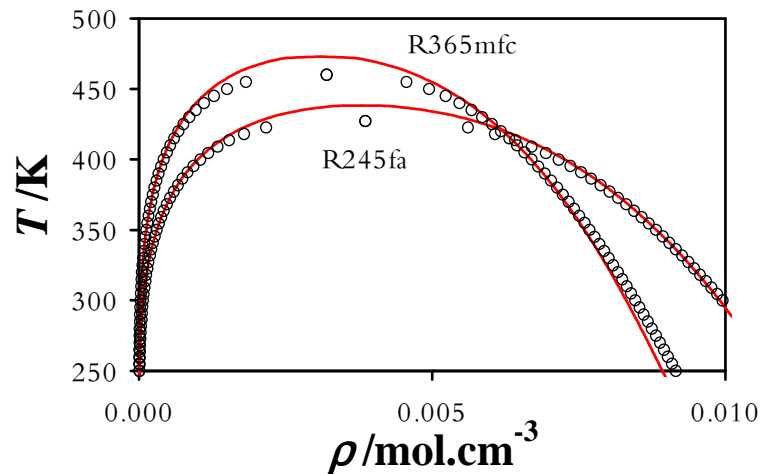
- Liquide-vapeur corps purs (SAFT-VR)

Paricaud, thèse (2003)



- Liquide-vapeur corps purs (PC-SAFT)

El Ahmar *et al*, Int. J. Refrig. (2012)

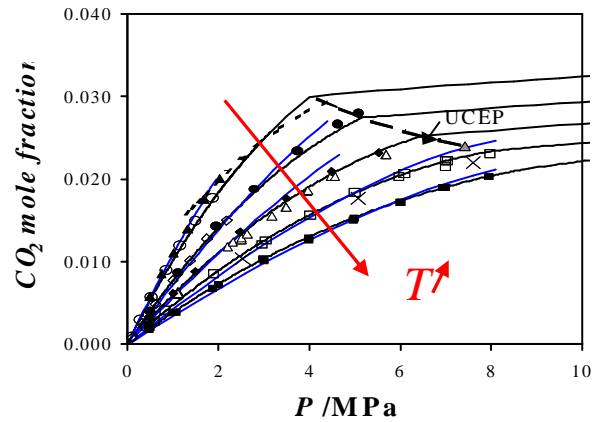


Quelques résultats : mélanges

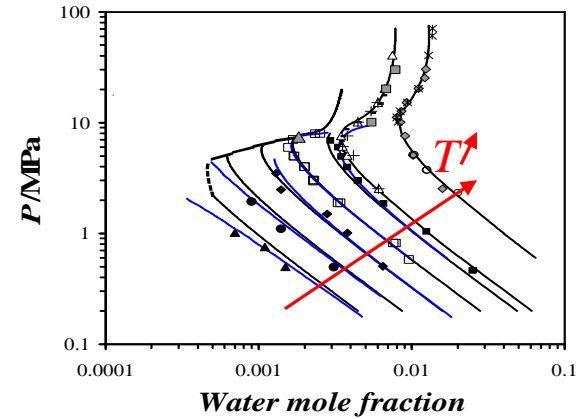
(avec k_{ij} indépendants de T)

- Mélange H₂O-CO₂ (SAFT-VR). Valz *et al.* Fluid Phase Equilib. (2004)

Solubilité du CO₂

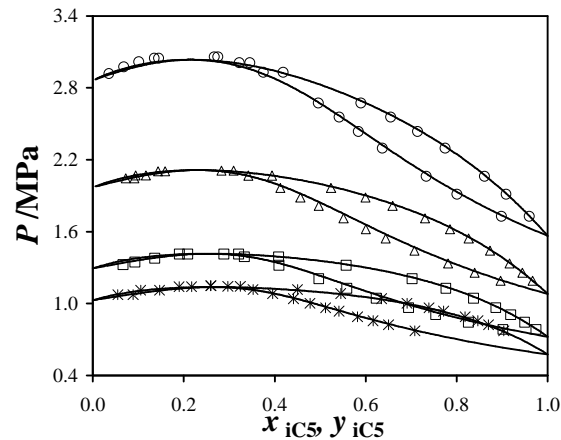


Water content

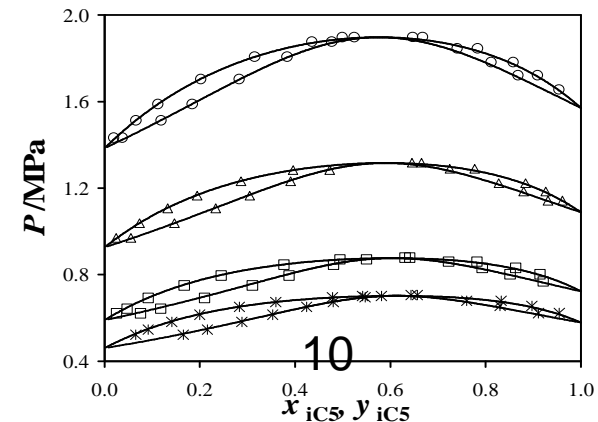


- Mélange de réfrigérants (PC-SAFT) El Ahmar *et al.*, Int. J. Refrig. (2012)

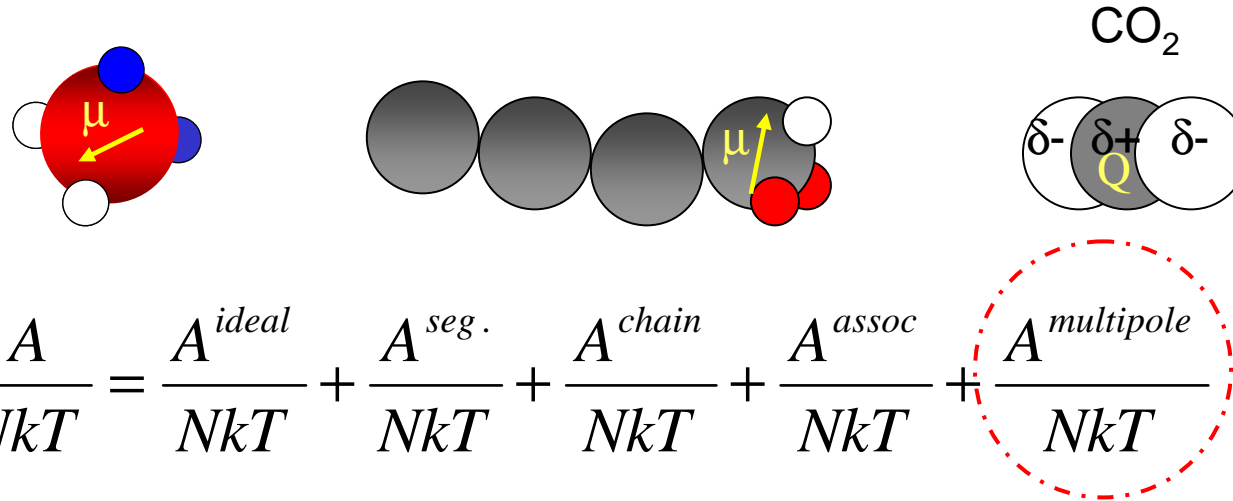
Isopentane + R245fa



Isopentane + R365mfc



SAFT: versions multipolaires



Interactions dipôle-dipôle, quadripôle-quadripôle, dipôle-quadripôle

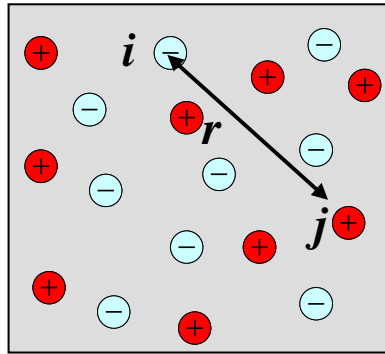
→ Meilleures extrapolations en température et k_{ij} plus faibles

