



HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions très concentrées d'acétate de potassium en solvant aqueux et mixte : extension aux carboxylates de potassium

Christophe Nicolas

► **To cite this version:**

Christophe Nicolas. Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions très concentrées d'acétate de potassium en solvant aqueux et mixte : extension aux carboxylates de potassium. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002. Français. NNT : 2002INPL051N . tel-01749774

HAL Id: tel-01749774

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749774>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés*

THESE

présentée par

M 2002 NICOLAS, C.

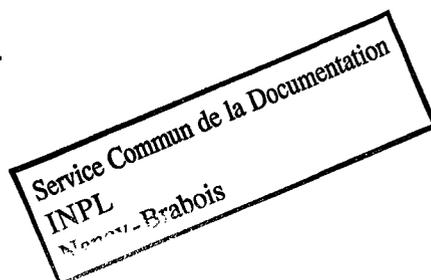
Christophe NICOLAS

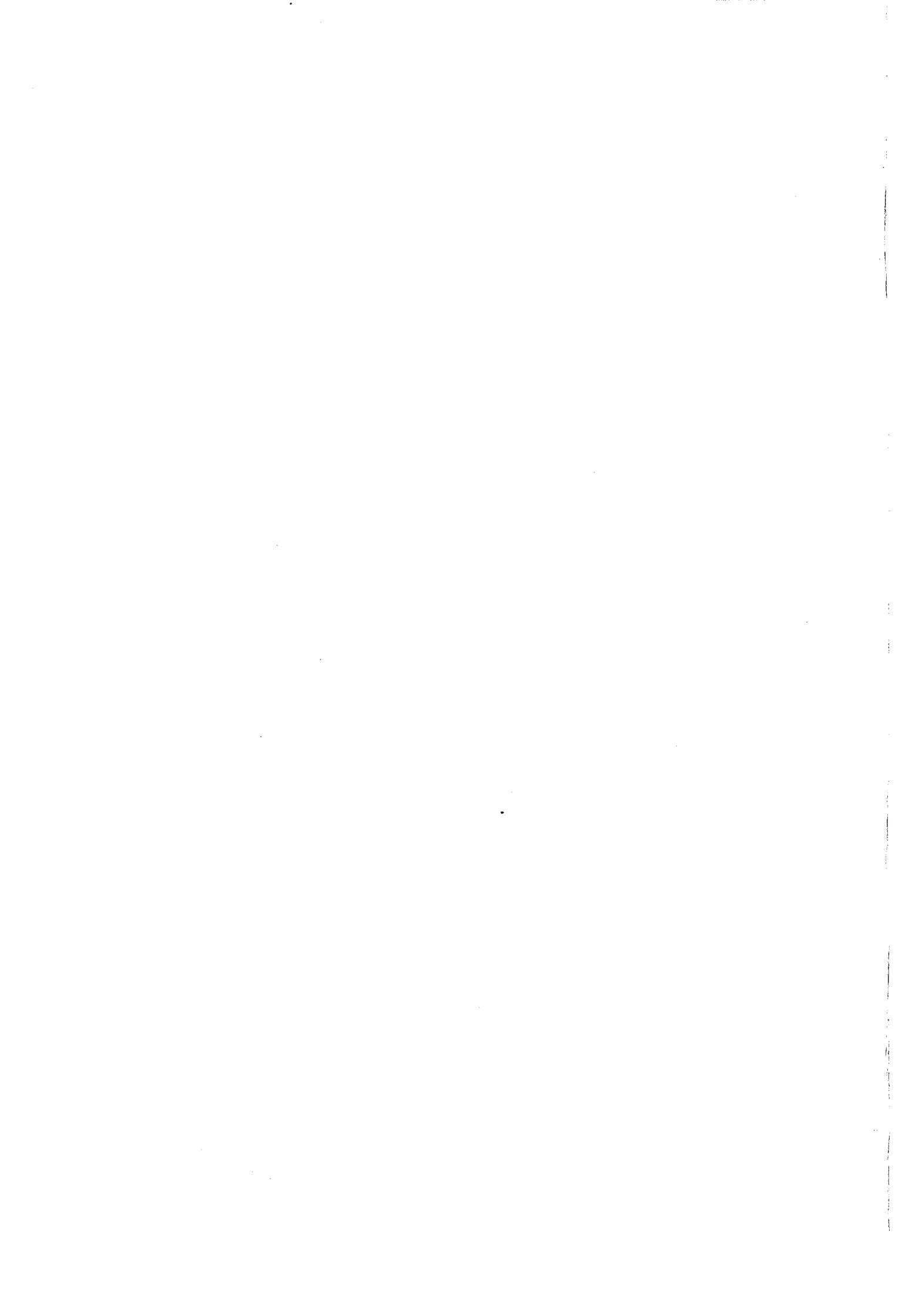
pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité "Génie des Procédés"

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES
DES SOLUTIONS TRES CONCENTREES D'ACETATE DE POTASSIUM
EN SOLVANT AQUEUX ET MIXTE.
EXTENSION AUX CARBOXYLATES DE POTASSIUM.**

*Soutenu le lundi 30 septembre 2002***Président****M. ROGALSKI** Professeur, *Université de Metz.***Rapporteurs****J.-P. GROLIER** Professeur, *Université B. Pascal (Clermont-Ferrand).*
J. JOSE Professeur, *Université Claude Bernard (Lyon).***Examineurs****P. MOUGIN** Ingénieur de Recherche, *IFP.*
L. SCHUFFENECKER Professeur, *ENSIC-INPL.*
R. SOLIMANDO Professeur, *ENSIC-INPL.*



À mes parents

*« Whether I shall turn out to be the hero of my own life,
or whether that station will be held by anybody else,
these pages must show. »*

David Copperfield

CHARLES DICKENS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Je remercie Michel DIRAND, Professeur et Directeur de l'ENSIC, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Louis SCHUFFENECKER, Professeur à l'ENSIC et Président de l'Institut Polytechnique de Lorraine et Roland SOLIMANDO, Professeur à l'ENSIC et Directeur des Études de la FITI, co-encadrant de cette thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie tout particulièrement Jacques JOSE, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon et Jean-Pierre GROLIER de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Marek ROGALSKI, Professeur à l'Université de Metz ainsi que Pascal MOUGIN, Ingénieur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole de Paris, d'avoir accepté de participer au Jury. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen.

Il m'est agréable de remercier Mohammed BOUROUKBA, Nathalie HUBERT et Dominique PETITJEAN, Maîtres de Conférences à l'ENSIC, pour leur disponibilité et leurs précieux conseils. Que Jean-Bernard BOURDET, Maître de Conférences à l'ENSIC, trouve ici l'expression de mes remerciements pour son aide précieuse.

Je tiens à remercier Marie BLANCHET-HARDOUIN, ainsi que les membres du laboratoire et du personnel de l'ENSIC qui m'ont aidé lors de la réalisation de ce travail. Je tiens aussi à remercier Daniel HAUPERT, du Service de Travaux Pratiques de Chimie Physique pour sa disponibilité et son aide.

Je voudrais enfin exprimer toute ma reconnaissance à mes amis pour leur soutien moral et leurs conseils notamment à Jean-Baptiste DEFAUT et Massimo DI STEFANO. Je tiens aussi à remercier Fabrice MUTELET pour son amitié et les nombreuses discussions scientifiques (notamment sur le plan tangent) que nous avons partagé ; je voudrais aussi exprimer toute ma sympathie à Anne Julie, Manuelle et Rijalalaina qui ont contribué à l'ambiance chaleureuse et amicale au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes parents qui m'ont soutenu durant toutes ces années.

INTRODUCTION	5
ASPECT THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS D'ELECTROLYTES	8
I THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS	8
I.1 Potentiel chimique et fugacité	8
I.2 État de référence.....	8
I.3 Échelle de composition.....	9
I.4 Loi de Raoult et de Henry.....	10
I.4.1 Loi de Henry généralisée.	10
I.4.2 Loi de Raoult généralisée.....	11
I.5 Modèle de solution idéale et choix des états de référence.....	12
I.5.1 Modèle de la solution idéale dans l'échelle des titres molaires :.....	13
I.5.2 Modèle de la solution idéale dans l'échelle des molalités :.....	13
I.6 Solution réelle, écart à l'idéalité	13
I.6.1 Coefficient osmotique :.....	14
I.6.2 Coefficient d'activité des solutés :	15
II APPLICATION AUX SOLUTIONS D'ELECTROLYTES	17
II.1 Description des solutions d'électrolytes	17
II.2 État de référence.....	17
II.3 Électrolytes forts et faibles	18
II.4 « Composition vraie » et « composition apparente »	19
II.5 Molalité et coefficient d'activité moyens	20
II.6 Grandeurs d'excès.....	21
II.6.1 Définition des propriétés relatives et apparentes :.....	21
II.6.2 Réaction de dissolution :	22
II.7 Propriété volumique des solutions d'électrolytes	23
III MODELE DE PITZER.....	25
III.1 Base thermodynamique et équations générales.....	26
III.2 Équations de Pitzer pour les interactions ioniques	27
III.3 Description de l'équation de Pitzer pour une solution binaire {solvant-sel}	29
III.4 Expression générale du modèle de Pitzer.....	31
III.5 Solutions d'électrolytes à différentes températures et pressions : propriétés thermiques et volumiques	33
III.5.1 Propriété thermique : enthalpie relative molale \hat{L}	33
III.5.2 Propriété volumique : volume apparent $^{\phi}V$	34
IV MODELE N.R.T.L	36
IV.1 Contribution à longue distance, terme de Pitzer-Debye-Hückel :.....	37
IV.2 Contribution à courte distance, terme NRTL.....	38
IV.2.1 Expressions des fractions molaires locales.....	38
IV.2.2 Équation du modèle NRTL pour un système binaire {solvant – sel}	39
IV.2.3 Équation générale du terme à courte distance, modèle NRTL	41

IV.2.4	Changement d'état de référence pour les expressions des termes à courte distance.....	42
IV.3	<i>Propriétés thermiques : enthalpie molaire</i>	43
ASPECTS EXPERIMENTAUX - ÉTUDE DES PROPRIETES DES SOLUTIONS D'ACETATE DE POTASSIUM		46
I	INTRODUCTION	46
II	MESURE DE LA SOLUBILITE, MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF DE MESURE DE LA SOLUBILITE.	47
II.1	<i>Introduction</i>	47
II.2	<i>Les méthodes d'analyse de la solubilité</i>	47
II.3	<i>Principe et protocole de la méthode</i>	48
II.4	<i>Étude de la sensibilité et la répétabilité du protocole</i>	50
II.4.1	Préparation des solutions étalons	50
II.4.2	Résultats et discussion.....	51
II.5	<i>Application aux solutions d'acétate de potassium</i>	52
II.6	<i>Discussion des résultats expérimentaux</i>	53
III	LA CALORIMETRIE	56
III.1	<i>Présentation du calorimètre C80 (SETARAM)</i>	56
III.2	<i>Préparation des échantillons</i>	57
III.3	<i>Traitement des mesures d'enthalpie de dissolution</i>	58
III.4	<i>Contraintes de la procédure mathématique d'intégration</i>	60
III.5	<i>Présentation des résultats et discussion</i>	61
III.6	<i>Conclusion</i>	64
IV	PROPRIETES VOLUMETRIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES D' ACETATE DE POTASSIUM	65
IV.1	<i>Introduction</i>	65
IV.2	<i>Dispositif expérimental</i>	65
IV.2.1	Principe du densimètre	65
IV.2.2	Description de l'appareillage	66
IV.2.3	Préparation des échantillons.....	67
IV.3	<i>Détermination des volumes molaires</i>	67
V	ÉQUILIBRE LIQUIDE/VAPEUR.....	69
REPRESENTATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS D'ACETATE DE POTASSIUM		72
I	INTRODUCTION	72
II	REPRESENTATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES PAR LE MODELE DE PITZER.....	72
II.1	<i>Réduction de l'expression de modèle de Pitzer à la dimension du système étudié</i>	72
II.2	<i>Méthodologie pour l'ajustement des paramètres</i>	74
II.3	<i>Représentation des enthalpies de dissolution</i>	74
II.4	<i>Détermination des constantes d'intégration. Equilibre liquide / vapeur</i>	78
II.5	<i>Équilibre solide/liquide. Détermination des produits de solubilité</i>	80
II.5.1	Expression du produit de solubilité	80
II.5.2	Représentation du produit de solubilité avec le modèle de Pitzer	82
II.6	<i>Propriété volumique des solutions aqueuses d'acétate de potassium</i>	84

II.6.1	Expression réduite du volume apparent	84
II.6.2	Détermination des paramètres et représentation des volumes molaires.....	84
II.7	<i>Conclusion</i>	88
III	REPRESENTATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES PAR LE MODELE N.R.T.L.-ELECTROLYTE.....	89
III.1	<i>Réduction des expressions du modèle de Chen à la dimension du système étudié</i>	89
III.1.1	<i>Expression réduite de l'enthalpie d'excès $G_x^{E,NRTL}$</i>	89
III.1.2	<i>Expression réduite de l'enthalpie d'excès \bar{L}</i>	90
III.2	<i>Représentation des enthalpies de dissolution</i>	91
III.3	<i>Représentation du produit de solubilité avec le modèle de NRTL</i>	97
IV	CONCLUSION	99
EXTENSION AUX SOLUTIONS DE CARBOXYLATE DE POTASSIUM.....		102
I	ÉTUDE DE LA SOLUBILITE DES CARBOXYLATES DE POTASSIUM.....	102
I.1	<i>Étude du formiate de potassium</i>	103
I.1.1	Étude de la solubilité par analyse de la phase saturée	103
I.2	<i>Étude du propionate et du butyrate de potassium</i>	105
I.2.1	Étude de la solubilité par analyse de la phase saturée	105
I.2.2	Étude calorimétrique	106
I.3	<i>Étude du valériate et du capronate de potassium</i>	110
I.3.1	Étude de la solubilité par analyse de la phase saturée	110
I.3.2	Étude calorimétrique	111
II	ÉTUDE DES PROPRIETES VOLUMIQUES.....	115
II.1	<i>Représentation des propriétés volumiques par le modèle de Pitzer</i>	116
II.1.1	L'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses de propionate de potassium.....	116
II.1.2	L'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses de butyrate de potassium	117
II.1.3	L'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses de valériate de potassium.....	119
II.1.4	L'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses de capronate de potassium	120
II.2	<i>Corrélation des paramètres</i>	122
III	CONCLUSION	123
ÉTUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES ELECTROLYTES EN SOLVANT MIXTE.....		126
I	INTRODUCTION	126
II	ASPECT EXPERIMENTAUX {EAU-ETHANOL-KAC}.....	127
II.1	<i>Mesure de la solubilité</i>	127
II.1.1	<i>Préparation des échantillons</i>	128
II.1.2	<i>Résultats expérimentaux</i>	128
II.1.3	<i>Discussion des résultats expérimentaux</i>	131
II.2	<i>Mesure des enthalpies de dissolution dans le solvant mixte</i>	132
II.2.1	<i>Préparation des échantillons</i>	132
II.2.2	<i>Présentation des résultats et discussion</i>	132
III	REPRESENTATION DES ENTHALPIES DE DISSOLUTION EN SOLVANT MIXTE	137
III.1	<i>Aspects théoriques</i>	138

III.1.1	États de référence.....	138
III.2	Représentation des enthalpies de dissolution par le modèle de Pitzer	140
III.2.1	Approche du milieu diélectrique continu {Gupta [1979]}	141
III.2.2	Approche des états correspondants {Guetchew et al. [1996]}	142
III.3	Conclusion.....	145
CONCLUSION GENERALE		147
BIBLIOGRAPHIE.....		149
ANNEXES.....		161
DESCRIPTION DÉTAILLÉE ET ÉTALONNAGE DU CALORIMÈTRE C80 (SETARAM)		162
I	ENCEINTE CALORIMETRIQUE	162
II	CELLULE CALORIMETRIQUE.....	164
III	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT ET ETALONNAGE DU CALORIMETRE	165
III.1	Principe de fonctionnement.....	165
III.2	Étalonnage par effet Joule.....	167
DENSIMÉTRIE ET VOLUMES MOLAIRES APPARENTS		177
I	DESCRIPTION DU DENSIMETRE DMA601 (ANTON PAAR)	177
II	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	178
III	ÉTALONNAGE	179
ÉLABORATION DES CARBOXYLATES DE POTASSIUM		193
I	SYNTHÈSE DES CARBOXYLATES DE POTASSIUM	193
II	ÉTAPE DE PURIFICATION	193
III	CONTROLE DE LA PURETE	194
III.1	Calorimètre DSC2029 (TA instruments)	194
III.1.1	Description et principe de mesure.....	194
III.1.2	Résultats des analyses thermiques	195
IV	CONCLUSION	197
DESCRIPTION DU CALORIMETRE μ DSC III (SETARAM)		199
I	DESCRIPTION DU CALORIMETRE.....	199
II	ANALYSE DES COURBES OBTENUES PAR DCS	200
III	PRESENTATION DES RESULTATS DE DCSIII SUR LES CARBOXYLATES.....	201
III.1	Étude sur le propionate de potassium.....	201
III.2	Étude sur le butyrate de potassium.....	202
III.3	Étude sur le valériate de potassium.....	202
III.4	Étude sur le capronate de potassium.....	203

INTRODUCTION

Les électrolytes sont rencontrés aussi bien en sciences naturelles, en sciences du génie chimique qu'en sciences de l'environnement où ils interviennent en tant qu'agents polluants ou comme constituants de la biosphère. La description des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolyte en solvant aqueux ou mixte est d'une importance capitale dans de nombreux procédés de séparation, notamment les procédés de cristallisation ou de distillation. On comprend dès lors l'intérêt à la fois théorique et industriel que représente l'étude de ces systèmes. Si les données expérimentales sont abondantes à température ambiante, elles sont plus rares au-delà et ce constat est également valable pour les paramètres des modèles thermodynamiques classiquement utilisés pour leur représentation.

La présence des ions en solution entraîne l'apparition d'interactions spécifiques (interactions "longue distance" d'origine électrostatique, interactions de solvation, associations ioniques etc.). Ces interactions sont largement responsables des propriétés particulières des solutions d'électrolytes et des difficultés à les représenter. Ce travail constitue donc une contribution à la détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes et à leur représentation à l'aide de modèles couramment employés dans les simulateurs de procédés industriels.