Principales versions actuelles:

- Polar PC-SAFT: plusieurs versions selon le terme multipolaire utilisé:
Jog and Chapman, *Mol. Phys.* (1999), Gross, *AIChE* (2005), Kroon *et al.* *J. Phys. Chem. B* (2008), Nguyen Huynh *et al.* *FPE* (2008)
- SAFT-VR-D: square-well + dipôles: dos Ramos *et al.*, *J. Phys. Chem. B* (2008)

Théorie de Debye-Hückel

Debye, Hückel, E. *Phys. Z.* (1923)



- Solvant = continuum de constante diélectrique D
- **Deux approximations:** linéarisation et pas de volume d'exclusion ($\sigma_i \rightarrow 0$) \Rightarrow Modèle valable aux faibles concentrations en ions

- Résolution de **Poisson-Boltzmann (PB)**:
$$\Delta \psi_i = -\frac{4\pi}{D} \sum_j q_j \rho_j g_{ij}(r)$$
- Microstructure (linéarisation):
$$g_{ij}(r) = \exp\left(-\phi_{ij}(r)/(kT)\right) \approx 1 - \phi_{ij}(r)/(kT)$$
- Potentiel (d'interaction) de champ moyen entre ion i et j :
$$\phi_{ij}(r) \approx q_j \psi_i(r)$$
- Solution de PB: potentiel électrostatique:
$$\psi_i(r) = \frac{q_i}{Dr} \exp(-\kappa r)$$

avec
$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_j \rho_j q_j^2 = \frac{8\pi}{DkT} I \quad (1/\kappa: \text{longueur de Debye})$$

Théorie de Debye-Hückel

Debye, Hückel, E. *Phys. Z.* (1923)

Propriétés Thermodynamiques:

• Energie interne résiduelle:
$$\frac{U^{ion}}{VkT} = 2\pi \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \int r^2 \phi_{ij}(r) g_{ij}(r) dr = -\frac{\kappa^3}{8\pi}$$

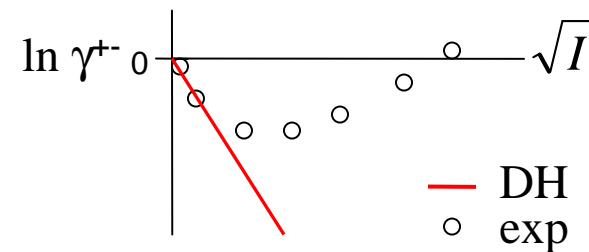
• Energie résiduelle de Helmholtz:

$$U^{ion} = -T^2 \frac{\partial (A^{ion} / T)}{\partial T} \Rightarrow \frac{A^{ion}}{VkT} = -\frac{\kappa^3}{12\pi}$$

• Coefficient d'activité des ions:

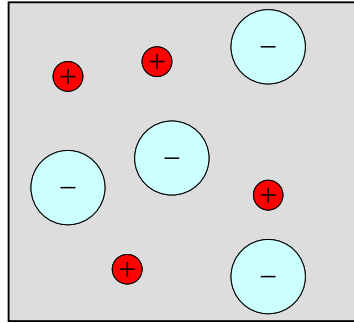
$$\gamma_i = \frac{\rho}{\rho_{ref,\infty}} \exp\left(\frac{\mu_i^{res} - \mu_i^{res(ref,\infty)}}{kT}\right)$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_i = -\frac{1}{2} \left(\frac{q_i^2}{DkT} \right) \kappa \propto -\sqrt{I}$$



Théorie de Debye-Hückel étendue: tailles des ions

Debye, Hückel, E. *Phys. Z.* (1923)



Corrections de la partie électrostatique:

Résolution de **PB** avec conditions aux limites ($r = \sigma_i$)

$$\psi_i(r) = \frac{q_i}{Dr} \exp\left(\frac{-\kappa(r - \sigma_i)}{1 + \kappa\sigma_i}\right)$$

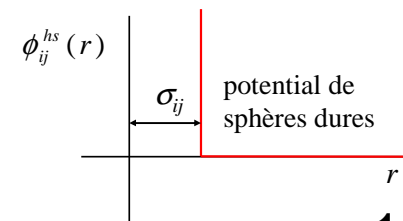
• On montre que:
$$\frac{A^{ion}}{VkT} = -\frac{1}{4\pi DkT} \sum_i \frac{\rho_i q_i^2}{\kappa^2 \sigma_i^3} \left(\ln(1 + \kappa\sigma_i) - \kappa\sigma_i + \frac{\kappa^2 \sigma_i^2}{2} \right)$$

Terme A^{ion} utilisé dans le modèle **ePC-SAFT** (Cameretti *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2005))

- Prise en compte des répulsions de type sphères dures à courtes distance

$$\phi(r) = q_j \psi_i(r) + \phi^{hs}(r)$$

$$A = A^{ideal} + A^{hs} + A^{ion}$$

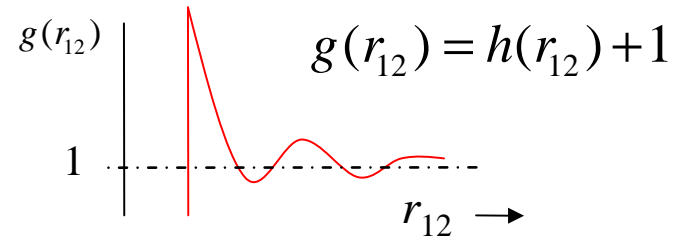


Théorie MSA (Mean Spherical Approximation)

- Thermodynamique statistique: méthode des équations intégrales

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d\mathbf{r}_3 h(r_{13})c(r_{32})$$

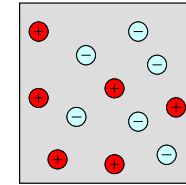
$$\text{MSA: } c(r_{12}) = -\phi(r)/kT$$



- Cas des électrolytes: solutions analytiques avec $A^{res} = A^{hs} + A^{ion}$

- Modèle primitif restreint (RPM)

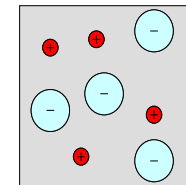
Waisman, Lebowitz, J. Chem. Phys. (1970)



$$\sigma_+ = \sigma_-$$

- Modèle primitif non-restreint (PM)

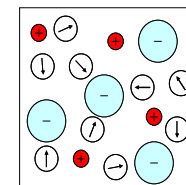
Blum, Mol. Phys. (1975)



$$\sigma_+ \neq \sigma_-$$

- Modèle non primitif non restreint (NPM)

Wei, Blum, J. Chem. Phys. (1987)

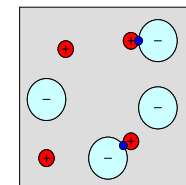


Solvant dipolaire

$$\sigma_+ \neq \sigma_- \neq \sigma_s$$

- Modèle primitif non restreint associatif (BiMSA)

Bernard, Blum, J. Chem. Phys. (1996)

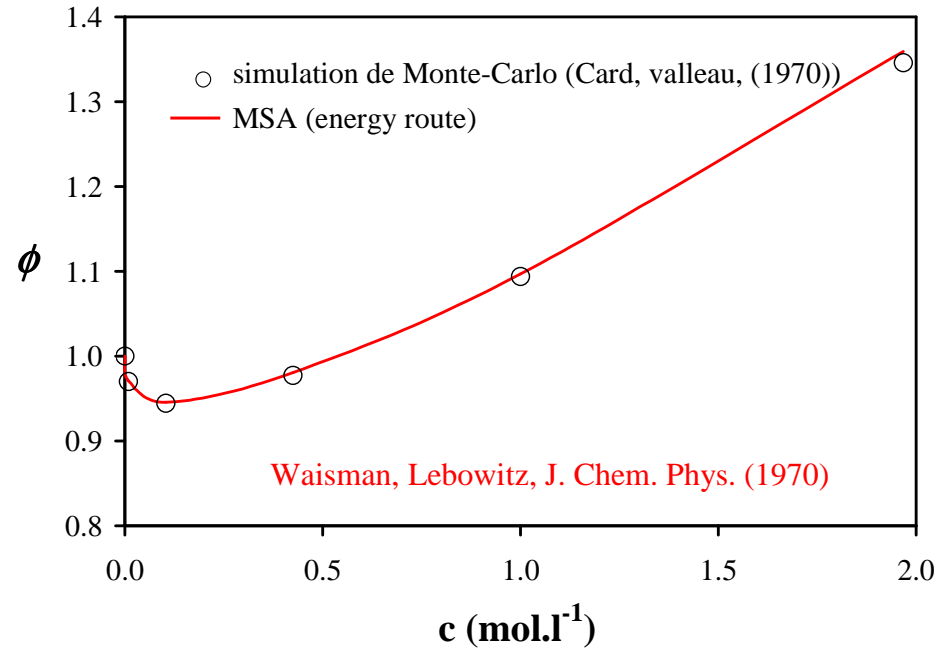
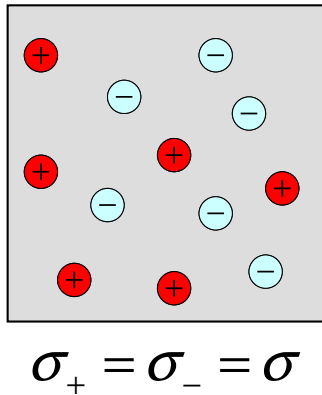


Paire d'ions

$$\sigma_+ \neq \sigma_-$$

Théorie MSA: Modèle Primitif Restreint (RPM)

Waisman, Lebowitz, J. Chem. Phys. (1970)

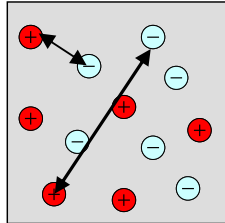


$$A = A^{ideal} + A^{hs} + A^{ion}$$

avec
$$\frac{A^{ion}}{V k T} = - \frac{3x^2 + 6x + 2 - 2(1 + 2x)^{3/2}}{12\pi\sigma^3} \quad x = \kappa\sigma$$

Terme A^{ion} utilisé dans le modèle SAFT-VRE (Galindo *et al.*, J. Phys. Chem. B (1999))

Systemes réels: quelle constante diélectrique D prendre?



$$\phi_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{Dr}$$

➤ Cas des modèles primitifs (solvant continuum dans le terme A^{ion})

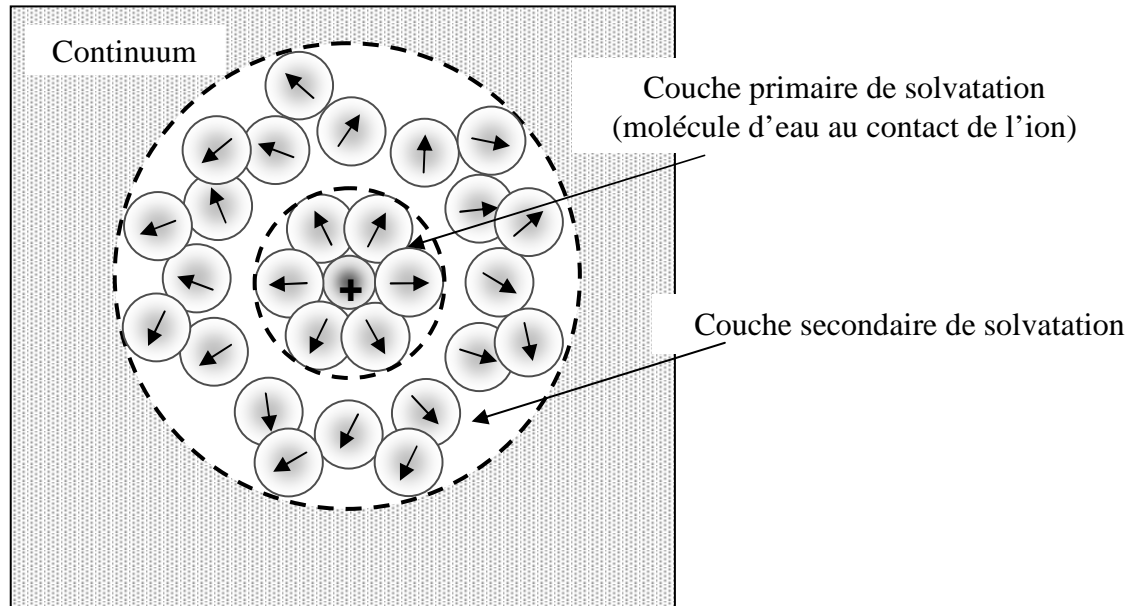
- Choix 1: $D=D(T)$ constante diélectrique du solvant pur saturant à T
- Choix 2: $D=D(T, c_i)$ constante diélectrique du milieu: influence de la présence des ions

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_w(T)} + \alpha c_{ion}$$

➤ Cas des modèles non primitifs (solvant explicite, considéré comme une sphère dure polaire)

- Choix 1: à priori, pas besoin de spécifier D : $D = 1 \Rightarrow$ résultats médiocres
- Choix 2: Pour des raisons de pratique, certains auteurs prennent $D = D$ du milieu

Diamètres ioniques σ_i

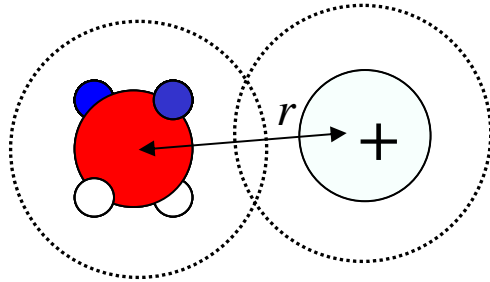


Quel diamètre prendre pour les ions? Diamètre solvaté ou non solvaté?