Nous nous sommes ainsi intéressés à la détermination expérimentale des équilibres liquide/solide et des grandeurs calorimétriques dont la connaissance permet de fixer la dépendance des paramètres en fonction de la température. L'appareillage disponible au laboratoire a permis de caractériser les équilibres liquide/solide, les enthalpies de dissolution et les volumes molaires des solutions d'acétate en solvant aqueux et mixte. Nous avons appliqué le modèle de Pitzer à la représentation des propriétés calorimétriques, des produits de solubilité et des volumes apparents. Nous avons poursuivi notre étude densimétrique sur les premiers carboxylates de potassium en solution aqueuse et développé une méthode d'ajustement mettant en évidence l'interdépendance des paramètres du modèle de Pitzer et le rôle des valeurs d'initialisation lors d'une procédure d'ajustement. Tous nos calculs ont été effectués avec Mathcad car l'utilisation de ce type de logiciel constitue une alternative à l'écriture de programmes spécifiques pour la résolution numérique d'équations. De nombreux

auteurs considèrent que ces logiciels sont particulièrement adaptés aux calculs scientifiques en général et aux calculs thermodynamiques en particulier

Le présent mémoire comporte cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons les bases thermodynamiques nécessaires à l'étude des solutions d'électrolytes. Les grandeurs de travail (coefficients d'activité, coefficient osmotique etc.) sont définies selon la convention dissymétrique dans l'échelle des titres molaires et dans l'échelle des molalités. Le modèle de Pitzer et le modèle NRTL-Electrolytes sont également présentés en détail.

Nous présentons dans le chapitre suivant, les résultats expérimentaux et les techniques mises en œuvres pour leurs déterminations. Le système {eau –acétate de potassium} a été étudié sur des larges domaines de compositions et de températures afin d'obtenir un ensemble de données suffisamment important et représentatif.

Dans le troisième chapitre les valeurs expérimentales obtenues précédemment sont interprétées à l'aide du modèle de Pitzer. A partir des données calorimétrique estimées au laboratoire et des données d'activité des espèces en solution, on crée un jeu de paramètres capable de restituer les données enthalpiques, les activités des solutés et du solvant et les valeurs de la saturation par la détermination des produits de solubilité. On effectue un travail similaire avec le modèle NRTL électrolyte pour comparer la capacité des deux modèles à représenter des données de natures différentes.

Les études de solubilité et densimétrique sont poursuivies dans le chapitre suivant sur le formiate, le propionate, le butyrate, le valériate et le capronate de potassium. L'étude de la solubilité montre la nécessité de mettre en évidence la nature des solides qui se déposent à la saturation. Les différentes phases solides ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes en solvant mixte. Nous présentons deux extensions du modèle de Pitzer pour représenter les données calorimétriques et mettons en évidence leurs limites.

CHAPITRE PREMIER

ASPECT THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

ASPECT THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

L'objectif de ce chapitre est de donner brièvement les aspects phénoménologiques et théoriques visant à la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes.

I Thermodynamique des solutions

I.1 Potentiel chimique et fugacité

L'expression du potentiel chimique du constituant i est définie à partir de l'énergie de Gibbs G :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{I. 1})$$

On définit ainsi la fugacité f_i du constituant i par :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{réf}} + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{f_i(T, P, \{n_j\})}{f_i^{\text{réf}}(T, P)} \right] \quad (\text{I. 2})$$

Ici l'exposant « réf » indique un état de référence arbitrairement choisi. $\mu_i^{\text{réf}}$ est appelé potentiel chimique et $f_i^{\text{réf}}$ est la fugacité du constituant i dans l'état de référence choisi.

I.2 État de référence

Il est nécessaire de rappeler que le choix d'un état de référence est arbitraire : en effet, il est parfois commode d'utiliser des états de référence différents pour les mêmes substances dans la même solution. Il n'y a rien par contre d'arbitraire dans le potentiel chimique : pour un composé dans une solution donnée, à température et pression fixées, sa valeur est unique. Elle

suit la relation (I. 2), pour laquelle un changement d'état de référence modifie conséquemment la valeur de l'activité et le potentiel chimique.

Il est souvent intéressant de relier l'état de référence à un état physique. Dans le cas de la thermodynamique des solutions de non-électrolyte, le choix se porte sur les liquides purs à même température et pression. Ce choix d'état de référence est généralement adopté pour décrire le solvant dans les solutions d'électrolytes.

I.3 Échelle de composition

On rappelle brièvement les définitions des variables de compositions utilisées dans ce travail :

- la fraction molaire $\{x_i\}$,
- la molalité $\{m_i\}$,

* La fraction molaire est définie par

$$x_i = \frac{n_i}{N} \quad (\text{I. 3})$$

son utilisation est bien adaptée à la description des mélanges moléculaires.

* La molalité est le rapport entre le nombre de moles de constituant i et la masse de solvant exprimée en kilogramme :

$$m_i = \frac{1000n_i}{n_s M_s} = \frac{1000x_i}{x_s M_s} \quad (\text{I. 4})$$

où M_s , masse molaire du solvant est exprimé en $g.mol^{-1}$. La molalité est adaptée à l'étude des solutions diluées et d'électrolytes.

Dans le cas limite des solutions infiniment diluées, on $m_i \approx 1000 \cdot x_i / M_s$; les différents paramètres de compositions sont alors proportionnels entre eux.

I.4 Loi de Raoult et de Henry

Les lois expérimentales de Henry et de Raoult sont des lois limites concernant des solutions infiniment diluées. La généralisation des lois expérimentales de Henry et de Raoult conduit à des postulats fondateurs de la thermodynamique des solutions.

I.4.1 Loi de Henry généralisée.

La loi de Henry est vérifiée dans sa forme généralisée pour tout soluté réellement présent dans la solution. Elle précise, à dilution infinie, la loi limite de variation de la fugacité des solutés en fonction de la composition.

Loi de Henry dans l'échelle des titres molaires :

A dilution infinie, la fugacité du soluté i tend vers la valeur nulle et le rapport f_i/x_i a une limite finie non nulle appelée "constante de Henry du soluté i définie dans l'échelle des titres molaires", notée $H_{x,i}(T, P)$:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{x_i} \right) = H_{x,i}(T, P) \quad (\text{I. 5})$$

$H_{x,i}(T, P)$ a la dimension d'une fugacité.

La "constante de Henry" caractérise les interactions qui existent entre le solvant et le soluté i . Sa valeur dépend de la température et de la pression et elle est mesurée par la pente de la tangente à l'origine de la courbe représentant la fugacité f_i en fonction du titre molaire x_i dans le mélange binaire (Figure I.1).

Loi de Henry dans l'échelle des molalités :

Soit la variable de composition adimensionnelle « m/m^0 » où $m^0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$. A dilution infinie, la fugacité du soluté i tend vers la valeur nulle et le rapport $\frac{f_i}{m_i/m^0}$ a une limite finie

non nulle appelée constante de Henry du soluté i définie dans l'échelle des molalités", notée $H_{m,i}(T, P)$:

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{m_i/m^0} \right) = H_{m,i}(T, P) \quad (\text{I. 6})$$

La valeur de $H_{m,i}(T, P)$ dépend de la température et de la pression, elle est mesurée par la pente de la tangente à l'origine de la courbe représentant la fugacité f_i en fonction de la molalité m_i dans le mélange (Figure I.2).

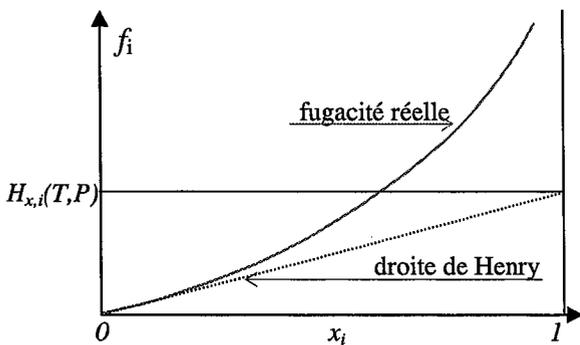


Figure I.1 Valeur de la constante d'Henry d'un soluté dans l'échelle des titres molaires

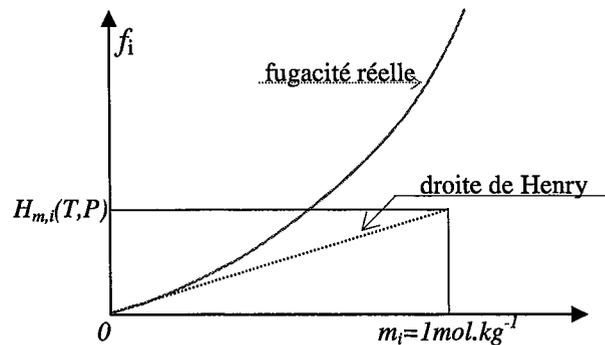


Figure I.2 Valeur de la constante d'Henry d'un soluté dans l'échelle molale

I.4.2 Loi de Raoult généralisée.

A dilution infinie, la fugacité du solvant est celle du "solvant liquide pur à la température T et à la pression P de la solution".

$$\lim_{x_s \rightarrow 1} f_s = f_s^{ref}(T, P) = f_s^*(T, P) \quad (\text{I. 7})$$

La loi de Raoult précise la loi limite de variation, à dilution infinie, de la fugacité du solvant en fonction de la composition.

$$\lim_{x_s \rightarrow 1} \left(\frac{df_s}{dx_s} \right) = f_s^*(T, P) \quad (\text{I. 8})$$

$f_s^*(T, P)$ est la fugacité du solvant liquide pur à la température T et à la pression P de la solution (et utilisée comme référence pour le solvant)

La loi de Raoult est toujours vérifiée à condition que la description de la solution prenne en compte les espèces réellement présentes.

La loi de Raoult est illustrée par le fait que la tangente à la courbe représentative de la fugacité du solvant en fonction de son titre molaire, au point correspondant au solvant pur, passe par l'origine ("droite de Raoult").

I.5 Modèle de solution idéale et choix des états de référence

Un modèle de solution idéale est construit à partir de l'hypothèse selon laquelle les fugacités du solvant s et des solutés i , à température et pression fixées, sont proportionnelles aux variables de composition choisies pour l'étude. De plus, il doit vérifier la loi de Henry et la loi de Raoult.

$$f_s^{id}(T, P, \dots) = f_s^{ref} \cdot X_s = f_s^* \cdot X_s \quad (\text{I. 9})$$

$$f_i^{id}(T, P, \dots) = f_i^{ref} \cdot X_i \quad (\text{I. 10})$$

Dans la solution idéale, la fugacité du solvant varie avec X_s en suivant la droite de Raoult dans tout le domaine de composition et la fugacité du soluté varie linéairement avec X_i en suivant la droite de Henry dans tout le domaine de composition.

X_s et X_i sont les variables de compositions intensives et sans dimension choisies pour le solvant et pour les solutés. Ces variables de compositions sont choisies de telle sorte que la relation de Gibbs-Duhem appliquée aux potentiels chimiques soit vérifiée :

$$n_s \cdot d\mu_s^{id} + \sum_i n_i \cdot d\mu_i^{id} = 0 \quad (\text{I. 11})$$

Ainsi, dans l'échelle des titres molaires, on peut montrer que les variables de compositions sont :

$$X_{x,s} = x_s \qquad X_{x,i} = x_i \qquad \text{(I. 12a, b)}$$

Et dans le cadre de l'échelle des molalités, les variables de compositions sont :

$$X_{m,s} = \exp\left(-\frac{M_s}{1000} \cdot \sum_{\text{solutés}} m_i\right) \qquad X_{m,i} = \frac{m_i}{m^0} \qquad \text{(I. 13a, b)}$$

I.5.1 Modèle de la solution idéale dans l'échelle des titres molaires :

L'état de référence du solvant est le corps pur liquide, à la température T et à la pression P de la solution". L'état de référence d'un soluté i est l'état hypothétique soluté liquide pur dont la fugacité a la valeur $f_i^{\text{réf}}(T,P) = H_{x,i}(T,P)$ (fig.I.1). Il s'agit d'un état fictif "corps pur" c'est à dire correspondant à $x_i = 1$, défini par extrapolation à partir de l'état infiniment dilué de la solution binaire {solvant s - soluté i}.

I.5.2 Modèle de la solution idéale dans l'échelle des molalités :

L'état de référence du solvant est le corps pur liquide, à la température T et à la pression P de la solution. L'état de référence d'un soluté i est l'état hypothétique solution binaire idéale {solvant s - soluté i} dans laquelle $m_i = m^0 = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ et $f_i^{\text{réf}}(T,P) = H_{m,i}(T,P)$ (fig. I.2). Il s'agit d'un état fictif "solution molale" c'est à dire correspondant à $m_i = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$, défini par extrapolation à partir de l'état infiniment dilué de la solution binaire {solvant s - soluté i}.

De part le choix différent d'état de référence qui caractérise le solvant et les solutés, nous définissons la notion de convention dissymétrique.

I.6 Solution réelle, écart à l'idéalité

La description d'une solution s'appuie sur un modèle idéal qu'il est nécessaire de définir préalablement. Les activités des constituants sont alors définies par rapport aux états de référence choisis pour le modèle idéal. On appelle grandeur totale d'excès Z^E , l'écart entre

la valeur réelle d'une propriété extensive Z et la valeur calculée à l'aide du modèle de solution idéale choisi Z^{id} . Dans la convention dissymétrique utilisée dans l'étude des solutions d'électrolytes, il existe des propriétés d'excès définies pour l'échelle des titres molaires et des propriétés d'excès définies dans l'échelle des molalités.

L'activité a_i d'un constituant i est le rapport des fugacités f_i et $f_i^{réf}$. Il s'agit d'une grandeur sans dimension dont la valeur est liée au choix d'un état de référence pris impérativement à la même température et à la même pression que la solution étudiée.

$$\mu_i = \mu_i^{réf} + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \text{ et } a_i = \left[\frac{f_i(T, P, \{n_i\})}{f_i^{réf}(T, P)} \right] \quad (\text{I. 14a, b})$$

I.6.1 Coefficient osmotique :

On définit ainsi les coefficients osmotiques à partir du potentiel chimique du solvant :

$$\mu_s^{id} = \mu_s^* + R \cdot T \cdot \ln(a_s^{id}) \quad (\text{I. 15})$$

Par ailleurs :

$$\mu_s = \mu_s^* + R \cdot T \cdot \ln(a_s) \quad (\text{I. 16})$$

D'où :

$$\phi = \frac{\mu_s}{\mu_s^{id}} = \frac{\ln(a_s)}{\ln(a_s^{id})} = \frac{\ln(a_s)}{\ln X_s} \quad (\text{I. 17})$$

Le coefficient osmotique dépend de la température, de la pression, du choix de l'échelle de composition (titre molaire ou molalité) et du choix de modèle de solution idéale.

Le coefficient osmotique rationnel $\{\phi_x\}$

Le coefficient osmotique dans l'échelle des titres molaires est dit rationnel et a pour expression :

$$\phi_x = \frac{\ln(a_{x,s})}{\ln x_s} \quad (\text{I. 18})$$

Le coefficient osmotique pratique $\{\phi_m\}$

Le coefficient osmotique dans l'échelle des molalités est dit pratique et a pour expression :

$$\phi_m = -\frac{1000}{M_s} \frac{1}{\sum_i m_i} \ln(a_{m,s}) \quad (\text{I. 19})$$

Expression limite des coefficients osmotiques à dilution infinie

La loi de Raoult entraîne que la fonction $a_{x,s}(x_s)$ devient équivalente à x_s pour x_s tendant vers 1. Cela a pour conséquence, à dilution infinie, de faire tendre la valeur des coefficients osmotiques pratique et rationnelle vers la même valeur finie :

$$\lim_{x_s \rightarrow 1}(\phi_s) = \lim_{x_s \rightarrow 1}(\phi_m) = 1 \quad (\text{I. 20})$$

I.6.2 Coefficient d'activité des solutés :

On définit l'expression du coefficient d'activité d'une espèce i à partir de la relation :

$$a_i = \gamma_i \cdot a_i^{id} \quad (\text{I. 21})$$

a_i et a_i^{id} sont respectivement les activités de l'espèce i dans les solutions réelle et idéale définies toutes deux dans les mêmes états de référence.

Description dans l'échelle des titres molaires :

$$\gamma_{x,s} = \frac{a_{x,s}}{x_s} \qquad \gamma_{x,i} = \frac{a_{x,i}}{x_i} \quad (\text{I. 22a, b})$$

L'indice s réfère au solvant et l'indice i aux solutés. On établit les relations suivantes à partir des définitions de l'énergie molaire partielle de Gibbs :

$$\bar{g}_{x,s}^E = R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{x,s})$$

$$\bar{g}_{x,i}^E = R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{x,i})$$

$$\text{et } \ln(\gamma_{x,s}) = (\phi_x - 1) \cdot \ln(x_s) \quad (\text{I. 23a, b et c})$$

L'indice x précise l'échelle de composition en titre molaire.

Description dans l'échelle des molalités :

$$\gamma_{m,s} = \frac{a_{m,s}}{\exp\left(-\frac{M_s}{1000} \cdot \sum_i m_i\right)} \quad \gamma_{m,i} = \frac{a_{m,i}}{m_i} \cdot m^\circ = \frac{a_{m,i}}{\hat{m}_i} \quad (\text{I. 24a, b})$$

L'indice s réfère au solvant et l'indice i aux solutés. On établit les relations suivantes à partir des définitions de l'énergie molaire partielle de Gibbs :

$$\bar{g}_{m,s}^E = R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{m,s})$$

$$\bar{g}_{m,i}^E = R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{m,i})$$

$$\text{et } \ln(\gamma_{m,s}) = -\frac{M_s}{1000} (\phi_m - 1) \cdot \sum_i m_i \quad (\text{I. 25a, b et c})$$

L'énergie molale de Gibbs rapportée à un kilogramme de solvant est alors :

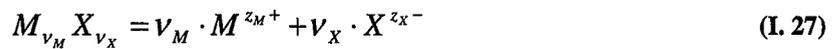
$$\hat{G}_m^E = R \cdot T \cdot \left[\frac{1000}{M_s} \cdot \ln(\gamma_{m,s}) + \sum_i m_i \cdot \ln(\gamma_{m,i}) \right] \quad (\text{I. 26})$$

L'indice m précise l'échelle de composition molale.

II Application aux solutions d'électrolytes

II.1 Description des solutions d'électrolytes

Un électrolyte est un composé dont la mise en solution s'accompagne d'une "réaction" de dissociation conduisant à la formation d'ions solvatés. Prenant la formule globale $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$ où M désigne le cation de charge z_M et X l'anion de charge z_X .



ν_M et ν_X sont les coefficients stœchiométriques de l'électrolyte $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$; z_M et z_X sont les nombres de charges électriques des ions formés. La condition d'électro-neutralité nous donne :

$$\nu_M \cdot z_M = \nu_X \cdot z_X \quad (\text{I. 28})$$

Par soucis de clarté, nous simplifierons l'expression complète de l'électrolyte $M_{\nu_M} X_{\nu_X}$ par MX .

II.2 État de référence

Acceptant l'utilisation conventionnelle d'un potentiel chimique des ions, nous pouvons écrire :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{réf}} + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (\text{I. 29})$$

Les implications de la thermodynamique des solutions restent valables pour les ions. A dilution infinie, l'électrolyte MX est entièrement dissocié. On admet que la loi de Henry est vérifiée pour les ions en solution.

- L'état de référence d'un ion i , dans l'échelle des titres molaires, est un état hypothétique correspondant à une solution idéale pour laquelle on a :

$$\begin{cases} T, P = \text{température et pression du système étudié} \\ f_{x,i}^{\text{réf}}(T, P, \dots) = H_{x,i}(T, P) \\ x_i = 1 \end{cases}$$

- L'état de référence d'un ion i , dans l'échelle des molalités, est un état hypothétique qui correspond à une solution idéale pour laquelle on a :

$$\begin{cases} T, P = \text{température et pression du système étudié} \\ f_{m,i}^{\text{réf}}(T, P, \dots) = H_{m,i}(T, P) \\ m_i / m^0 = 1 \end{cases}$$

Par suite, on choisit de décrire les solutions d'électrolytes dans l'échelle des molalités, selon la convention dissymétrique : on notera par soucis d'alléger les écritures $\gamma^{m,i}$ par l'expression γ^i (dans les situations sans ambiguïté).

II.3 Électrolytes forts et faibles

La dissolution de n_{MX} moles d'électrolytes MX dans n_s moles de solvant conduit soit à la dissociation complète de MX (on parle alors d'électrolyte fort) soit à une dissociation partielle conduisant à la formation des ions en solution et d'une espèce moléculaire mx (on parlera dès lors d'électrolyte faible). On définit le coefficient de dissociation α par :

$$\alpha = \frac{n_M}{V_M \cdot n_{MX}} = \frac{n_X}{V_X \cdot n_{MX}} \Rightarrow n_{mx} = (1 - \alpha) \cdot n_{MX} \quad (\text{I. 30})$$

Lorsque la solution tend vers l'état infiniment dilué, la dissociation d'un électrolyte devient totale (le coefficient de dissociation α tend vers l'unité). On définit le modèle "électrolyte fort" en admettant que la dissociation de l'électrolyte est totale ($\alpha = 1$) à toute composition. Dans une solution d'électrolytes forts, on a alors :

$$n_{mx} = 0 \qquad n_M = V_M \cdot n_{MX} \qquad n_X = V_X \cdot n_{MX} \quad (\text{I. 31})$$

II.4 « Composition vraie » et « composition apparente »

Il existe deux façons d'envisager la description d'une solution d'un électrolyte MX selon que l'on considère ou non sa dissociation.

Description d'une solution d'électrolytes en "composition vraie".

On tient compte de la dissociation partielle de MX en ions M et X et en l'espèce moléculaire mx. La solution est considérée comme un système quaternaire : {s, mx, M, X}. La composition est caractérisée par quatre variables, n_s , n_{mx} , n_M et n_X . Par exemple, l'énergie de Gibbs totale de la solution est donnée par :

$$G(T, P, n_s, n_{mx}, n_M, n_X) = \left[\begin{array}{l} n_s \cdot \mu_s + (1 - \alpha) \cdot n_{MX} \cdot \mu_{mx} \\ + \alpha \cdot n_{MX} \cdot (v_M \cdot \mu_M + v_X \cdot \mu_X) \end{array} \right] \quad (\text{I. 32})$$

La condition d'équilibre de la réaction de dissociation impose :

$$\Delta_r G = v_M \cdot \mu_M + v_X \cdot \mu_X - \mu_{mx} = 0 \quad \text{ainsi} \quad \mu_{mx} = v_M \cdot \mu_M + v_X \cdot \mu_X \quad (\text{I. 33a,b})$$

$$\text{et} \quad G(T, P, n_s, n_{mx}, n_M, n_X) = n_s \cdot \mu_s + n_{MX} \cdot \mu_{mx} \quad (\text{I. 34})$$

Description d'une solution d'électrolytes en "composition apparente".

La description en composition apparente ne tient pas compte de la dissociation de MX : la solution est considérée comme un mélange binaire {s, MX}. On caractérise la composition "apparente" par deux variables, n_s et n_{MX} . L'énergie de Gibbs totale de la solution est donnée par :

$$G(T, P, n_s, n_{MX}) = n_s \cdot \mu_s + n_{MX} \cdot \mu_{MX}^{app} \quad (\text{I. 35})$$

La comparaison entre les relations (I. 34) et (I. 35) montre que le potentiel chimique "vrai" de l'électrolyte MX est identique au potentiel chimique "apparent" : $\mu_{MX}^{app} = \mu_{MX}$. On vérifie que les potentiels chimiques ne dépendent pas des modes de description. Par contre les "fractions molaires vraies" sont différentes des "fractions molaires apparentes" car le nombre total d'espèces considérées n'est pas le même.

II.5 Molalité et coefficient d'activité moyens

Les mesures thermodynamiques des propriétés chimiques ne requièrent pas la connaissance des potentiels chimiques des ions mais de l'électrolyte dans son ensemble. A partir de la condition d'électro-neutralité (I. 28), nous pouvons définir le potentiel chimique de l'électrolyte selon :

$$\begin{aligned}\mu_{MX} &= \mu(MX) = \nu_M \cdot \mu(M^{z_M}) + \nu_X \cdot \mu(X^{z_X}) \\ &= \mu^{ref}(MX) + \nu_M \cdot R \cdot T \cdot \ln(m_M \cdot \gamma_M) + \nu_X \cdot R \cdot T \cdot \ln(m_X \cdot \gamma_X)\end{aligned}\quad (I. 36)$$

Ici le terme $\mu^{ref}(MX)$ est une combinaison des potentiels chimiques de référence des ions.

$$\mu^{ref}(MX) = \nu_M \cdot \mu^{ref}(M^{z_M}) + \nu_X \cdot \mu^{ref}(X^{z_X}) = \mu_{MX}^{ref} \quad (I. 37)$$

ainsi

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{ref} + R \cdot T \cdot \ln(m_M^{\nu_M} \cdot m_X^{\nu_X}) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_M^{\nu_M} \cdot \gamma_X^{\nu_X}) \quad (I. 38)$$

La molalité moyenne et le coefficient d'activité moyen sont définis dès lors par :

$$m_{\pm} = (m_M^{\nu_M} \cdot m_X^{\nu_X})^{1/\nu} \quad (I. 39)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_M^{\nu_M} \cdot \gamma_X^{\nu_X})^{1/\nu} \quad (I. 40)$$

ou $\nu = \nu_M + \nu_X$. L'expression du potentiel chimique de l'espèce MX devient :

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{ref} + \nu \cdot R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}) \quad (I. 41)$$

La valeur de m_{\pm} peut être facilement déterminée à partir de l'expression (I. 39), à condition de toujours respecter la condition d'électro-neutralité.

II.6 Grandeurs d'excès

Les grandeurs d'excès caractérisent la déviation à l'idéalité : dans le cadre de la convention dissymétrique, il est possible de représenter ces propriétés dans l'échelle des titres molaires et le plus souvent dans l'échelle des molalités pour la description des solutions d'électrolytes.

On déduit ces propriétés à partir des relations thermodynamiques classiques. En particulier, la relation de Gibbs-Helmholtz relie l'énergie de Gibbs d'excès à l'enthalpie d'excès (souvent notée L dans l'étude des solutions d'électrolytes).

$$L = H^E = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (\text{I. 42})$$

II.6.1 Définition des propriétés relatives et apparentes :

Pour les solutions moléculaires, les relations liant les propriétés thermodynamiques et la température sont relativement bien connues. Pour les solutions d'électrolytes, la situation est plus délicate. La première différence avec les solutions moléculaires est l'échelle de composition, la molalité ; et la seconde, la convention dissymétrique.

On définit ainsi l'enthalpie d'excès notée L, d'une solution d'électrolytes correspondant à la différence entre une grandeur Z de la solution d'électrolytes et la grandeur Z* d'une quantité équivalente de solvant, décrite dans l'échelle des molalités et dans la convention dissymétrique :

$$L = H(n_s, n_{MX}) - n_s \cdot h_s^* - n_{MX} \cdot h_{MX}^\infty \quad (\text{I. 43})$$

$H(n_s, n_{MX})$ représente l'enthalpie totale de la solution. h_s^* est l'enthalpie molaire du solvant liquide. h_{MX}^∞ représente l'enthalpie molaire à dilution infinie du sel MX .

II.6.2 Réaction de dissolution :

L'enthalpie totale de la réaction de dissolution d'un sel MX s'exprime à partir de l'équation suivante :

$$n_{MX} \cdot MX_{(cr)} + n_s \cdot S_{(liq)} = \nu_M \cdot n_{MX} \cdot M_{(solvaté)}^{z_M} + \nu_X \cdot n_{MX} \cdot X_{(solvaté)}^{z_X} \quad (\text{I. 44})$$

l'enthalpie totale qui résulte de cette transformation est :

$$\Delta H = H(n_s, n_{MX}) - n_s \cdot h_s^* - n_{MX} \cdot h_{MX}^o \quad (\text{I. 45})$$

h_{MX}^o représente l'enthalpie molaire du sel MX pur. Par conséquent, en égalisant les expressions (I. 43) et (I. 45), nous trouvons :

$$\Delta H = L(n_s, n_{MX}) + n_{MX} \cdot (h_{MX}^\infty - h_{MX}^o) \quad (\text{I. 46})$$

Le terme $(h_{MX}^\infty - h_{MX}^o)$ représente l'enthalpie molaire partielle de dissolution à dilution infinie du sel MX , et se note :

$$\overline{\Delta_{dis} H_{MX}^\infty} = h_{MX}^\infty - h_{MX}^o \quad (\text{I. 47})$$

ainsi l'enthalpie de dissolution, accessible par calorimétrie, est donnée par :

$$\Delta H = L(n_s, n_{MX}) + n_{MX} \cdot \overline{\Delta_{dis} H_{MX}^\infty} \quad (\text{I. 48})$$

Quand on ramène l'enthalpie totale de dissolution à la quantité de sel dissous pour obtenir une solution caractérisée par la même molalité que la solution étudiée, on a :

$$\frac{\Delta H}{n_{MX}} = \overline{\Delta_{dis} H_{MX}^{\infty}} + \bar{L} = \Delta_{dis} H \quad (\text{I. 49})$$

ou

$$\bar{L} = L/n_{MX} \quad (\text{I. 50})$$

Quand on ramène l'enthalpie totale de dissolution à la masse de solvant (en kg) pour obtenir une solution caractérisée par la même molalité que la solution étudiée, on a :

$$\frac{1000}{M_s \cdot n_s} \cdot \Delta H = m_{MX} \cdot \overline{\Delta_{dis} H_{MX}^{\infty}} + \hat{L} \quad (\text{I. 51})$$

où \hat{L} représente l'enthalpie relative molale :

$$\hat{L} = m_{MX} \cdot \bar{L} = m_{MX} \cdot \frac{L}{n_{MX}} = \frac{1000}{M_w \cdot n_w} \cdot L \quad (\text{I. 52})$$

II.7 Propriété volumique des solutions d'électrolytes

En suivant une construction similaire aux enthalpies apparentes, il est possible de définir le volume apparent ${}^{\phi}V$ d'un électrolyte en solution :

$${}^{\phi}V = \frac{V - n_s \cdot V_s^*}{n_{MX}} \quad (\text{I. 53})$$

Les quantités n_w et n_{MX} désignent le nombre de mole de solvant et de soluté. V_s^* représente le volume molaire du solvant.

On associe le volume apparent du soluté à l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs avec :

$$V = V^* + \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial P} \right)_{T,m} \quad (\text{I. 54})$$

soit :

$$\phi V = \bar{V}_{MX}^\infty + \frac{1}{n_w} \cdot \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial P} \right)_{T,m} \quad (\text{I. 55})$$

\bar{V}_{MX}^∞ représente le volume apparent à dilution infinie.

III Modèle de Pitzer

Dans le but de représenter les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes, de nombreuses approches théoriques ou empiriques ont été mises au point. Depuis la présentation de la théorie de Debye-Hückel {Debye et Hückel [1923]} pour les solutions diluées, il existe de nombreuses tentatives pour reproduire le comportement des mélanges de concentrations plus importantes. Maurer [1983] et Renon [1986] ont présenté une revue de ces développements. Il est possible de regrouper chacun de ces travaux en trois familles :

- les modèles issus d'une extension directe des équations de Debye-Hückel,
- Les modèles basés sur l'utilisation des fonctions de corrélation,
- Les modèles usant du concept de composition locale.

Bien qu'arbitraire, cette classification permet d'appréhender une approche des modèles. Dans le premier groupe, nous pouvons inclure le modèle d'hydratation de Stokes et Robinson [1948], la corrélation graphique de Meissner {Meissner et Kusik [1972]; Meissner [1980]} et le modèle à un paramètre de Bromley [1973]. Dans le second groupe, Lebowitz et Percus [1966], se basant sur les travaux de Percus et Yevick [1958], proposent l'utilisation du modèle *Mean Spherical Approximation (MSA)*. Pitzer [1973, 1980] propose d'introduire une extension de type viriel au terme de Debye-Hückel dans l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs. Planche et Renon [1981] étendent l'approche MSA en introduisant des considérations sur les effets à courtes distances. La troisième famille de modèle est basée sur le concept de composition locale. Ces modèles reconnaissent l'existence à la fois des effets à courte distance et à longue distance. Les interactions ions-ions sont des effets à longue distance, déterminant pour le comportement des solutions d'électrolytes diluées. Les effets à courte distance résultent globalement des interactions entre les ions et les molécules de solvants, et comme pour les solutions moléculaires, peuvent être associées au concept de composition locale. Cruz et Renon [1978] propose d'utiliser les théories de Debye-Hückel et de Debye-McAulary {Harned et Owen [1958]} pour les effets à longue distance et le modèle NRTL (*Non Random Two-Liquid*) pour les effets à courte distance. Le modèle résultant nécessite quatre paramètres ajustables et il est valable sur tout le domaine de composition d'une solution aqueuse d'un électrolyte. Chen et al. [1982, 1986] proposent une nouvelle description du modèle de composition locale basé sur les modifications du terme de Debye-Hückel par Pitzer pour le terme à longue

distance, et un modèle modifié de NRTL pour le terme à courte distance. Le modèle de Chen implique deux suppositions. Premièrement, le modèle considère qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces ioniques similaires {cette supposition est en accord avec la théorie des interactions spécifiques de Brönsted [1922]} ; la seconde repose sur le fait que la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant respecte localement l'électro-neutralité des charges. Le modèle résultant nécessite deux paramètres ajustables. D'autres modèles sont des extensions des méthodes de groupes appliquées aux solutions d'électrolytes, tels la version ASOG de Kawaguchi et al. [1981, 1984] ou le modèle UNIFAC de Christensen et al. [1983] qui utilise le terme de Debye-Hückel pour les interactions électrostatiques et à la fois un terme de Brönsted-Guggenheim et un terme UNIQUAC {Abrams et Prausnitz [1975]} pour les effets à courte distance.

Dans notre étude nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux modèles de Pitzer et N.R.T.L-électrolytes de Chen.

III.1 Base thermodynamique et équations générales

La plus importante avancée de la mécanique statistique pour la théorie des électrolytes est la relation rigoureuse qui lie les fonctions thermodynamiques à la connaissance des potentiels ioniques et les fonctions de distributions radiales (aussi appelé fonction de corrélation binaire). Pour obtenir une représentation des propriétés thermodynamiques Debye et Hückel ont fait l'approximation tenant compte des forces coulombiennes en omettant tous les effets à courtes distances. L'expression permet d'établir les propriétés à forte dilution (loi limite), mais reste une vague approximation en milieu concentré. Des termes furent ensuite adjoints par Brönsted et Guggenheim pour représenter les effets à courtes distances. L'énergie d'excès d'Helmholtz y est développée comme une série de terme en concentration des solutés et dont le premier terme à droite réfère à la loi limite de Debye-Hückel :

$$\frac{A^E}{VKT} = -\frac{\kappa^3}{12 \cdot \pi} + \sum_i \sum_j c_i \cdot c_j \cdot B_{ij}(\kappa) + \sum_i \sum_j \sum_k c_i \cdot c_j \cdot c_k \cdot C_{ijk}(\kappa) + \dots \quad (\text{I. 56})$$

Les coefficients viriels B_{ij} et C_{ijk} proviennent des interactions binaires et ternaires soluté-soluté en présence du solvant. κ , la fonction de Debye, est définie par la relation :

$$\kappa^2 = \frac{4 \cdot \pi \cdot e^2}{\epsilon \cdot k \cdot T} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (\text{I. 57})$$

A cette relation générale, il est préféré une description dans l'échelle molale dépendante de la pression et de la température plutôt qu'une description dans l'échelle molaire. Ce dernier choix introduit une limitation à l'utilisation de l'équation proche du point critique du solvant ou de la solution (conditions limites de la compressibilité). De plus la représentation s'attache à décrire l'énergie d'excès de Gibbs selon un développement similaire à l'énergie d'excès d'Helmholtz, en molalité. Le terme de Debye-Hückel peut facilement être transcrit dans cette représentation :

$$\frac{G^{E,m}}{RT} = m_s \cdot f(I) + \sum_i \sum_j m_i \cdot m_j \cdot \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i \cdot m_j \cdot m_k \cdot \mu_{ijk}(I) + \dots \quad (\text{I. 58})$$

ici m_s est la masse de solvant et m_i, m_j, \dots sont les molalités de tous les solutés présents. La force ionique est donnée par la relation :

$$I = 1/2 \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2 \quad (\text{I. 59})$$

où z_i est le nombre de charges de l' $i^{\text{ème}}$ soluté. Le premier terme $f(I)$ correspond à l'expression de la loi de Debye-Hückel étendue. Les matrices λ_{ij} et μ_{ijk} sont symétriques. Les quantités $\lambda_{ij}(I)$ représentent les interactions courtes en présence de solvant entre les solutés i et j . Les quantités $\mu_{ijk}(I)$ représentent de façon similaire les interactions ternaires.

III.2 Équations de Pitzer pour les interactions ioniques

Si les interactions entre ions et espèces neutres décrites par les coefficients λ_{ij} et μ_{ijk} sont mesurables, le cas des interactions ions-ions ne peut être simplement exprimé via les

coefficients λ et μ : seules certaines combinaisons sont accessibles par l'expérience. Les définitions suivantes semblent et sont conventionnellement utilisées par Pitzer :

$$B_{MX} = \lambda_{MX} + \frac{v_M}{2 \cdot v_X} \cdot \lambda_{MM} + \frac{v_X}{2 \cdot v_M} \cdot \lambda_{XX} \quad (\text{I. 60})$$

$$\Phi_{XX'} = \lambda_{XX'} - \frac{z_{X'}}{2 \cdot z_X} \cdot \lambda_{XX} - \frac{z_X}{2 \cdot z_{X'}} \cdot \lambda_{XX'} \quad (\text{I. 61})$$

$$C_{MX} = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{\mu_{MMX}}{z_M} + \frac{\mu_{XXM}}{z_X} \right) \quad (\text{I. 62})$$

$$\Psi_{MM'X} = 6 \cdot \mu_{MM'X} - \frac{3 \cdot z_{M'}}{z_M} \cdot \mu_{MMX} - \frac{3 \cdot z_M}{z_{M'}} \cdot \mu_{M'M'X} \quad (\text{I. 63})$$

avec des définitions équivalentes pour les paramètres $\Phi_{MM'}$ et $\Psi_{XX'M}$. Les coefficients λ et μ dépendant de la force ionique, les paramètres B , C , Φ et Ψ dépendent aussi de la force ionique de la solution étudiée. Les paramètres B et C caractérisent les interactions binaires {solvant-sel}, alors que les paramètres Φ et Ψ décrivent des interactions d'ordre ternaire {solvant-sel₁-sel₂}. La relation de l'énergie de Gibbs s'exprime à partir des paramètres selon :

$$\begin{aligned} \frac{G_m^E}{m_s \cdot R \cdot T} = & f(I) + 2 \cdot \sum_M \sum_X m_M \cdot m_X \cdot \left[B_{MX} + \left(\sum_M m_M \cdot z_M \right) \cdot C_{MX} \right] \\ & + \sum_M \sum_{M'} m_M \cdot m_{M'} \cdot \left[2 \cdot \Phi_{MM'} + \sum_X m_X \cdot \Psi_{MM'X} \right] \\ & + \sum_X \sum_{X'} m_X \cdot m_{X'} \cdot \left[2 \cdot \Phi_{XX'} + \sum_M m_M \cdot \Psi_{XX'M} \right] \end{aligned} \quad (\text{I. 64})$$

L'expression ci-dessus peut être décomposée en trois parties : la première ligne réfère à la solution binaire {solvant - sel}, les deux suivantes décrivent les solutions ternaires et supérieures.