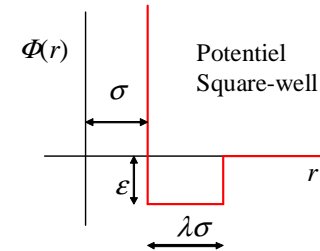
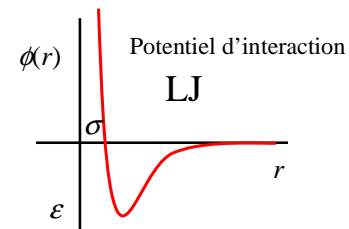
Dans les approches SAFT-électrolytes, les auteurs prennent souvent des diamètres non solvatés et les interactions de solvation sont traitées explicitement avec des potentiels d'interaction ion-solvant

Différents Termes d'Interaction de Solvation

- Utilisation d'un potentiel d'interaction à symétrie sphérique



Potentiel d'interaction entre eau et les ions Lennard-Jones, Square-well, sphère adhésives, avec forte énergie d'attraction ϵ



Deux types d'approches:

- Utilisation directe du terme A^{seg} de SAFT: cas de **SAFT-VRE, ePC-SAFT**

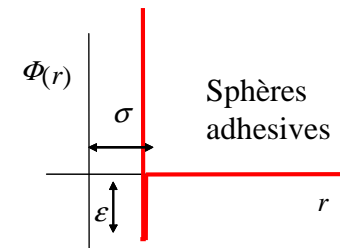
$$A = A^{ideal} + A^{seg} + A^{chain} + A^{assoc} + A^{ion}$$

solvation

- Utilisation d'un terme de solvation spécifique

$$A = A^{ideal} + A^{seg} + A^{chain} + A^{assoc} + A^{ion} + A^{solv}$$

solvation



=> exemple: terme SR de **Fürst et Renon (1993)** (sphères adhésives) 19

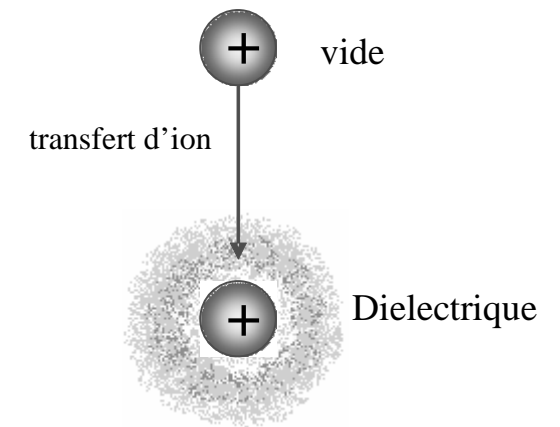
Différents Termes d'Interaction de Solvation

- Utilisation du terme de Born

Terme électrostatique provenant de l'insertion d'une sphères chargée dans un diélectrique

$$A = A^{ideal} + A^{seg} + A^{chain} + A^{assoc} + A^{ion} + A^{born} \text{ solvation}$$

$$\frac{A^{Born}}{NkT} = \frac{-e^2}{kT} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{\sigma_i}$$



- Terme qui a une influence sur les γ_i uniquement si D dépend de la concentration en ion.
- Terme efficace mais qui surestime l'énergie de solvation.

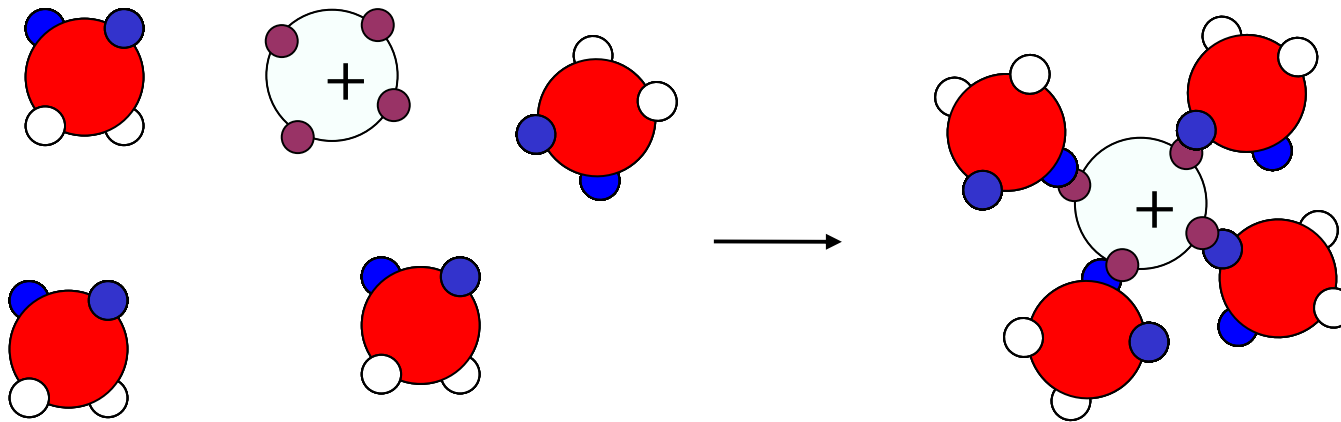
Il existe d'autres versions du terme de Born (tenant compte de la taille du solvant)

Différents Termes d'Interaction de Solvation

- Utilisation du terme associatif de SAFT

$$A = A^{ideal} + A^{seg} + A^{chain} + A^{assoc} + A^{ion}$$

solvation



- Avantages: possibilité d'évaluer le nombre de solvation. Prise en compte de la compétition entre les associations eau-eau et eau-ion.

Applications à des systèmes réels

➤ Ajustement des paramètres

- Choix 1: paramètres caractéristiques d'un sel: ajustement d'un sel à la fois
=> ajustement très facile, mais paramètres non extrapolables d'un sel à un autre
- Choix 2: paramètres caractéristiques des ions: => ajustement sur un grand nombre de sels, simultanément.
=> ajustement difficile (bpc de paramètres): nécessite une bonne initialisation
- Paramètres: diamètres ioniques σ_i (parfois fixés aux diamètres de Pauling), énergies de solvation, énergies de dispersion ion-ion ε_i , constante d'équilibre d'ion pairing...

➤ données ajustées

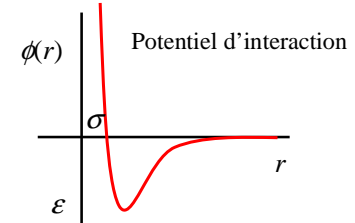
- coefficients d'activité moyen, coefficients osmotiques, données enthalpies et cp
- masses volumiques de la solution d'électrolytes + volume molaire apparent des sels
- nécessité d'avoir un très bon modèle du solvant pour ρ (notamment à 25°C)
- pressions de vapeur peu sensibles aux paramètres

Modèle ePC-SAFT

Modèle de Sadowski et col.