III.3 Description de l'équation de Pitzer pour une solution binaire {solvant-sel}

Pour un soluté de type $M_{\nu_M}^{z_M} X_{\nu_X}^{z_X}$, l'expression (I. 64) devient :

$$\frac{G_m^E}{m_s \cdot R \cdot T} = f(I) + 2 \cdot m_M \cdot m_X \cdot \left[B_{MX} + \left(\sum_M m_M \cdot z_M \right) \cdot C_{MX} \right] \quad (\text{I. 65})$$

A partir des expressions différentiées, on définit la forme du coefficient osmotique pratique :

$$\begin{aligned} \phi - 1 &= - \left(\frac{1}{\sum_i m_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial G^{E,m} / R \cdot T}{\partial m_s} \right)_{T,P,n_i} \\ &= |z_M \cdot z_X| \cdot f^\phi + m \cdot \frac{2 \cdot \nu_M \cdot \nu_X}{\nu} \cdot B_{MX}^\phi + m^2 \cdot \frac{2 \cdot (\nu_M \cdot \nu_X)^{2/3}}{\nu} \cdot C_{MX}^\phi \end{aligned} \quad (\text{I. 66})$$

avec

$$f^\phi = \frac{1}{2} \cdot \left(f' - \frac{f}{I} \right) \quad (\text{I. 67})$$

$$B_{MX}^\phi = B_{MX} + I \cdot B'_{MX} \quad (\text{I. 68})$$

$$C_{MX}^\phi = 2 \cdot |z_M \cdot z_X|^{1/2} \cdot C_{MX} \quad (\text{I. 69})$$

avec $\nu = \nu_M + \nu_X$, $f' = \frac{\partial f}{\partial I}$ et

$$B'_{MX} = \frac{\partial B_{MX}}{\partial I} = \frac{1}{I} \cdot \left(\beta_{MX}^1 \cdot g'(\alpha_1 \cdot I^{1/2}) + \beta_{MX}^2 \cdot g'(\alpha_2 \cdot I^{1/2}) \right) \quad (\text{I. 70})$$

avec

$$g'(x) = -\frac{2}{x^2} \cdot \left(1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \cdot \exp(-x) \right) \quad (\text{I. 71})$$

La fonction f^ϕ et le paramètre B^ϕ ont été obtenus à partir de l'étude du coefficient osmotique sur treize sels ; leurs expressions découlant de ces études ont été données par Pitzer :

$$f^\phi = \frac{A_\phi \cdot I^{1/2}}{1 + b \cdot I^{1/2}} \quad (\text{I. 72})$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^0 + \beta_{MX}^1 \cdot \exp(-\alpha \cdot I^{1/2}) \quad (\text{I. 73})$$

β_{MX}^0 et β_{MX}^1 sont des paramètres spécifiques du modèle de Pitzer décrivant les interactions binaires à courte distance. Pitzer a proposé de fixer les valeurs de α à $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ et b à $2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$. $f(I)$ est une forme étendue empirique de la loi de Debye-Hückel qui ne dépend que de la force ionique du milieu. Elle tient compte des interactions à longue distance et vérifie la loi limite de Debye-Hückel applicable aux solutions très diluées. A_ϕ est le paramètre intervenant dans l'expression limite de la loi limite de Debye-Hückel dont l'expression est :

$$A_\phi = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot d_s}{1000} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{e^2}{\epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \quad (\text{I. 74})$$

d_s est la masse volumique du solvant pur, ϵ est la constante diélectrique du solvant pur. N_A représente le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron. Bradley et Pitzer [1979] ont tabulé les valeurs de A_ϕ en fonction de la température et de la pression.

Quand ces expressions sont utilisées pour la description de solution où l'électrolyte s'associe en solution, l'addition d'un troisième terme dans l'expression (I. 73) s'avère nécessaire pour caractériser ces solutions. Ainsi l'expression complète de B_{MX}^ϕ devient :

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^0 + \beta_{MX}^1 \cdot \exp(-\alpha_1 \cdot I^{1/2}) + \beta_{MX}^2 \cdot \exp(-\alpha_2 \cdot I^{1/2}) \quad (\text{I. 75})$$

A partir des relations issues de l'expression du coefficient osmotique, nous pouvons définir les expressions intégrales des paramètres $f(I)$ et B_{MX} pour la description de l'énergie de Gibbs :

$$f(I) = -\frac{4 \cdot I \cdot A_\phi}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot I^{1/2}) \quad (\text{I. 76})$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^0 + \beta_{MX}^1 \cdot g(\alpha_1 \cdot I^{1/2}) + \beta_{MX}^2 \cdot g(\alpha_2 \cdot I^{1/2}) \quad (\text{I. 77})$$

$$g(x) = \frac{2 \cdot [1 - (1+x) \cdot \exp(-x)]}{x^2} \quad (\text{I. 78})$$

On détermine les expressions pour les coefficients d'activités à partir de la relation :

$$\ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial G^{E,m} / R \cdot T}{\partial n_i} \right)_{T,P,w_w, n_{j \neq i}} \quad (\text{I. 79})$$

ainsi pour un système binaire {solvant-sel} :

$$\ln(\gamma_\pm) = |z_M \cdot z_X| \cdot f^\gamma + m \cdot \left(\frac{2 \cdot v_M \cdot v_X}{v} \right) \cdot B_{MX}^\gamma + m^2 \cdot \left[\frac{2 \cdot (v_M \cdot v_X)^{3/2}}{v} \right] \cdot C_{MX}^\gamma \quad (\text{I. 80})$$

les expressions des coefficients f^γ , B_{MX}^γ et C_{MX}^γ sont alors :

$$f^\gamma = -A_\phi \cdot \left(\frac{I^{1/2}}{1 + b \cdot I^{1/2}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot I^{1/2}) \right) \quad (\text{I. 81})$$

$$B_{MX}^\gamma = B_{MX} + B_{MX}^\phi \quad (\text{I. 82})$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3 \cdot C_{MX}^\phi}{2} = 3 \cdot |z_M \cdot z_X|^{1/2} \cdot C_{MX} \quad (\text{I. 83})$$

III.4 Expression générale du modèle de Pitzer

A partir des précédentes études, on généralise les expressions du modèle de Pitzer aux solutions multi-composants, issues de l'expression (I. 64).

$$(\phi - 1) = \frac{2}{\sum_i m_i} \cdot \left(\begin{aligned} & - \frac{A_\phi \cdot I^{3/2}}{1 + b \cdot I^{1/2}} \\ & + \sum_M \sum_X m_M \cdot m_X \cdot \left[B_{MX}^\phi + \left(\sum_m m_m \cdot z_m \right) \cdot C_{MX} \right] \\ & + \sum_M \sum_{M'} m_M \cdot m_{M'} \cdot \left[\Phi_{MX}^\phi + \sum_X m_X \cdot \Psi_{MM'X} \right] \\ & + \sum_X \sum_{X'} m_X \cdot m_{X'} \cdot \left[\Phi_{MX}^\phi + \sum_M m_M \cdot \Psi_{XXM} \right] \end{aligned} \right) \quad (\text{I. 84})$$

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_M) = & z_M^2 \cdot F + \sum_x m_x \cdot \left(2 \cdot B_{Mx} + \left(\sum_m m_m \cdot z_m \right) \cdot C_{Mx} \right) \\ & + \sum_m m_m \cdot \left[2 \cdot \Phi_{Mm} + \sum_x m_x \cdot \Psi_{Mmx} \right] \\ & + \sum_x \sum_{x'} m_x \cdot m_{x'} \cdot \Psi_{Mxx'} + z_M \cdot \sum_m \sum_x m_m \cdot m_x \cdot C_{mx} \end{aligned} \quad (\text{I. 85})$$

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_X) = & z_X^2 \cdot F + \sum_m m_m \cdot \left(2 \cdot B_{mX} + \left(\sum_m m_m \cdot z_m \right) \cdot C_{mX} \right) \\ & + \sum_x m_x \cdot \left[2 \cdot \Phi_{Xx} + \sum_m m_m \cdot \Psi_{mXx} \right] \\ & + \sum_m \sum_{m'} m_m \cdot m_{m'} \cdot \Psi_{mm'X} + z_X \cdot \sum_m \sum_x m_m \cdot m_x \cdot C_{mx} \end{aligned} \quad (\text{I. 86})$$

la quantité F inclus entre autre le terme de Debye-Hückel :

$$F = f^\gamma + \sum_m \sum_x m_m \cdot m_x \cdot B'_{mx} + \sum_m \sum_{m'} m_m \cdot m_{m'} \cdot \Phi'_{mm'} + \sum_x \sum_{x'} m_x \cdot m_{x'} \cdot \Phi'_{xx'} \quad (\text{I. 87})$$

où Φ' est la dérivée de Φ par rapport à la force ionique I .

Le coefficient d'activité moyen découle de la combinaison des expressions des coefficients d'activité des ions (I. 85) et (I. 86).

$$\begin{aligned}
 \ln(\gamma_{MX}) = & \left[z_M \cdot z_X \cdot F + \frac{V_M}{V} \cdot \sum_x m_x \cdot \left[2 \cdot B_{Mx} + \left(\sum_m m_m \cdot z_m \right) \cdot C_{Mx} + 2 \cdot \frac{V_X}{V_M} \Phi_{Xx} \right] \right. \\
 & + \frac{V_X}{V} \cdot \sum_m m_m \cdot \left[2 \cdot B_{mX} + \left(\sum_i m_i \cdot z_i \right) \cdot C_{mX} + 2 \cdot \frac{V_M}{V_X} \Phi_{Mm} \right] \\
 & + \sum_m \sum_x m_m \cdot m_x \cdot V^{-1} \cdot \left[2 \cdot v_M \cdot z_M \cdot C_{mx} + v_M \cdot \Psi_{Mmx} + v_X \cdot \Psi_{mXx} \right] \\
 & \left. + \sum_m \sum_{m'} m_m \cdot m_{m'} \cdot \frac{V_X}{V} \cdot \Psi_{mm'X} + \sum_x \sum_{x'} m_x \cdot m_{x'} \cdot \frac{V_M}{V} \cdot \Psi_{Mxx'} \right] \quad (\text{I. 88})
 \end{aligned}$$

III.5 Solutions d'électrolytes à différentes températures et pressions : propriétés thermiques et volumiques

III.5.1 Propriété thermique : enthalpie relative molale \hat{L}

L'enthalpie relative molale \hat{L} est définie à partir de l'expression de l'énergie de Gibbs (I. 64), selon :

$$\hat{L} = \hat{G}_m^E - T \cdot \left(\frac{\partial \hat{G}_m^E}{\partial T} \right)_{P, m_{MX}} = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial (\hat{G}_m^E / T)}{\partial T} \right)_{P, m_{MX}} \quad (\text{I. 89})$$

on trouve ainsi l'expression :

$$\hat{L} = \left[\begin{array}{l} A_L \cdot \frac{I_m}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I_m}) \\ -2 \cdot R \cdot T^2 \cdot \sum_m \sum_x m_m \cdot m_x \cdot \left[B_{mx}^L + \left(\sum_m m_m \cdot z_m \right) \cdot C_{mx}^L \right] \\ -R \cdot T^2 \cdot \sum_m \sum_{m'} m_m \cdot m_{m'} \cdot \left[\Phi_{mm'}^L + \frac{1}{2} \cdot \sum_x m_x \cdot \Psi_{mm'x}^L \right] \\ -R \cdot T^2 \cdot \sum_x \sum_{x'} m_x \cdot m_{x'} \cdot \left[\Phi_{xx'}^L + \frac{1}{2} \cdot \sum_m m_m \cdot \Psi_{mxx'}^L \right] \end{array} \right] \quad (\text{I. 90})$$

où

$$B_{MX}^L = \left(\frac{\partial B_{MX}}{\partial T} \right)_{P, I} \quad (\text{I. 91})$$

soit

$$B_{MX}^L = \beta_L^0 + \beta_L^1 \cdot g(\alpha_1 \cdot I^{1/2}) + \beta_L^2 \cdot g(\alpha_2 \cdot I^{1/2}) \quad (\text{I. 92})$$

avec $\beta_L^i = \left(\frac{\partial \beta^i}{\partial T} \right)_P$,

$$C_{MX}^L = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial T} \right)_P = \frac{(\partial C_{MX}^\phi / \partial T)_P}{2 \cdot |z_M \cdot z_X|^{1/2}}, \quad \Phi_{ii'}^L = \left(\frac{\partial \Phi_{ii'}}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad \Psi_{ii'j}^L = \left(\frac{\partial \Psi_{ii'j}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I. 93a,b et c})$$

Le terme A_L correspond au paramètre de Pitzer A_ϕ dérivé par rapport à la température selon :

$$\frac{A_L}{R \cdot T} = 4 \cdot T \cdot \left(\frac{\partial A_\phi}{\partial T} \right)_P \quad (\text{I. 94})$$

Les valeurs de A_L ont été tabulées par Bradley et Pitzer [1979].

III.5.2 Propriété volumique : volume apparent ${}^\phi V$

Le volume apparent ${}^\phi V$ est définie à partir de l'expression de (I. 55) et de la définition de l'énergie d'excès de Gibbs (I. 64) appliquée à un système binaire eau/sel :

$$\begin{aligned} {}^\phi V = & \bar{V}_{MX}^\infty + \nu \cdot |z_M \cdot z_X| \cdot \frac{A_V}{2 \cdot b} \cdot \ln(1 + b \cdot I^{1/2}) \\ & + 2 \cdot \nu_M \cdot \nu_X \cdot R \cdot T \cdot [m \cdot B_{MX}^V + m^2 \cdot (\nu_M \cdot z_M) \cdot C_{MX}^V] \end{aligned} \quad (\text{I. 95})$$

$$B_{MX}^V = \beta_V^0 + \beta_V^1 \cdot g(\alpha_1 \cdot I^{1/2}) + \beta_V^2 \cdot g(\alpha_2 \cdot I^{1/2}) \quad (\text{I. 96})$$

avec $\beta_V^i = \left(\frac{\partial \beta^i}{\partial P} \right)_T$,

$$C_{MX}^V = \left(\frac{\partial C_{MX}}{\partial P} \right)_T = \frac{(\partial C_{MX}^\phi / \partial P)_T}{2 \cdot |z_M \cdot z_X|^{1/2}} \quad (\text{I. 97})$$

Le terme A_V correspond au paramètre de Pitzer A_ϕ dérivé par rapport à la pression selon :

$$A_V = 2 \cdot A_\phi \cdot R \cdot T \cdot [3 \cdot (\partial \ln \varepsilon / \partial P)_T + (\partial \ln V_s / \partial P)_T] \quad (\text{I. 98})$$

ou ε et V_w représentent respectivement la constante diélectrique et le volume molaire du solvant. Les valeurs de A_V ont été tabulées par Bradley et Pitzer [1979].

IV Modèle N.R.T.L

Le modèle NRTL est fondé sur le concept de composition locale. Il permet la représentation de toutes les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes sur l'ensemble du domaine de composition. Deux hypothèses sont nécessaires pour élaborer le développement du modèle de composition locale.

La première, l'hypothèse de répulsion des ions identiques, postule que localement le nombre de cation (respectivement d'anions) autour des cations (respectivement des anions) est globalement nul : ce qui revient à dire que les forces répulsives entre ions de même charge sont extrêmement importante. La seconde hypothèse, l'électroneutralité locale, suppose que la distribution des cations et anions autour d'une molécule de solvant respecte localement l'électroneutralité, c'est à dire que la charge globale résultante est nulle, autour de la molécule de solvant.

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent des forces qui existent entre les espèces qui composent le mélange : les systèmes d'électrolytes sont caractérisés par la présence à la fois d'espèces moléculaires et ioniques impliquant trois types d'interactions différentes : interaction ion-ion, interaction ion-molécule et interaction molécule-molécule.

- Les interactions ion-ion sont principalement des forces électrostatiques, inversement proportionnelles au carré de la distance qui sépare les charges. De par son expression, l'influence s'étend bien au-delà de la sphère des forces intermoléculaires : ainsi, à l'exception de la zone à courte distance intermoléculaire, les forces électrostatiques sont prépondérantes.
- Les forces résultantes des interactions molécule-molécule ont de multiples origines : elles peuvent être d'origine électrostatique, entre les dipôles permanents ou induits, ou encore de types dispersifs entre molécules non-polaires. Dans l'ensemble, ces interactions ont lieu sur une courte distance.
- Les forces d'interactions entre ion et molécule ont une influence à courte distance : les principales sont les forces électrostatiques entre les ions et les dipôles permanents : Robinson et Stokes [1959] évaluent les énergies d'interaction à l'énergie thermique RT .

On peut alors considérer que l'énergie d'excès de Gibbs d'une solution d'électrolytes est la somme de deux contributions : une relative aux effets à longues distances entre ions, et

l'autre aux effets à courtes distances entre toutes les espèces présentes. Les forces d'interactions à longue distance dominent dans les solutions diluées alors que les effets à courte distance sont prépondérants dans les solutions concentrées.

Ainsi le terme de Debye-Hückel étendu proposé par Pitzer est utilisé pour représenter la contribution à longue distance (interaction ion-ion) et le concept de composition locale (NRTL) est requis pour la description des effets à courte distance.

$$\frac{G_x^E}{R \cdot T} = \frac{G_x^{E,PDH}}{R \cdot T} + \frac{G_x^{E,NRTL}}{R \cdot T} \quad (\text{I. 99})$$

et de façon similaire :

$$\ln(\gamma_{x,i}) = \ln(\gamma_{x,i}^{PDH}) + \ln(\gamma_{x,i}^{NRTL}) \quad (\text{I. 100})$$

IV.1 Contribution à longue distance, terme de Pitzer-Debye-Hückel :

Il existe de nombreux développements de l'expression de Debye-Hückel. Dans le cas du modèle NRTL électrolyte de Chen [1982], l'extension de Pitzer est adoptée car son expression peut-être exprimée à l'aide des fractions molaires de toutes les espèces présentes. Le terme de Pitzer-Debye-Hückel est alors :

$$\frac{G_x^{E,PDH}}{R \cdot T} = - \left(\sum_i x_i \right) \cdot \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \cdot \frac{4 \cdot A_\Phi \cdot I_x}{\rho} \cdot \ln(1 + \rho \cdot I_x^{1/2}) \quad (\text{I. 101})$$

M_s représente la masse molaire du solvant et A_Φ le paramètre de Debye-Hückel. I_x est la force ionique de la solution dans l'échelle des titres molaires :

$$I_x = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot x_i \quad (\text{I. 102})$$

L'expression pour le coefficient d'activité est alors :

$$\ln(\gamma_{x,i}^{PDH}) = -\left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} \cdot A_\Phi \cdot \left[\frac{2 \cdot z_i^2}{\rho} \cdot \ln(1 + \rho \cdot I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 \cdot I_x^{1/2} - 2 \cdot I_x^{3/2}}{1 + \rho \cdot I_x^{1/2}} \right] \quad (\text{I. 103})$$

Il faut noter que cette expression est définie selon la convention dissymétrique et dans l'échelle des titres molaires.