$$A = A^{ideal} + A^{hs} + A^{chain} + A^{att} + A^{assoc} + A^{ion,DH}$$

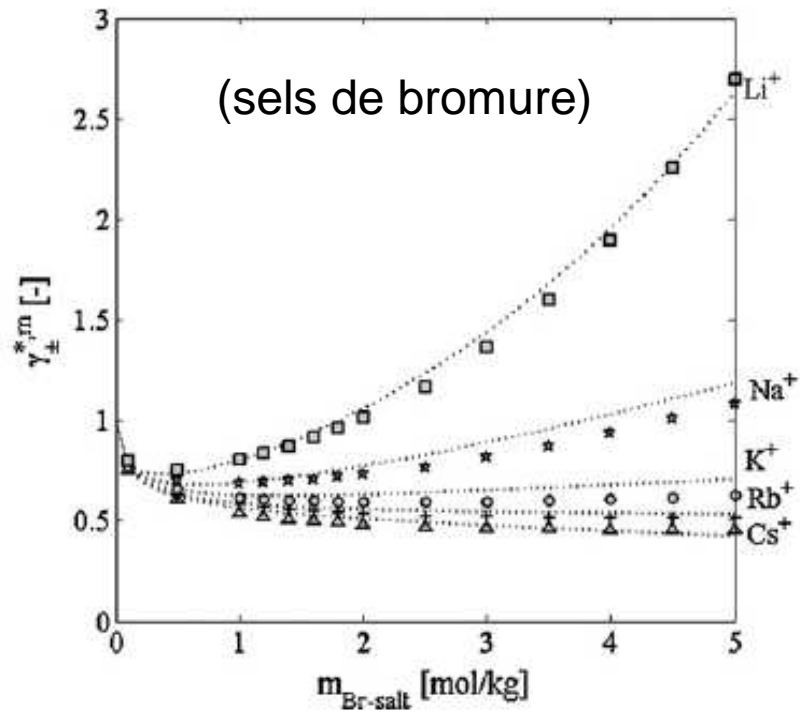
Solvatation: terme de dispersion: Lennard-Jones entre l'eau et les ions avec forte energy



- Electrolytes forts: 2 paramètres ioniques: σ_i et ϵ_{iw}
115 systèmes étudiés à 25°C
Held et al., FPE (2008)
- Electrolytes faibles: 2 paramètres ioniques: σ_i et ϵ_{iw} + 2 paramètres par sel:
constante d'équilibre d'ion pairing + $\epsilon_{\text{paire-paire}}$
Held, Sadowski et al., FPE (2009)
- Polyelectrolytes: modification du terme de chaîne
Naeem, Sadowski et al., FPE (2010)
- Mélanges de solvant (eau-alcools):
utilisation de paramètres ioniques par solvant + règle de mélange sur les paramètres
Held et al., Chem. Eng. Sci, (2012)

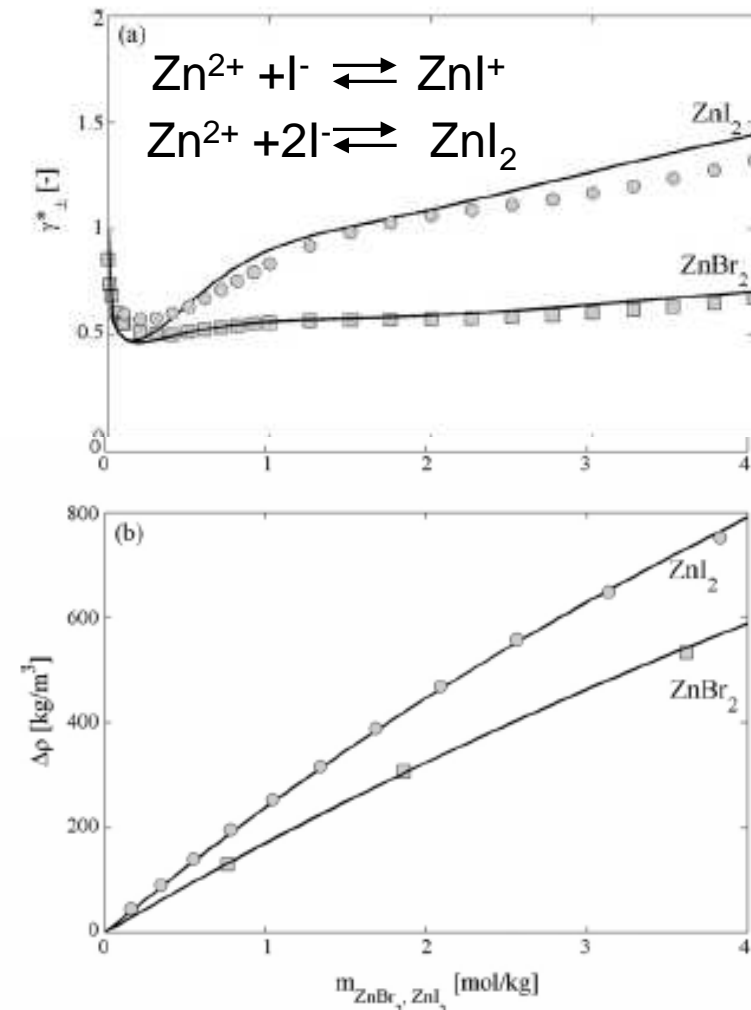
Modèle ePC-SAFT

Électrolytes forts



Held *et al.*, FPE (2008)

Électrolytes faibles

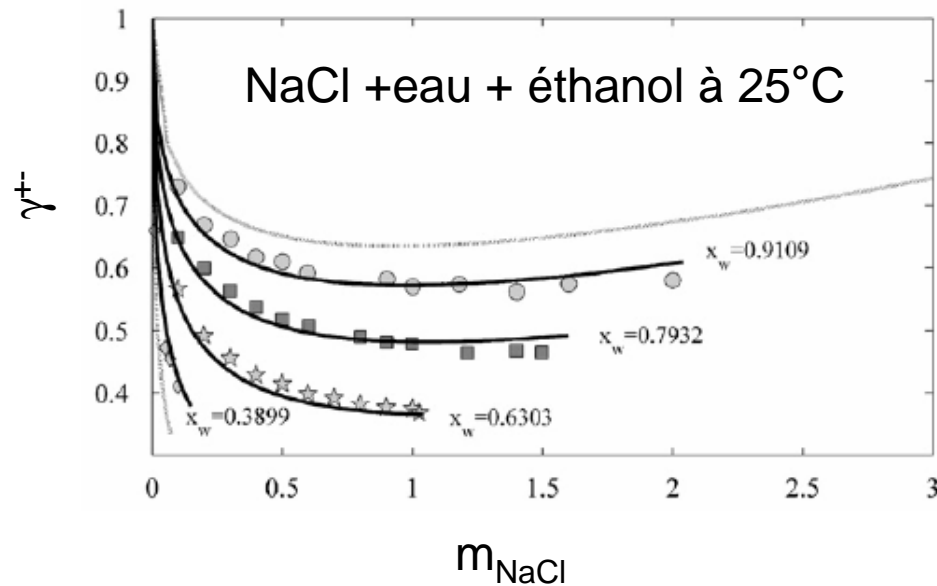


Held, Sadowski *et al.*, FPE (2009)

Modèle ePC-SAFT

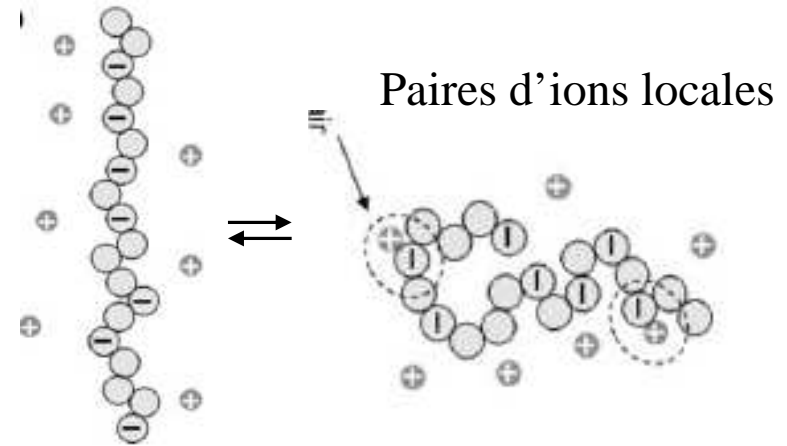
Mélanges de solvants:

$$\sigma_i^{eth/eau} = \frac{x_{eau} \sigma_i^{eau} + x_{eth} \sigma_i^{eth}}{x_{eau} + x_{eth}}$$

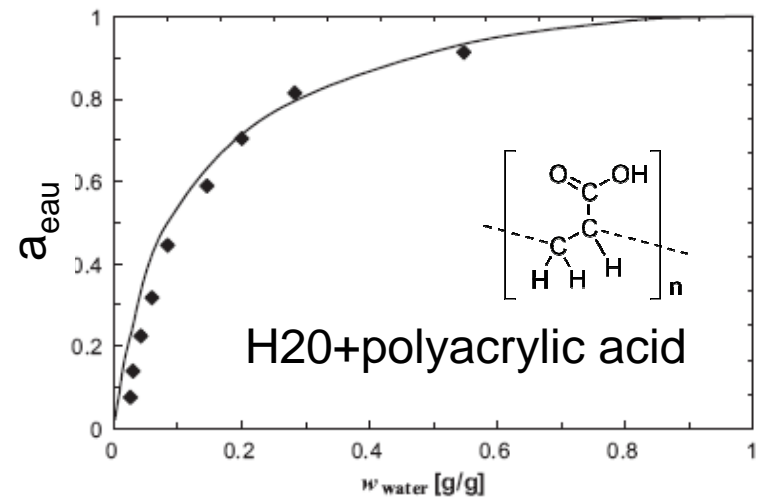


Held et al., Chem. Eng. Sci, (2012)

Polyélectrolytes



Naeem, Sadowski *et al.*, FPE (2010)



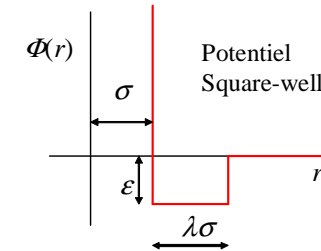
Modèle SAFT-VRE

Galindo *et al.*, J. Phys. Chem. B (1999)

Potentiels à puits carrés (square-well)

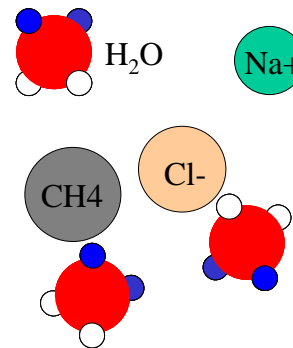
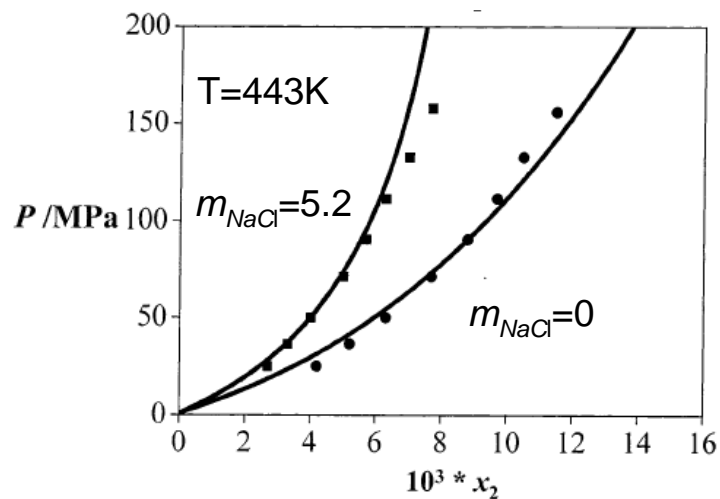
$$A = A^{ideal} + A^{hs} + A^{chain} + A^{att} + A^{assoc} + A^{ion,MSA}$$