IV.2 Contribution à courte distance, terme NRTL

La représentation des effets à courte distance est obtenue à l'aide du concept de composition locale. Parmi les nombreuses approches possibles, développées à partir du concept de composition locale pour les systèmes moléculaires, le choix s'est porté sur le modèle « Non Random Two Liquide » NRTL de Renon et Prausnitz [1968] pour plusieurs raisons : Les solutions d'électrolytes sont caractérisées par une importante chaleur de mélange. Comparativement aux chaleurs de mélanges, l'entropie d'excès de mélange est négligeable, ce qui est en accord avec les hypothèses sous-jacentes du modèle NRTL.

IV.2.1 Expressions des fractions molaires locales

Les fractions molaires locales x_{ji} et x_{ii} des espèces i et j dans le voisinage immédiat de i sont :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \left(\frac{x_j}{x_i} \right) \cdot G_{ji} \quad (\text{I. 104})$$

avec

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ji}) \quad \text{et} \quad \tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{R \cdot T} \quad (\text{I. 105a, b})$$

Les quantités g_{ji} et g_{ii} sont respectivement les énergies d'interaction entre les espèces j - i et i - i et sont symétriques ($g_{ji} = g_{ij}$). La valeur du paramètre α , « *nonrandomness factor* », est fixée généralement à 0,2.

Dans le cas d'une autre espèce notée k , on définit l'expression des fractions molaires locales :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \left(\frac{x_j}{x_k} \right) \cdot G_{ji,ki} \quad (\text{I. 106})$$

avec

$$G_{ji,ki} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ji,ki}) \quad \text{et} \quad \tau_{ji,ki} = \frac{g_{ji} - g_{ki}}{R \cdot T} \quad (\text{I. 107a, b})$$

IV.2.2 Équation du modèle NRTL pour un système binaire {solvant – sel}

Dans une première approche, nous allons considérer une solution d'électrolyte MX (solvant S), entièrement dissociés. Dans ce type de mélange, il existe trois types de cellules : la cellule centrée sur une molécule de solvant, la cellule centrée sur un cation et la cellule centrée sur un anion (Figure I.3).

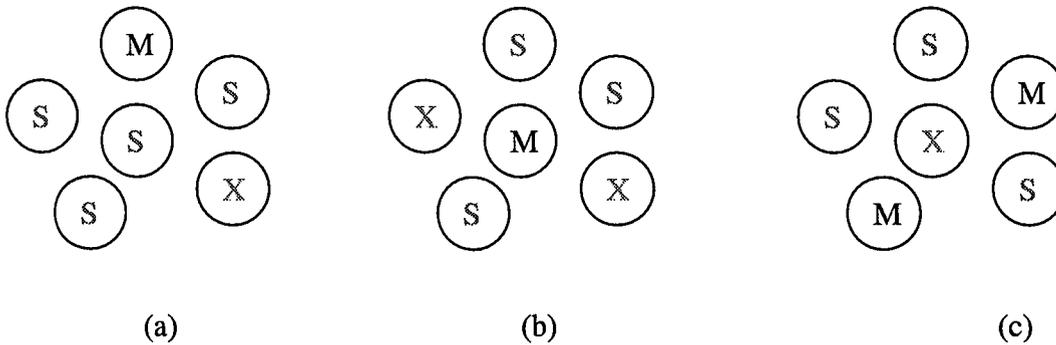


Figure I.3 Notion de composition locale : (a) cellule centrée sur une molécule de solvant S , (b) centrée sur un cation M et (c) centrée sur un anion X .

Dans le premier cas, l'hypothèse de l'électro-neutralité locale est appliquée. Dans le cas des deux autres (cation ou anion) on utilise l'hypothèse de la répulsion des ions : ainsi pour un ion central, nous pouvons considérer l'absence complète d'ion de même charge dans le voisinage immédiat ($x_{MM} = x_{XX} = 0$). Les expressions des fractions molaires locales sont reliées par :

$$x_{MS} + x_{XS} + x_{SS} = 1 \quad (\text{solvant central}) \quad (\text{I. 108})$$

$$x_{SM} + x_{XM} = 1 \quad (\text{cation central}) \quad (\text{I. 109})$$

$$x_{SX} + x_{MX} = 1 \quad (\text{anion central}) \quad (\text{I. 110})$$

Ces trois cellules fournissent quatre ratio molaires locaux, à savoir : x_{MS}/x_{SS} , x_{XS}/x_{SS} , x_{SM}/x_{XM} et x_{SX}/x_{MX} . A partir de ces considérations, on élabore les équations « courtes distances » du modèle NRTL électrolytes. L'expression de l'énergie d'excès de Gibbs est alors pour le système considéré :

$$\frac{G_x^{E,NRTL}}{R \cdot T} = x_S \cdot x_{MS} \cdot \tau_{MS} + x_S \cdot x_{XS} \cdot \tau_{XS} + x_M \cdot x_{SM} \cdot z_M \cdot \tau_{SM, XM} + x_X \cdot x_{SX} \cdot z_X \cdot \tau_{SX, MX} \quad (\text{I. 111})$$

L'hypothèse de l'électro-neutralité locale appliquée à la cellule centrée sur la molécule de solvant conduit à la relation :

$$x_{XS} \cdot z_X = x_{MS} \cdot z_M \quad (\text{I. 112})$$

et en utilisant l'équation (I. 104), nous avons alors : $g_{XS} = g_{MS}$

Puisque les énergies d'interaction sont symétriques, on peut déduire :

$$\tau_{XS} = \tau_{MS} = \tau_{MX, S} \quad \text{et} \quad \tau_{SM, XM} = \tau_{SX, MX} = \tau_{S, MX} \quad (\text{I. 113a, b})$$

Les paramètres binaires $\tau_{MX, S}$ et $\tau_{S, MX}$ sont les deux uniques paramètres pour un système binaire. Ils représentent globalement les paramètres sel/molécule et molécule/sel. L'expression de l'énergie d'excès de Gibbs (I. 111) devient dès lors à partir des relations (I. 113)

$$\frac{G_x^{E,NRTL}}{R \cdot T} = x_S \cdot (x_{MS} + x_{XS}) \cdot \tau_{XM, S} + x_M \cdot x_{SM} \cdot z_M \cdot \tau_{S, MX} + x_X \cdot x_{SX} \cdot z_X \cdot \tau_{S, MX} \quad (\text{I. 114})$$

Dans cette représentation, l'expression de $G_x^{E,NRTL}$ est définie dans l'échelle des titres molaires et selon la convention symétrique. Pour ajouter cette contribution au terme de Pitzer-Debye-Hückel, il faut effectuer un passage de la convention symétrique à la convention dissymétrique. On utilise alors la relation de conversion :

$$\frac{G_{x, dis.}^{E,NRTL}}{R \cdot T} = \frac{G_x^{E,NRTL}}{R \cdot T} - x_M \cdot \ln(\Gamma_M^\infty) - x_X \cdot \ln(\Gamma_X^\infty) \quad (\text{I. 115})$$

où Γ_M^∞ et Γ_X^∞ sont les coefficients d'activité à dilution infinie du cation et de l'anion, dans l'échelle des titres molaires et selon la convention symétrique.

IV.2.3 Équation générale du terme à courte distance, modèle NRTL

Selon une procédure identique, on établit les relations pour les systèmes multi-composants, dans l'échelle des titres molaires et selon la convention symétrique :

$$\begin{aligned}
 \frac{G_x^{E,NRTL}}{R \cdot T} &= \sum_s X_s \cdot \frac{\sum_j X_j \cdot G_{js} \cdot \tau_{js}}{\sum_k X_k \cdot G_{ks}} \\
 &+ \sum_M X_M \cdot \sum_{X'} \frac{X_{X'}}{\sum_{X''} X_{X''}} \cdot \frac{\sum_j X_j \cdot G_{jM,X'M} \cdot \tau_{jM,X'M}}{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M}} \\
 &+ \sum_X X_X \cdot \sum_{M'} \frac{X_{M'}}{\sum_{M''} X_{M''}} \cdot \frac{\sum_j X_j \cdot G_{jX,M'X} \cdot \tau_{jX,M'X}}{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X}}
 \end{aligned} \tag{I. 116}$$

Les expressions permettant le calcul des coefficients d'activité des espèces en solution découlent de la relation (I. 116) :

$$\begin{aligned}
 \ln \Gamma_s^{NRTL} &= \frac{\sum_j X_j \cdot G_{js} \cdot \tau_{js}}{\sum_k X_k \cdot G_{ks}} \\
 &+ \sum_{S'} \frac{X_{S'} \cdot G_{SS'}}{\sum_k X_k \cdot G_{kS'}} \cdot \left(\tau_{SS'} - \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kS'} \cdot \tau_{kS'}}{\sum_k X_k \cdot G_{kS'}} \right) \\
 &+ \sum_M \sum_{X'} \frac{X_{X'}}{\sum_{X''} X_{X''}} \cdot \frac{X_M \cdot G_{SM,X'M}}{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M}} \cdot \left(\tau_{SM,X'M} - \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M} \cdot \tau_{kM,X'M}}{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M}} \right) \\
 &+ \sum_X \sum_{M'} \frac{X_{M'}}{\sum_{M''} X_{M''}} \cdot \frac{X_X \cdot G_{SX,M'X}}{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X}} \cdot \left(\tau_{SX,M'X} - \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X} \cdot \tau_{kX,M'X}}{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X}} \right)
 \end{aligned} \tag{I. 117}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\ln \Gamma_M^{NRTL}}{z_M} &= \sum_{X'} \frac{X_{X'}}{\sum_{X''} X_{X''}} \cdot \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M} \cdot \tau_{kM,X'M}}{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M}} \\
 &+ \sum_S \frac{X_S \cdot G_{MS}}{\sum_k X_k \cdot G_{kS}} \cdot \left(\tau_{MS} - \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kS} \cdot \tau_{kS}}{\sum_k X_k \cdot G_{kS}} \right) \\
 &+ \sum_X \sum_{M'} \frac{X_{M'}}{\sum_{M''} X_{M''}} \cdot \frac{X_X \cdot G_{MX,M'X}}{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X}} \cdot \left(\tau_{MX,M'X} - \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X} \cdot \tau_{kX,M'X}}{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X}} \right)
 \end{aligned} \tag{I. 118}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\ln \Gamma_X^{NRTL}}{z_X} &= \sum_{M'} \frac{X_{M'}}{\sum_{M''} X_{M''}} \cdot \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X} \cdot \tau_{kX,M'X}}{\sum_k X_k \cdot G_{kX,M'X}} \\
 &+ \sum_S \frac{X_S \cdot G_{XS}}{\sum_k X_k \cdot G_{kS}} \cdot \left(\tau_{XS} - \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kS} \cdot \tau_{kS}}{\sum_k X_k \cdot G_{kS}} \right) \\
 &+ \sum_M \sum_{X'} \frac{X_{X'}}{\sum_{X''} X_{X''}} \cdot \frac{X_M \cdot G_{XM,X'M}}{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M}} \cdot \left(\tau_{MX,M'X} - \frac{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M} \cdot \tau_{kM,X'M}}{\sum_k X_k \cdot G_{kM,X'M}} \right)
 \end{aligned} \tag{I. 119}$$

IV.2.4 Changement d'état de référence pour les expressions des termes à courte distance

Les relations « courtes distances, NRTL » sont définies selon la convention symétrique dans l'échelle des titres molaires. Pour déterminer la valeur de l'énergie de Gibbs d'excès G_x^E (I. 99) et les coefficients d'activité (I. 100), il faut effectuer un changement d'état de référence des relations (I. 117), (I. 118) et (I. 119) définies selon la convention symétrique dans l'échelle molaire :

Pour le solvant :

$$\ln \gamma_{x,\text{solvant}}^{NRTL} = \ln \Gamma_{x,\text{solvant}}^{NRTL} \tag{I. 120}$$

Pour les solutés (moléculaires et ioniques) :

$$\ln \gamma_{x,\text{soluté}}^{NRTL} = \ln \Gamma_{x,\text{soluté}}^{NRTL} - \ln \Gamma_{x,\text{soluté}}^{NRTL,\infty} \tag{I. 121}$$

ou $\ln \Gamma_{x,\text{soluté}}^{NRTL,\infty}$ est le coefficient d'activité du soluté à dilution infinie selon la convention symétrique dans l'échelle des titres molaires.

La contribution à courte distance $G_x^{E,NRTL}$ est également convertie à la convention dissymétrique selon :

$$\frac{G_{x,\text{dis.}}^{E,NRTL}}{R \cdot T} = \frac{G_x^{E,NRTL}}{R \cdot T} - \sum_{\text{soluté}} x_{\text{soluté}} \cdot \ln(\Gamma_{\text{soluté}}^{NRTL,\infty}) \quad (\text{I. 122})$$

IV.3 Propriétés thermiques : enthalpie molaire

L'enthalpie molaire \bar{L} est définie à partir de l'énergie de Gibbs (I. 99) selon :

$$\bar{L} = \bar{G}_x^E - T \cdot \left(\frac{\partial \bar{G}_x^E}{\partial T} \right)_{P, x_{MX}} = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial (\bar{G}_x^E / T)}{\partial T} \right)_{P, x_{MX}} \quad (\text{I. 123})$$

La relation découlant de l'équation (I. 123) étant particulièrement complexe, son expression sera explicitée par la suite, compte tenu du système étudié.

CHAPITRE DEUX

ASPECTS EXPÉRIMENTAUX ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS D'ACÉTATE DE POTASSIUM

ASPECTS EXPÉRIMENTAUX - ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS D'ACÉTATE DE POTASSIUM

I Introduction

Dans notre étude l'acétate de potassium est d'un grand intérêt de part sa grande solubilité en milieu aqueux et alcoolique. Son utilisation fournit donc un bon modèle de solution très concentrée. D'un point de vue pratique, il existe de nombreuses études appliquées à des techniques industrielles. L'acétate de potassium est ainsi utilisé en techniques pétrolières dans le traitement des boues de forage {Gillenwater et Ray [1988]}, en sciences des matériaux en tant qu'agent d'intercalation notamment sur kaolinite {Frost et al. [2000]} en agent phytosanitaire {Ranasinghe et Wickemasinghe [1988]} et en biotechnologie notamment pour optimiser la production de certains antibiotiques {Eong [1997]}. Ce double intérêt biologique et industriel justifie donc la présente étude qui va permettre d'enrichir la littérature de données expérimentales nouvelles.

La diversité des données expérimentales permet la détermination des propriétés thermodynamiques. C'est au travers de multiples méthodes expérimentales qu'il est possible de construire une représentation valable sur un vaste domaine de température et de composition {Mesmer et al. [1997]} : les données d'équilibre (coefficients osmotiques, coefficients d'activité...) sont complétées par des données calorimétriques et volumétriques permettant d'estimer la cohérence des modèles à partir des relations thermodynamiques classiques. Les propriétés des solutions d'électrolytes les plus utiles pour le dimensionnement des installations de séparation (distillation, évaporation, cristallisation, précipitation etc.) sont les données d'équilibres liquide/vapeur et liquide/solide. Si les enthalpies de dissolution sont peu utilisées par les industriels, elles permettent toutefois de déterminer la variation des propriétés d'équilibre avec la température.

Notre étude s'est principalement intéressée à la connaissance de l'équilibre liquide/solide et à la détermination des propriétés calorimétriques (enthalpie de dissolution) et volumétriques.

II Mesure de la solubilité, mise au point d'un dispositif de mesure de la solubilité.

II.1 Introduction

Les données d'équilibre liquide / solide sont requises pour toutes opérations de cristallisation, de la maîtrise des effluents, du traitement des eaux. Elles sont aussi très utilisées pour déterminer la cohérence des modèles thermodynamiques. Les techniques de mesure d'équilibre liquide / solide, sont variées et dépendent de la nature du solvant et du soluté {Potter et al. [1978], Wyatt et al. [1996], Tavares et al. [1998], Zhang et al. [1998]}.

II.2 Les méthodes d'analyse de la solubilité

On distingue plusieurs techniques pour mesurer la valeur de la solubilité. Il est possible de classer ces méthodes en deux grandes familles :

Les méthodes statiques,

Les méthodes dynamiques.

Au cours d'une technique dynamique on contrôle une grandeur pendant que le système est soumis à la variation d'une autre ; Parmi ces techniques, nous avons la conductimétrie, qui mesure la variation de la conductance, au cours d'ajout successif de solvant (modification de la composition) Berthet et Counieux [1992]. La calorimétrie différentielle à balayage (D.S.C.) contrôle le flux de chaleur avec la variation de température de l'échantillon pour une composition donnée.

Pour une mesure en technique statique, on attend que le système atteigne l'état d'équilibre solide – liquide, et on prélève la phase liquide, exactement saturée. La connaissance de la composition de la phase liquide saturée fournit la valeur de la saturation. Le prélèvement de la phase solide peut permettre d'établir la nature du solide en équilibre avec la solution saturée.

Notre choix s'est porté sur les méthodes statiques pour plusieurs raisons qui invalident les autres techniques.

La conductimétrie mesure la conductance de la solution initialement saturée, avec excès de solide. La valeur de la conductance demeure constante, tant que le système est diphasique, puis décroît dès que le seuil de saturation est dépassé. La conductimétrie se fonde sur les

relations d'Onsager, qui pour des systèmes dilués associent linéairement la concentration à la conductance ; dans le cas de nos espèces, la solubilité est particulièrement élevée, et les relations d'Onsager ne sont plus linéaires avec la concentration, ce qui rend la technique inadaptée à l'étude de composés à forte solubilité.

La D.S.C. mesure le flux de chaleur des transformations de l'échantillon pendant une chauffe ou un refroidissement. Les courbes obtenues lors de l'étude d'un équilibre liquide/solide s'analysent différemment selon les transitions observées : pour les points invariants (eutectique ou péritectiques), l'estimation de la température et la valeur de l'enthalpie associées à ce type de transformation ne pose pas de problème. Dans le cas d'une solubilisation, l'appréciation de la température de transition est rendue délicate par le décalage dû à l'inertie massique de l'échantillon. Toutefois, la D.S.C. reste incontestablement la méthode la plus adaptée pour mesurer les températures des invariants (eutectique et péritectique) et la méthode des triangles de Tammann permet alors de déterminer la nature des hydrates formés.