Solvation: terme de dispersion: square-well entre ions et l'eau



➤ Exemples d'applications à des cas particuliers

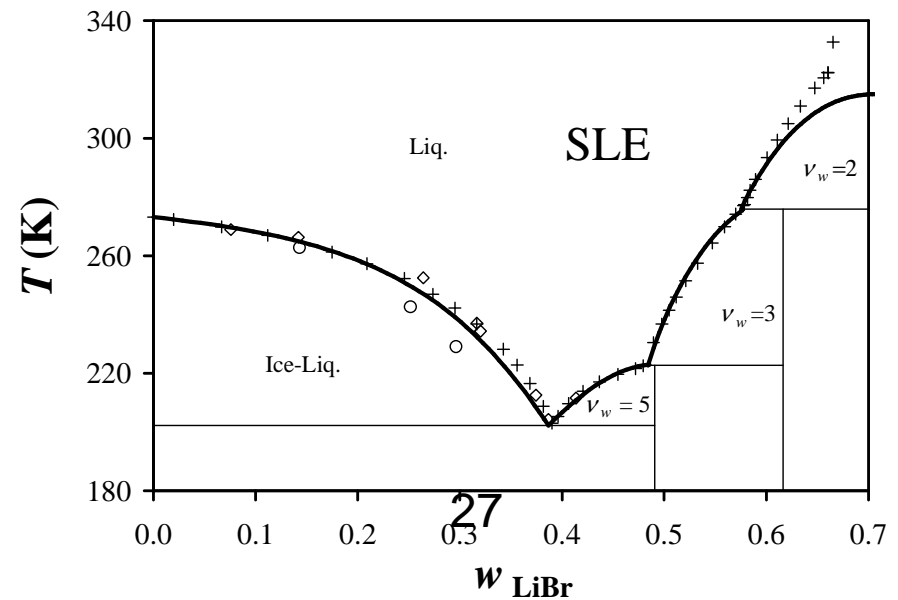
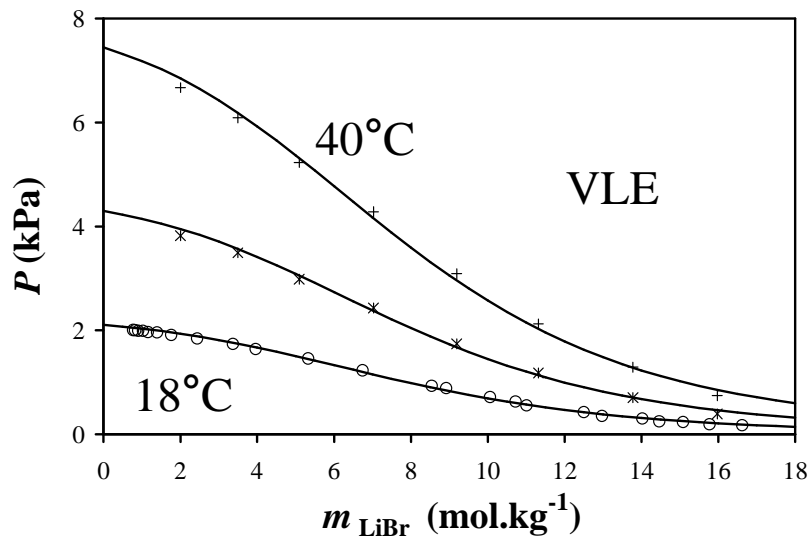
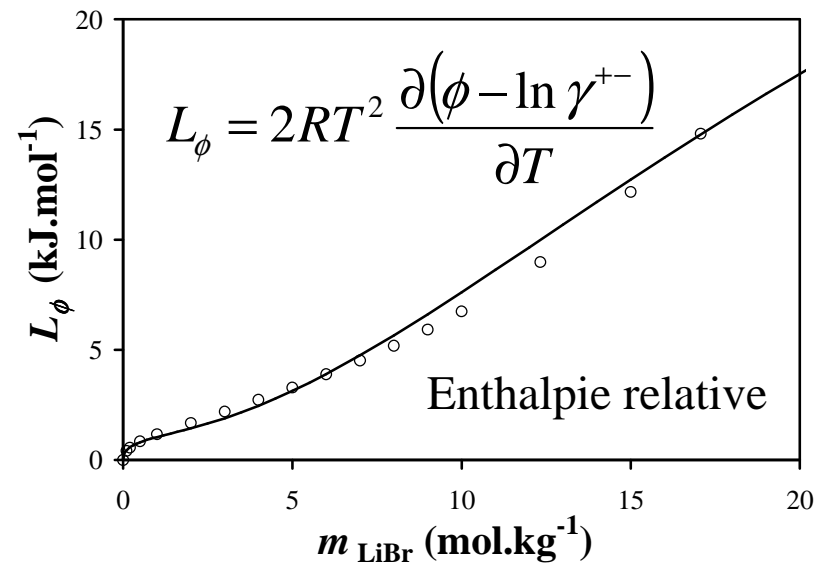
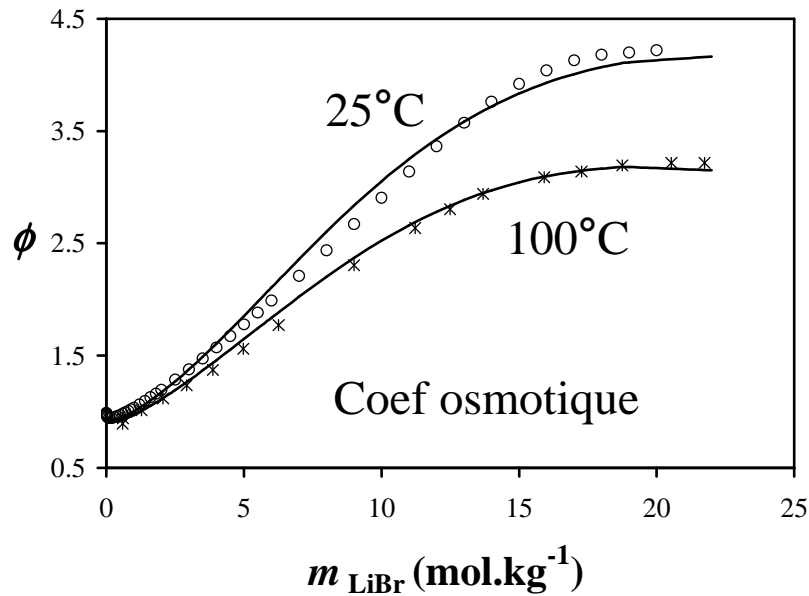
Equilibres liquide-vapeur eau + méthane + NaCl: salting out



Patel *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res. (2003)

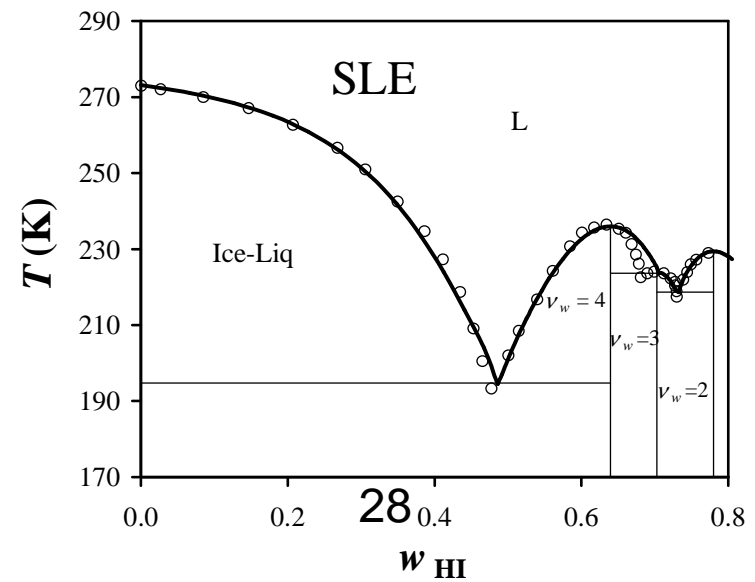
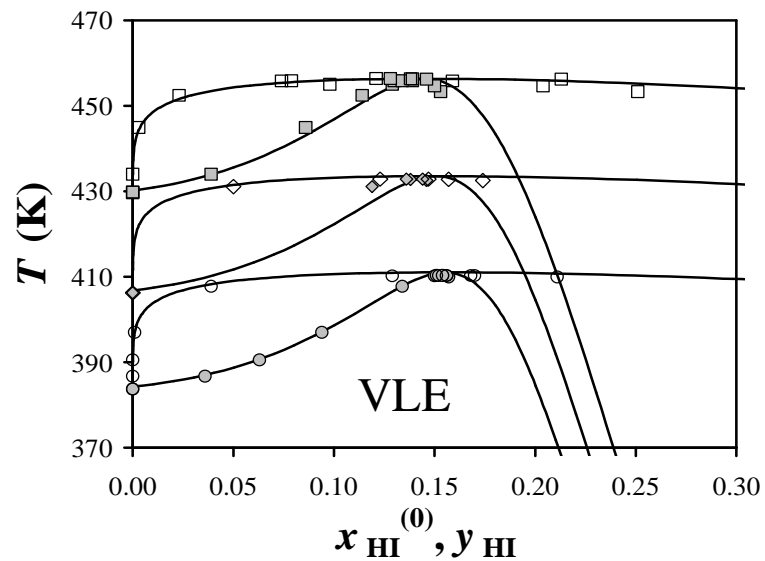
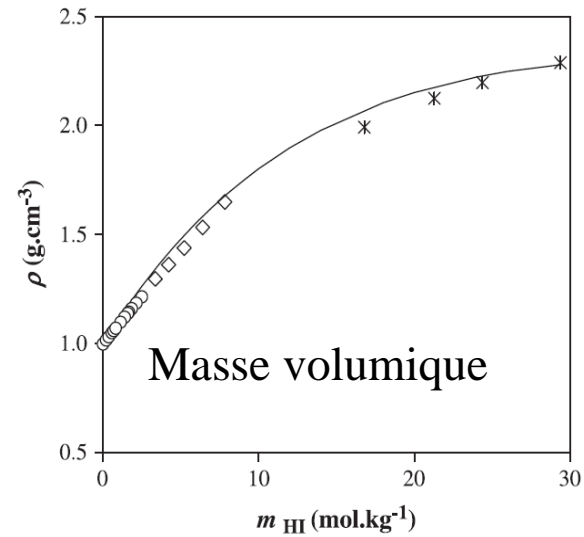
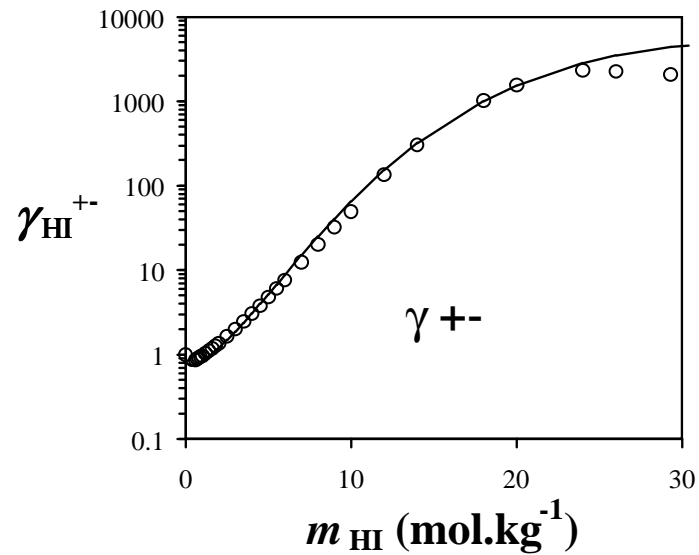
Modèle SAFT-VRE: LiBr + H₂O mixture