La plupart des techniques statiques fonctionnent sur la même structure : une solution saturée avec un excès de solide est obtenue dans une enceinte thermostatée. Une fois l'équilibre atteint, on prélève une partie de la phase liquide que l'on analyse [Lohmann et al. [1997], Pinho et al. [1996], Culberson et al. [1978]]. Cependant le prélèvement et l'analyse de la solution exactement saturée varient d'une méthode à l'autre. Généralement le liquide exactement saturé est prélevé à l'aide d'une seringue, parfois thermostatée, pour éviter toute cristallisation intempestive. Dans le cas où les sels sont particulièrement solubles, la solution saturée obtenue est généralement très visqueuse et par conséquent rend tout prélèvement par aspiration délicat ; la situation devient encore plus ardue dès l'instant où la température de travail est très différente de la température ambiante : la dépression provoquée lors de l'aspiration provoque systématiquement une amorce de cristallisation bouchant le conduit de prélèvement. Nous avons alors développé au sein du laboratoire une technique statique palliant toutes les difficultés précédemment évoquées.

II.3 Principe et protocole de la méthode

Le principe de la méthode reste globalement similaire aux techniques dites statiques : une solution saturée en équilibre avec le solide, est maintenue à la température de travail par circulation d'un fluide caloporteur dans l'enceinte à double paroi. On mesure la température à

l'aide d'une sonde à résistance de platine Pt100. A l'instar des autres techniques, la solution exactement saturée n'est pas prélevée par aspiration, mais par refoulement : on plonge dans le système un conduit muni à son extrémité d'un filtre de verre fritté de porosité P40 (16 à $40\mu\text{m}$) ; l'enceinte hermétiquement close est soumise à une surpression d'un gaz neutre, dans notre cas de l'azote, provoquant une montée de liquide exactement saturé dans le conduit. Pour éviter toute cristallisation dans le tube de prélèvement, l'ensemble du dispositif est placé dans un four dont la température est supérieure à la température de travail dans le cas où la solubilité est une fonction croissante de la température. La cellule d'équilibre est représentée sur les figures II.1 et II.2(a).

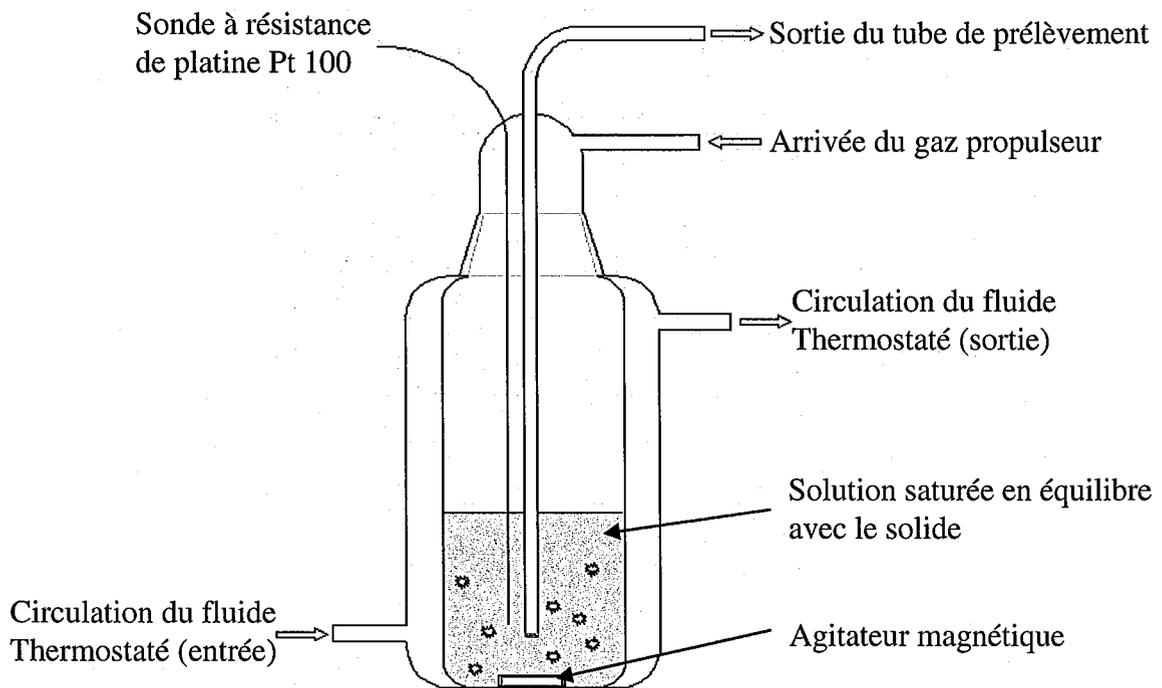


Figure II. 1 Cellule d'équilibre liquide / solide

La solution exactement saturée est recueillie dans une ampoule à vide (Figure II. 2(b)) puis placée sur une rampe à vide qui permet de réaliser une évaporation et maintenue à 140°C au moyen d'un four. Ce moyen permet d'imposer une faible température de dessiccation, évitant ainsi une dégradation thermique des sels. Le sel anhydre est ainsi récupéré sous vide. Cette méthode de dessiccation a été choisie plutôt qu'une autre car le sel obtenu reste à l'abri de l'air et donc de l'humidité.

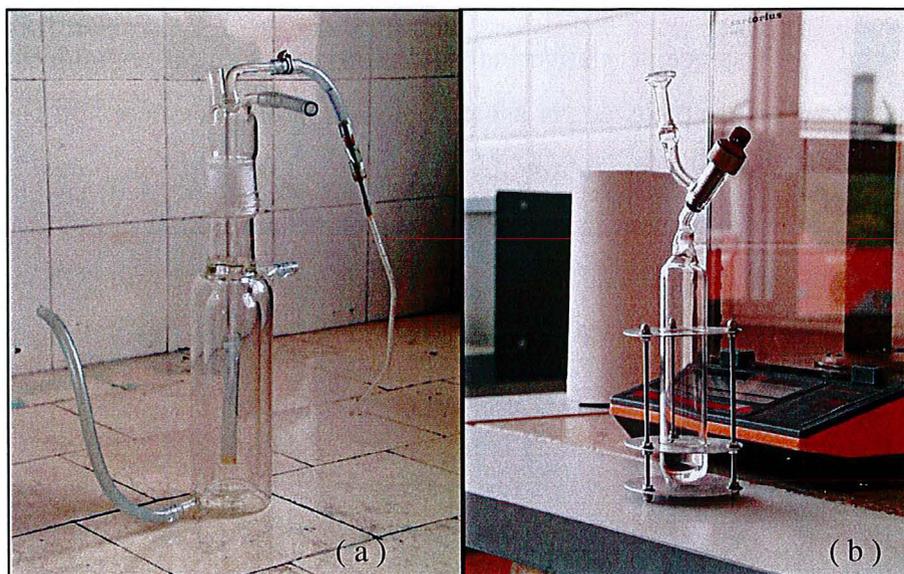


Figure II. 2 (a) cellule d'équilibre liquide / solide (b) ampoule à vide

II.4 Étude de la sensibilité et la répétabilité du protocole

Pour procéder à des analyses quantitatives, il est nécessaire d'étudier en détail la répétabilité et la sensibilité du dispositif. La sensibilité se réfère aux quantités minimales de produits détectables. La répétabilité correspond à la précision avec laquelle un opérateur utilisant un appareil donné restitue les mêmes résultats. Pour appréhender la sensibilité et la répétabilité du dispositif, nous avons élaboré des solutions étalons de molalité connue.

II.4.1 Préparation des solutions étalons

Pour étudier les différents aspects du dispositif, nous avons effectué les essais de sensibilité et de répétabilité sur deux types de sel : Dans un premier temps, nous avons élaboré des solutions aqueuses de chlorure de potassium (saturation à 4 mol.kg^{-1} à 25°C) pour étudier les milieux peu concentrés (étalon de 0,5, 2 et 4 mol.kg^{-1}). Dans un second temps, nous avons utilisé le chlorure de calcium (saturation à 10 mol.kg^{-1} à 25°C) pour étudier les solutions plus concentrées (étalon de 3, 6 et 9 mol.kg^{-1}) : Le choix du chlorure de calcium résulte de sa capacité à former des hydrates, en particulier un dihydrate, permettant de valider la méthode de dessiccation et ces solutions concentrées sont particulièrement visqueuses, permettant de tester le dispositif à entraîner de telles solutions. Les molalités ont été établies par pesée des

produits initiaux, puis par dessiccation (à l'étuve puis au four) d'une quantité importante de solution.

II.4.2 Résultats et discussion

Pour chaque solution étalon, neuf prélèvements et analyses par dessiccation, ont été réalisés. Pour chacun des résultats, la déviation relative a été calculée : les résultats sont figurés sur le graphique (Figure II. 3).

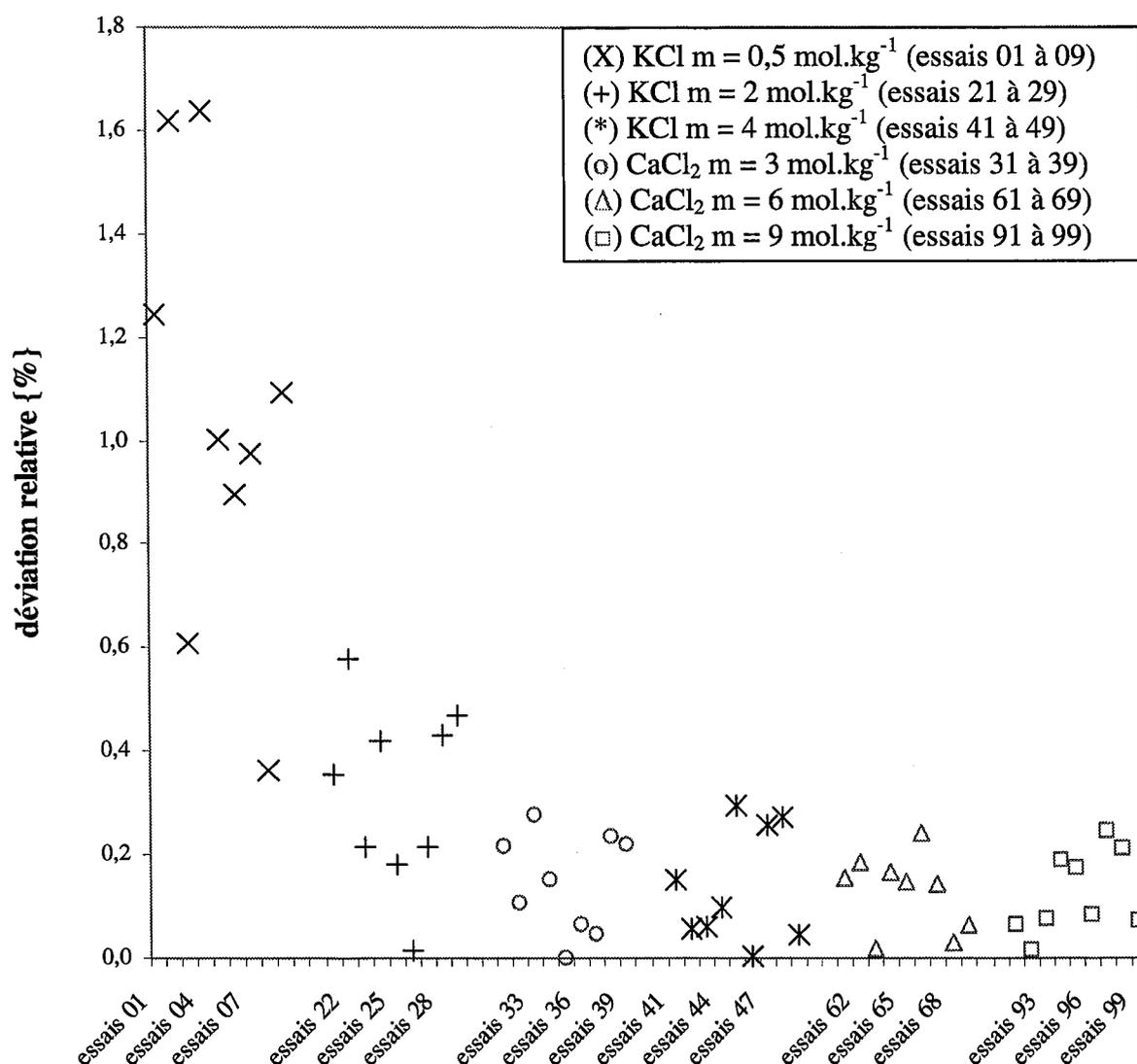


Figure II. 3 Représentation de la déviation relative pour chaque essais : solution de KCl (X) $m = 0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$, (+) $m = 2 \text{ mol.kg}^{-1}$, (*) $m = 4 \text{ mol.kg}^{-1}$; solution de CaCl₂ (o) $m = 3 \text{ mol.kg}^{-1}$, (Δ) $m = 6 \text{ mol.kg}^{-1}$ et (□) $m = 9 \text{ mol.kg}^{-1}$.

On constate qu'au-dessous de 1 mol.kg-1, le dispositif fournit une réponse peu satisfaisante. La dispersion des points résulte sans doute de la technique d'analyse de la solution saturée : en effet, lors de la dessiccation avec rampe à vide, on constate qu'une très faible quantité de sel est entraînée dans les conduites. L'erreur semble résulter de cette perte. Pour les espèces faiblement solubles (inférieure à 1 mol.kg-1), on préférera à la méthode de dessiccation, une méthode de dosage. Dans le cas des espèces solubles, le dispositif et l'analyse par dessiccation constitue une méthode efficace d'étude de la solubilité : l'erreur relative maximale est de l'ordre de 0,5%.

II.5 Application aux solutions d'acétate de potassium

Notre méthode a été appliquée à l'étude des valeurs de saturation des solutions aqueuses d'acétate de potassium sur une plage de température allant de 25°C jusqu'à 60°C. L'élaboration des solutions saturées n'a requis aucune précaution particulière liée au caractère hygroscopique du sel ; le solvant est préalablement désionisé et décarbonaté. L'équilibre liquide / solide est obtenu après 24 heures d'agitation ; la saturation est constatée s'il y a présence d'un excès de sel (hydraté ou non). Dans notre cas, la principale difficulté est la capacité de l'acétate de potassium à passer en sursaturation : l'ajout de sel rompt alors cet état métastable et le retour à l'équilibre fige la solution. Le retour à l'équilibre nécessite l'introduction de solvant pour générer à nouveau une phase liquide saturée en présence de solide (et une attente de 24 heures). La phase liquide est alors prélevée dans l'ampoule à vide via le tube plongeur en présence d'une surpression dans la cellule. La température est contrôlée pendant tout le temps du prélèvement.

La molalité à la saturation est obtenue par différence de pesée : l'ampoule à vide est pesée à vide m_{vide} et sous atmosphère m_{atm} . La masse de la solution exactement saturée est mesurée m_{sol} puis l'ampoule est soumise à dessiccation (sous vide et à 140°C) sa masse est ensuite relevée m_{sel} . La différence $m_{sol}-m_{atm}$ donne la quantité de solution prélevée et la différence $m_{sel}-m_{vide}$ fournit la quantité de sel présente dans la solution saturée. Ces opérations sont répétées pour la gamme de température allant de 25 C à 60°C avec un pas de 5°C. Ce choix de gamme résulte de contraintes matérielles.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II. 1

température [°C]	m_{vide}	m_{atm}	m_{sol}	m_{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité {mol.kg ⁻¹ }
25,06	68,1477	68,2100	76,7590	74,3917	6,2440	8,5490	2,305	27,60
30,00	68,1769	68,2473	88,7150	83,3389	15,1620	20,4677	5,3057	29,12
35,00	68,1730	68,2440	89,6203	84,2699	16,0969	21,3763	5,2794	31,07
40,00	68,9160	68,9863	91,6625	86,2606	17,3446	22,6762	5,3316	33,15
45,00	68,6923	68,7650	97,3680	90,6722	21,9799	28,6030	6,6231	33,82
50,00	68,7046	68,7765	90,5236	85,4827	16,7781	21,7471	4,969	34,41
55,00	68,9120	68,9842	95,6740	89,6063	20,6943	26,6898	5,9955	35,17
59,99	68,6883	68,7653	97,0427	90,7037	22,0154	28,2774	6,262	35,82

Tableau II. 1 Valeurs de la molalité des solutions aqueuses saturées d'acétate de potassium en fonction de la température

II.6 Discussion des résultats expérimentaux

L'étude de la faisabilité, le contrôle de la reproductibilité et de la sensibilité de la méthode proposée permettent de confronter nos résultats expérimentaux avec les résultats publiés dans la littérature. On constate d'emblée que le nombre de sources bibliographiques propre à ce système est restreint : on trouve principalement deux citations couramment reprises dans les études sur les carboxylates de potassium, à savoir les travaux de Abe [1911] et Krumgalz [1994]. Ces deux études présentent de notables différences, mais faute de disposer de ces publications, il nous est difficile d'étudier précisément l'origine de ces différences (Figure II. 4). Nous pouvons citer la publication de Bouaziz et Basset [1966] qui reprends en partie les travaux de Abe, pour établir le diagramme de phase de l'acétate de potassium / eau à l'aide de la calorimétrie des invariants (Figure II. 5).