Paricaud, J. Phys. Chem. B (2010)



Modèle SAFT-VRE: HI + H₂O mixture

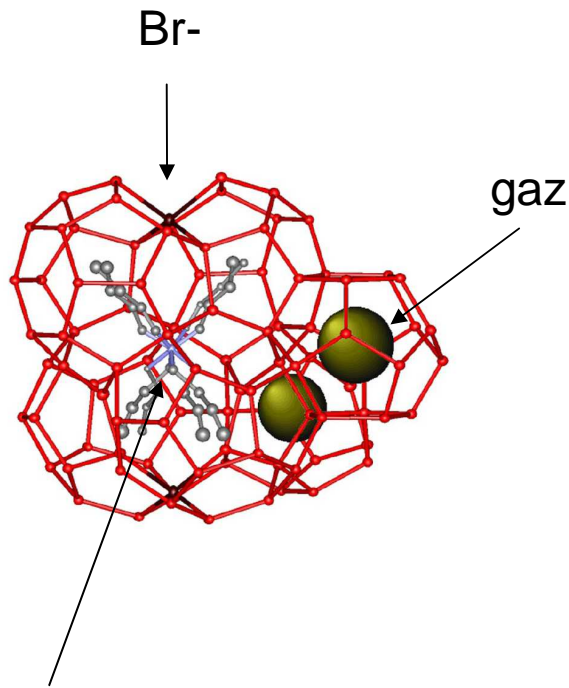
Paricaud, Int. J. Hydrogen Energy (2010), J. Phys. Chem. B (2011)



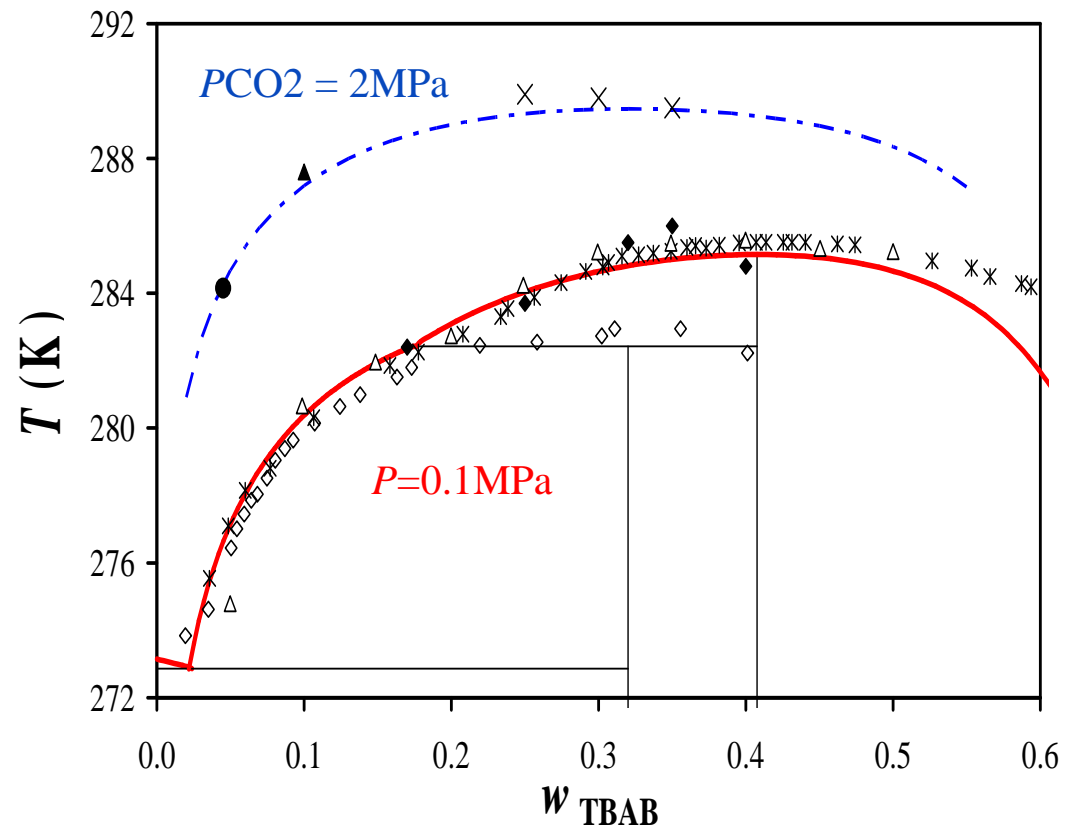
Modèle SAFT-VRE: TBAB+CO₂+H₂O

Paricaud, J. Phys. Chem. B (2011)

Semiclathrate de gaz: Applications au stockage et à la séparation des gaz
Equilibres tri-phasique: solide-liquide-vapeur



Ion tetrabutyl ammonium (TBA⁺)



Méthode: voir Kwaterski, Herri (Poster)

Conclusions

- Grandes variétés de modèles: choix des termes coulombiens, de solvation, hypothèses sur D

=> Compromis entre complexités/nbre de paramètres et précisions

- Grande diversité d'applications des EoS de type SAFT pour électrolytes

=> Électrolytes forts, faibles, polyélectrolytes, VLE, SLE, systèmes réactifs.

Perspectives

- Equilibres liquide-liquide: mélanges de solvants
- Extrapolation en température: les modèles ne sont pas encore au point: nécessité de paramètres dépendant de T

=> améliorer les termes de solvation

- Améliorations théoriques: besoin de simulation moléculaire
=> Simulation de modèles moléculaires simples (dipôles+sphères chargées) et de modèles moléculaires plus détaillés (eau + ions)

Potentiel de champs moyen : [Molina et al. J Chem. Phys. \(2012\)](#)

- Elaborer des corrélations entre les paramètres ioniques et les diamètres expérimentaux des ions => modèle prédictif ([Fürst, Renon, 1993](#))
- Valorisation : utilisation dans les logiciels de simulation (Cape-open)