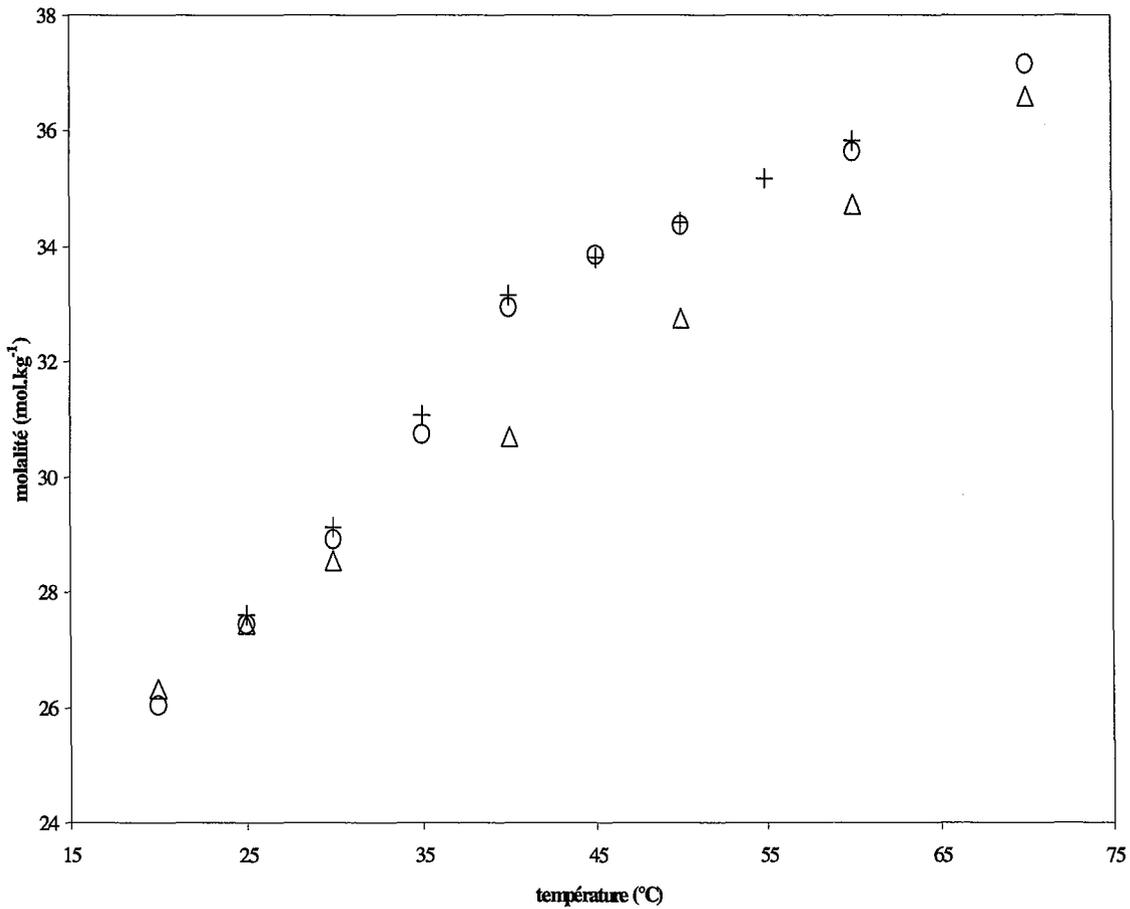


Figure II. 4 Valeurs de la molalité des solutions aqueuses d'acétate de potassium en fonction de la température. (+) nos travaux, (o) Abe [1911], (Δ) Krungalz [1994]

Nous pouvons constater la bonne corrélation entre nos résultats et ceux de Abe ; au travers de cette confirmation, nous pouvons valider notre technique expérimentale. Les travaux de Bouaziz permettent de déterminer la nature des espèces formées à savoir un hémihydrate en équilibre avec les solutions saturées entre 20°C et 41°C et une forme anhydre au delà de 41°C (température du péritectique).

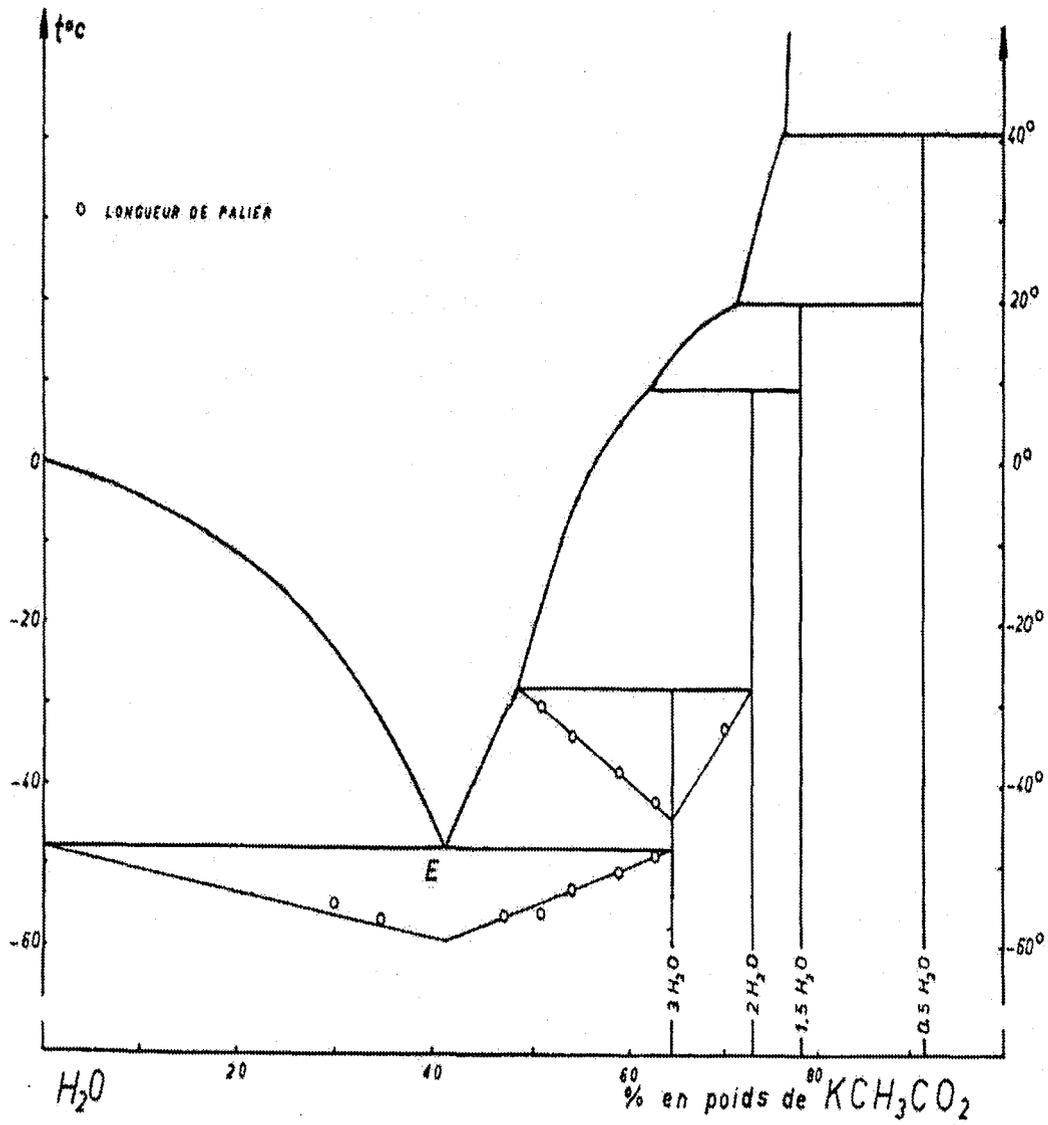


Figure II. 5 Diagramme de phase du système acétate de potassium / eau {Bouaziz et Basset [1966]}

III La calorimétrie

La prédiction d'effets thermiques associés à la dissolution de solides, au mélange ou au chauffage de solutions, à la cristallisation entre autres, nécessitent la connaissance des enthalpies et des capacités calorifiques {Parker [1965]} reliées à la dérivé de l'énergie de Gibbs par rapport à la température via la relation de Gibbs-Helmholtz. Ce lien justifie l'intérêt des mesures calorimétriques dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des solutions {Silvester et al. [1977], Phutela et al. [1986], Hubert et al. [1997] et Marliacy [1999]}.

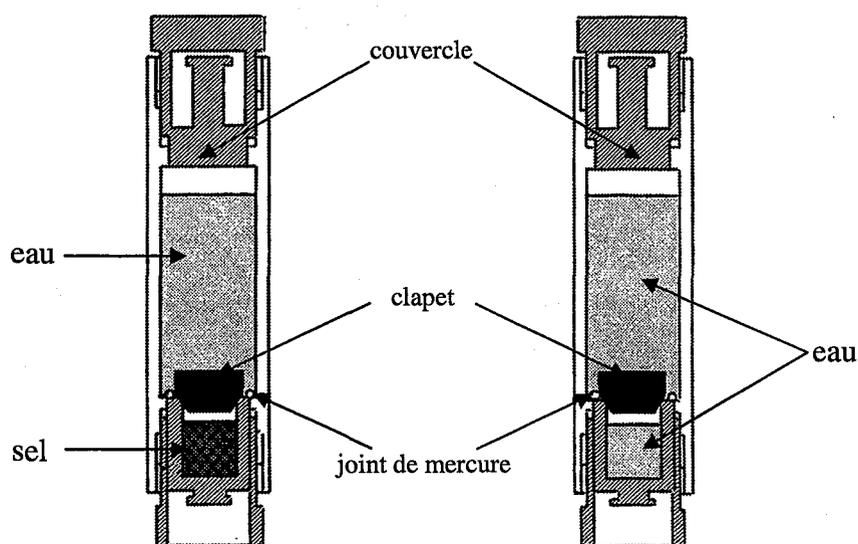
La nature des mesures (enthalpies de dissolution, enthalpies de dilution, capacités calorifiques) conditionne des techniques expérimentales distinctes et nombreuses {Busey et al. [1984], Marsh et al. [1994], Castronuovo et al. [1998]}. Dans le cadre de notre étude, notre intérêt se portant principalement aux enthalpies de dissolution, nous avons utilisé un calorimètre de mélange C80 de SETARAM avec lequel nous avons effectué des mesures isothermes dans l'eau en fonction de la composition et à plusieurs températures. L'utilisation d'un tel appareillage ne constitue pas en soit une réelle difficulté, mais l'analyse et l'exploitation des résultats requièrent beaucoup d'attention.

III.1 Présentation du calorimètre C80 (SETARAM)

Le calorimètre C80 de SETARAM, présenté en détail dans l'annexe A, est un calorimètre différentiel fondé sur le principe des fluxmètres de Tian et Calvet {Calvet et al. [1956]} comprenant un bloc calorimétrique jouant le rôle de thermostat à l'intérieur duquel se trouvent deux fluxmètres symétriques et une sonde à résistance mesurant la température du bloc.

Les deux fluxmètres sont constitués d'un grand nombre de thermocouples connectés en série, entourant chacune des cellules et sont reliés thermiquement au bloc calorimétrique. Étant montés en opposition, ils délivrent un signal électrique proportionnel à la différence entre les flux de chaleur échangés entre chacune des cellules et le bloc. Lors d'une dissolution, le signal est constitué par un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en

jeu lors du mélange. Un étalonnage par effet Joule (annexe A) permet d'établir la valeur de ce coefficient de proportionnalité, caractéristique de la sensibilité du calorimètre. Les cellules de mélange sont identiques, chacune d'elles est divisée en deux compartiments séparés par un opercule métallique mobile. Elles sont représentées schématiquement sur la figure II.5. Les cellules sont placées dans les puits calorimétriques au sein du bloc dont on fixe la température de consigne. Après stabilisation thermique, le retournement du C80 met en présence les deux réactifs et assure leur mélange. Cette agitation est maintenue tant que le signal accompagnant l'effet thermique ne s'est pas stabilisé sur la ligne de base.



(1) : cellule de mesure

(2) : cellule de référence

Figure II. 6 Schéma des cellules de mélange par retournement.

III.2 Préparation des échantillons

Le caractère hygroscopique marqué de l'acétate de potassium nécessite une préparation particulière des échantillons. En effet, la mesure de l'enthalpie de dissolution nécessite l'absence de trace d'eau dans l'échantillon de sel : cette obligation implique un protocole strict devant permettre de préserver le caractère anhydre de l'acétate de potassium. En premier lieu, le sel est préalablement débarrassé de toute trace d'eau en le maintenant à une température de 140°C sous vide au moyen d'une rampe à vide muni d'un piège à azote liquide

pendant une heure. Le sel est alors conservé sous vide en attendant son utilisation. La préparation des cellules de calorimétrie est effectuée sous atmosphère contrôlée (azote desséché sous CaCl_2 puis P_2O_5). Le sel est placé dans la partie inférieure et le solvant dans la partie supérieure. L'eau utilisée pour nos expériences est désionisée et décarbonatée. L'étanchéité entre les deux compartiments est assurée à l'aide d'un joint liquide de mercure. La cellule de référence devant présenter une capacité calorifique proche de la cellule de mesure, on y place une quantité de solvant et de mercure en conséquence.

III.3 Traitement des mesures d'enthalpie de dissolution

L'expérience de dissolution fournit un pic dont l'intégration conduit à une valeur d'enthalpie. Il est d'usage de décomposer une expérience de dissolution en deux étapes {Atkins [1992]} : une phase de dissociation de l'électrolyte en gaz d'ion endothermique puis une phase de solvation des ions par les molécules de solvant exothermique. Ces deux phénomènes ont des effets thermiques qui s'opposent : la dissolution est exothermique (resp. endothermique) si la solvation (resp. la dissociation) est prédominante. Les courbes obtenues dans notre étude, sont classables en deux types :

- 1- un pic important, exothermique, avec retour à la ligne de base, présentant parfois un décrochement par rapport à la ligne de base initiale. (milieu dilué, Figure II. 7)
- 2- un pic exothermique suivi d'un second pic endothermique dont la résultante conduit à des valeurs faibles de l'enthalpie, présentant parfois un décrochement par rapport à la ligne de base initiale. (milieu concentré, Figure II. 8)

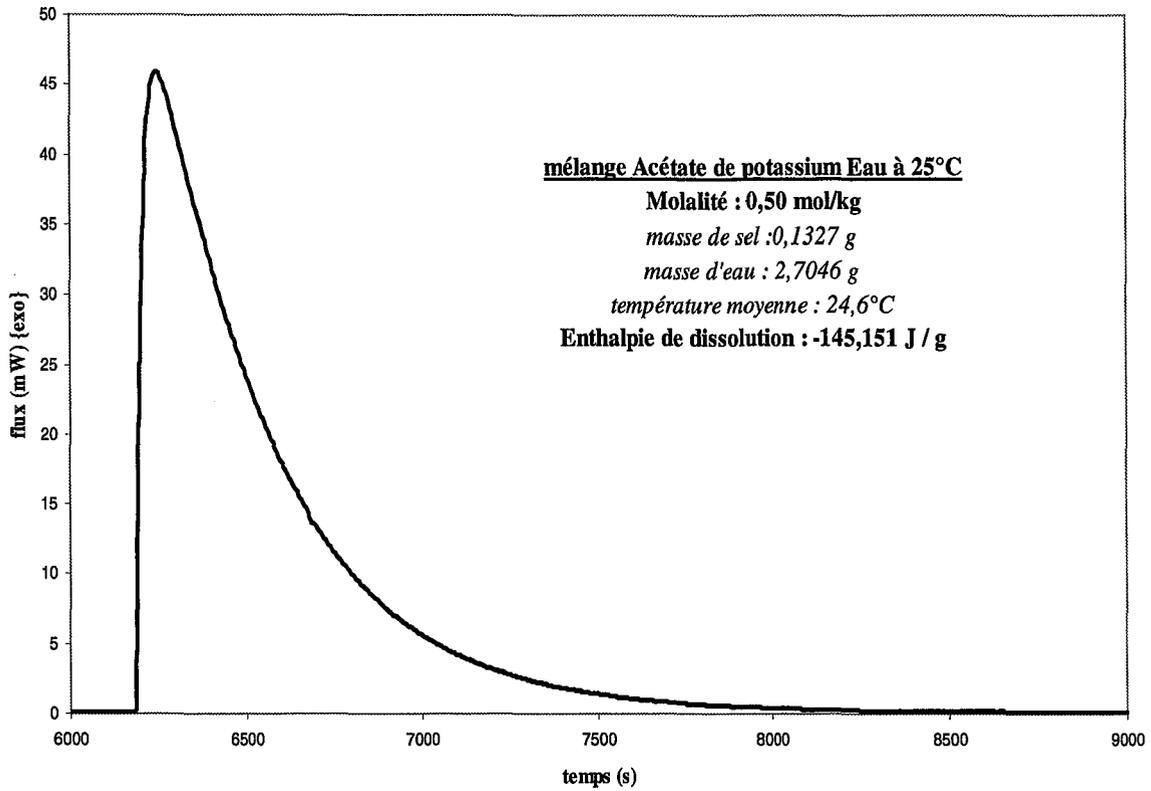


Figure II. 7 Variation du flux en fonction du temps - Courbe de type 1

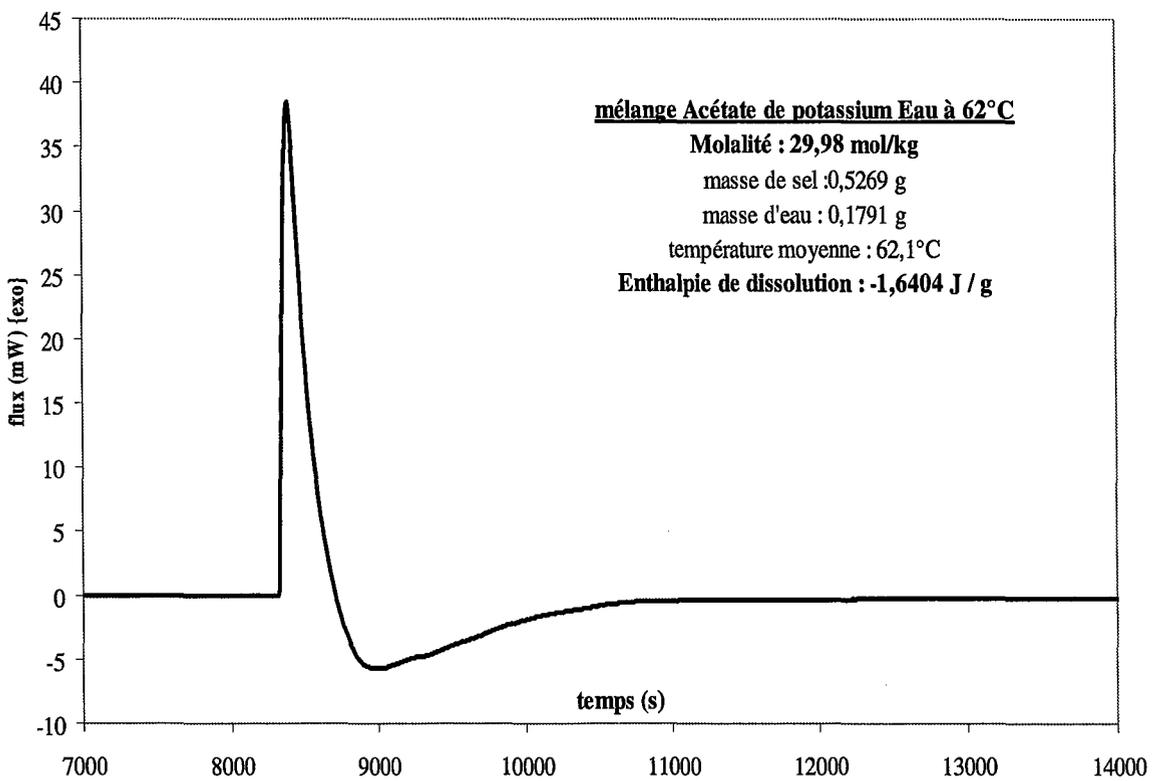


Figure II. 8 Variation du flux en fonction du temps - Courbe de type 2

Les bornes d'intégration requises pour la fonction d'intégration appliquée au C80, sont arbitrairement choisies par l'expérimentateur. On constate que le positionnement des bornes d'intégration est sans conséquence sur les courbes de type 1 : le bruit de fond est négligeable par rapport à l'intensité de la réponse, néanmoins si le décalage entre les lignes de base avant et après le retournement s'avère trop important, le choix des bornes altère conséquemment le résultat. Dans le cas des courbes de type 2, le positionnement des limites d'intégration interfère avec la valeur de l'enthalpie de dissolution, d'autant plus que les lobes exothermique et endothermique se compensent. Nous avons donc choisi d'établir un programme propre d'intégration dans lequel le choix des limites d'intégration résulterait de contraintes mathématiques applicables et reproductibles à l'ensemble des courbes : ce procédé permet d'obtenir un ensemble cohérent de valeurs d'enthalpie de dissolution. Ce procédé nous permet de connaître aussi la valeur moyenne de la température et l'écart moyen de la température pendant l'expérience.

III.4 Contraintes de la procédure mathématique d'intégration

Le problème de décalage entre les lignes de base en amont et aval du retournement est évité en définissant deux lignes de base propres dont l'influence est limitée par le sommet du pic {Figure II. 9(a)}. La détermination d'une ligne de base horizontale se substitue à la problématique du choix de position pour les bornes. La principale contrainte pour les lignes de base est de trouver un intervalle suffisamment étendu pour lequel l'intégration du bruit de fond se compense {Figure II. 9(b)}. Cette contrainte est appliquée au travers un algorithme dont on fixe les valeurs de la taille des intervalles.

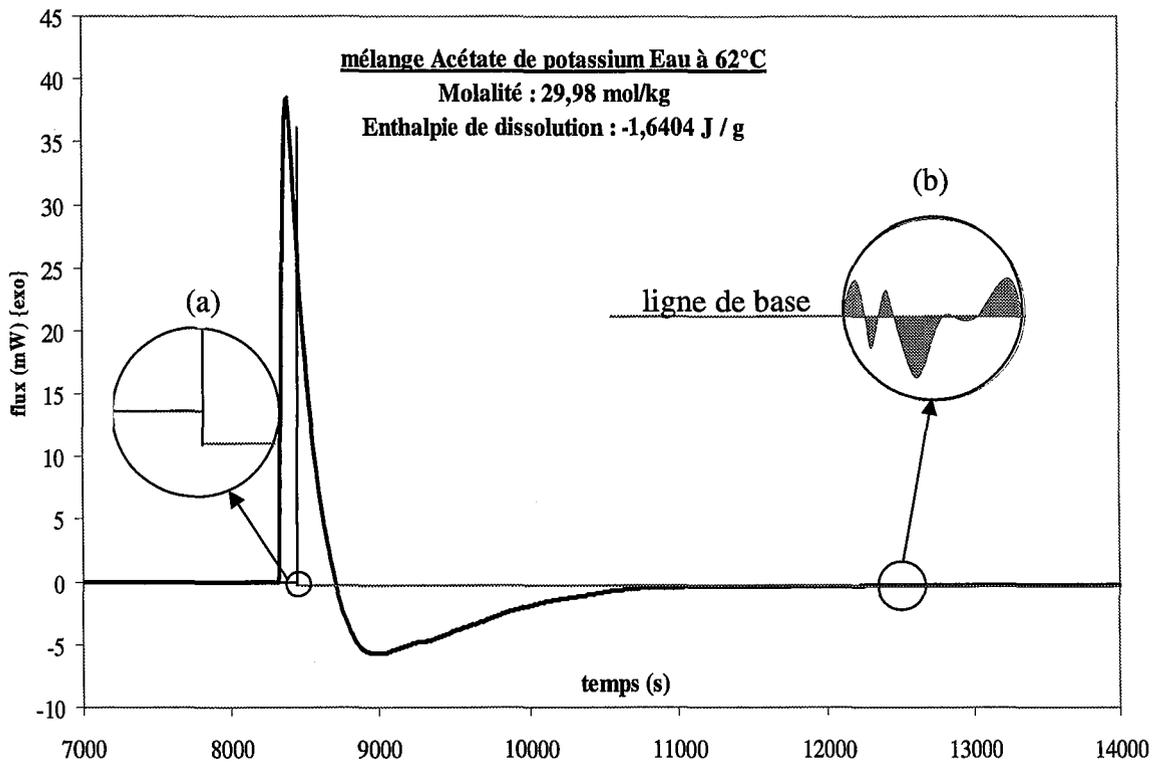


Figure II. 9 Représentation géométrique des contraintes mathématiques d'intégration.

(a) décalage des lignes de base, (b) choix de la ligne de base.

III.5 Présentation des résultats et discussion

Notre étude sur la dissolution de l'acétate de potassium a été effectuée sur l'ensemble du domaine de solubilité et ce pour quatre températures (25, 37, 50 et 62°C). Les valeurs expérimentales des enthalpies molales (J.kg^{-1}) et des enthalpies molaires (J.mol^{-1}) sont représentées sur les Figure II. 10, Figure II. 11, Figure II. 12 et Figure II. 13. Les valeurs numériques correspondantes sont reportées dans l'annexe A.

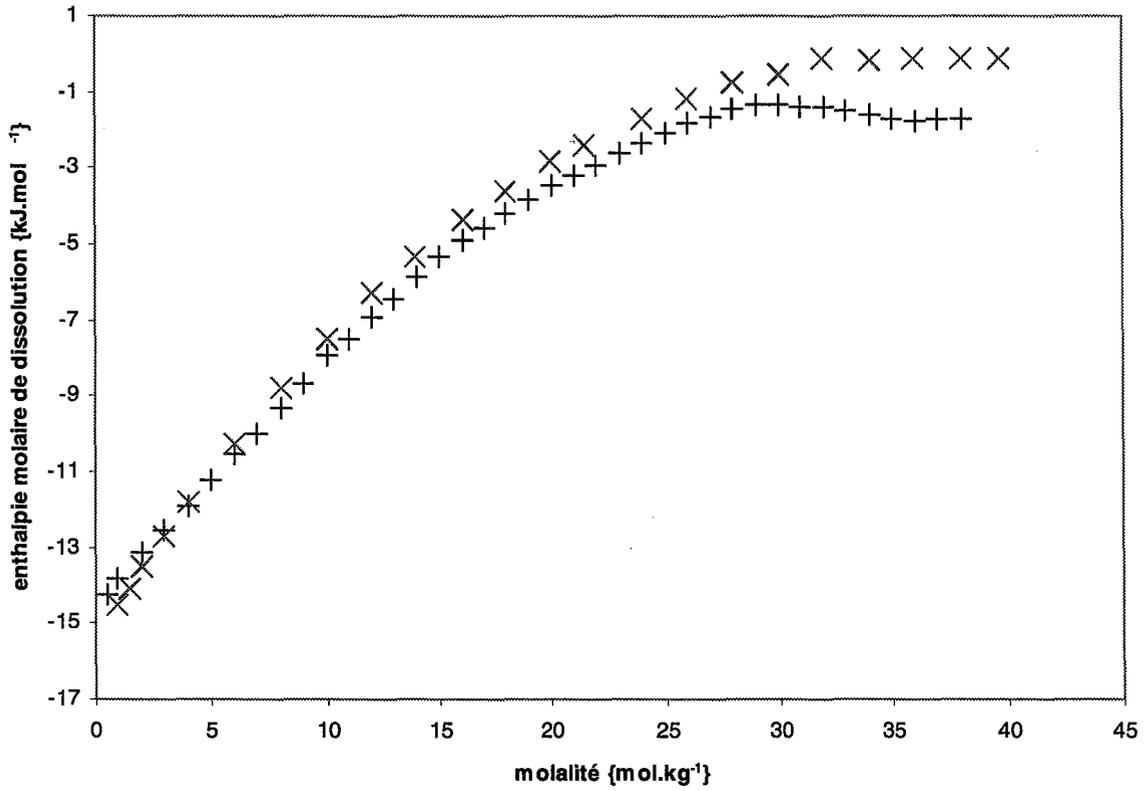


Figure II. 10 Enthalpie molaire de dissolution à 25°C (+) ; à 50°C (x).

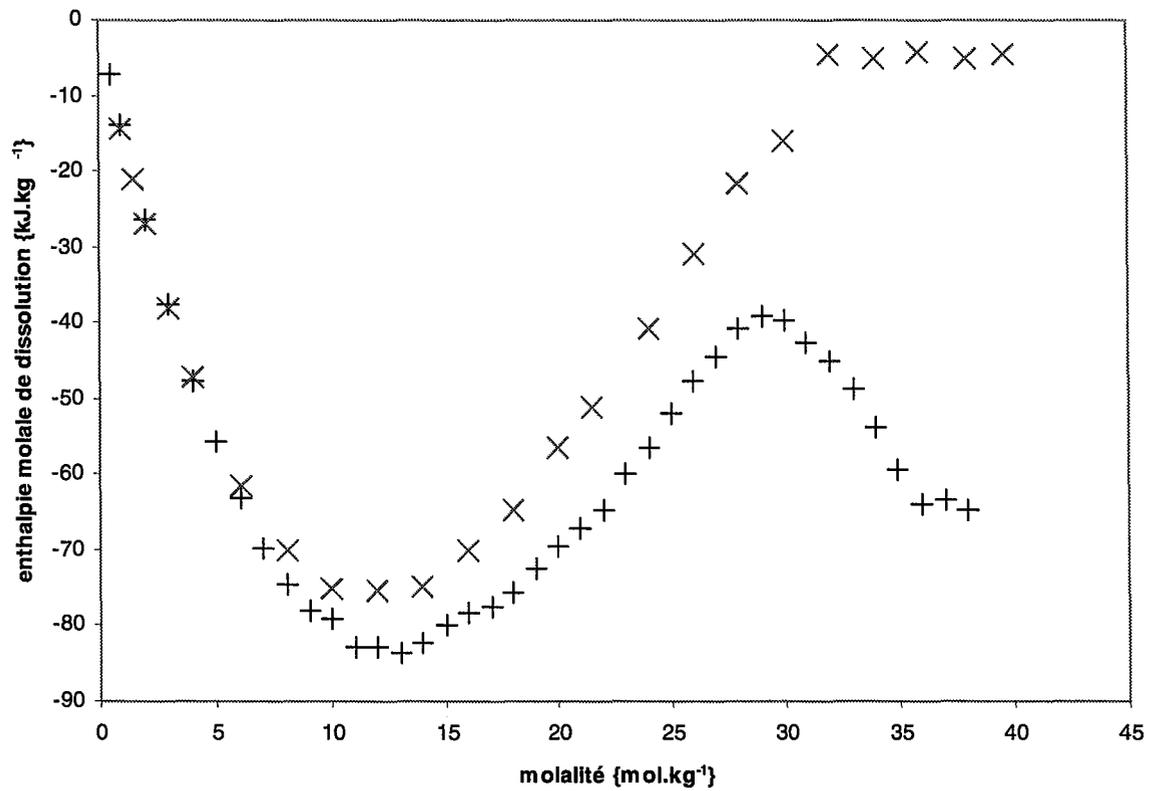


Figure II. 11 Enthalpie molale de dissolution à 25°C (+) ; à 50°C (x).

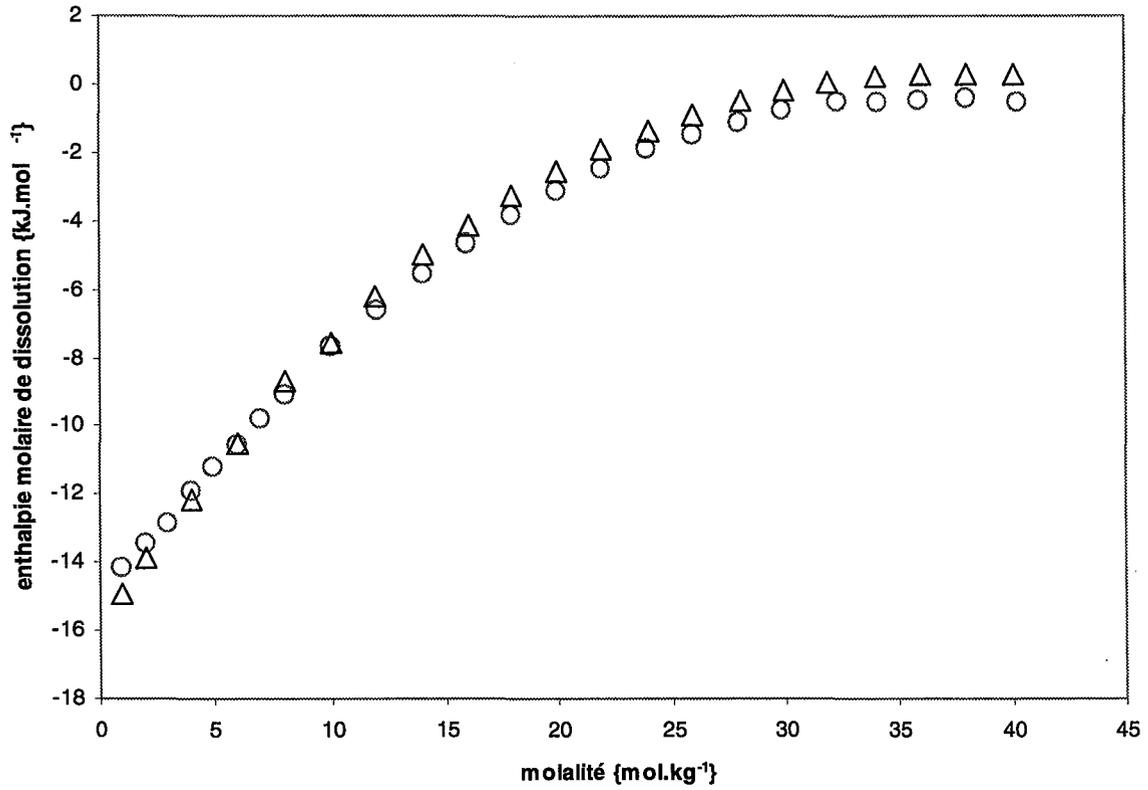


Figure II. 12 Enthalpie molaire de dissolution à 37°C (o), à 62°C (Δ).

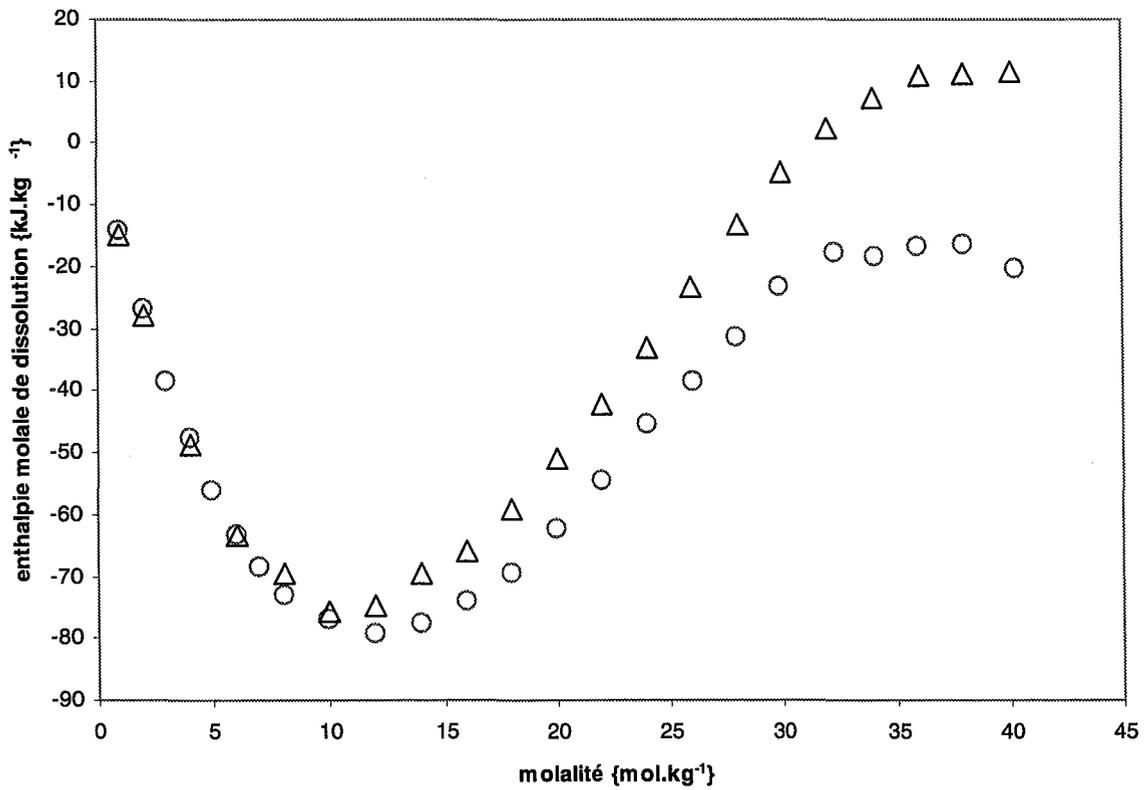


Figure II. 13 Enthalpie molaire de dissolution à 37°C (o), à 62°C (Δ).

Les représentations molaires et molales de l'enthalpie ont des caractéristiques propres : ainsi sur les courbes molaires, on peut graphiquement accéder à la valeur de l'enthalpie de dissolution infinie et évaluer la variation de l'enthalpie sur le domaine des molalités inférieures à 10 mol.kg^{-1} . Au delà, l'étude de la courbe molale nous donne d'autres éléments ; ainsi il est possible d'estimer la saturation. Les enthalpies de dissolution sont globalement toutes exothermiques, avec un minimum aux alentours de 10 mol.kg^{-1} . Pour les courbes à 37, 50 et 62°C , on constate la présence d'un palier caractéristique de la saturation.

Il permet aussi d'appréhender la nature de l'espèce solide en équilibre avec le liquide saturé, qui dans notre cas est de l'acétate de potassium anhydre (plus d'effet thermique associé à un excès de sel).

Dans le cas de la courbe à 25°C , le seuil de saturation est difficile à constater mais si on se réfère au diagramme de phase acétate de potassium/eau, on s'aperçoit que au delà de la valeur de 27 mol.kg^{-1} (valeur de la molalité de la solution saturée à 25°C), intervient encore des effets thermiques avec l'ajout de sel : ce qui semble indiquer la formation d'une forme hydratée de l'acétate de potassium (élément confirmé par les travaux de Bouaziz et Basset [1966])

III.6 Conclusion

L'étude calorimétrique de la dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau, nous permet d'établir le profil de l'enthalpie de dissolution à différentes températures sur l'ensemble du domaine de solubilité. De plus l'étude de la dissolution au delà de la saturation nous permet d'appréhender la nature (anhydre ou hydratée) du solide en équilibre avec la solution saturée. Toutefois les valeurs faibles et la capacité du sel à sursaturer, ne nous permet pas de déterminer une valeur précise de l'enthalpie d'hydratation. Ces données complètent de façon notable les données disponibles dans la littérature.

IV Propriétés volumétriques des solutions aqueuses d'acétate de potassium

IV.1 Introduction

Les propriétés volumiques des solutions d'électrolytes sont des données peu usitées à la vue du nombre restreint des publications sur le sujet. Ce fait peut s'expliquer d'autant mieux que la représentation et la modélisation des volumes molaires apportent une contribution faible à l'estimation des paramètres de modèle en comparaison des données d'équilibre liquide/vapeur sur lesquelles l'estimation des coefficients d'activité est courante. Notre étude sur les volumes molaires ne vise pas simplement l'estimation et la représentation des grandeurs thermodynamiques mais aussi à tester la cohérence des modèles à représenter des propriétés différentes.

IV.2 Dispositif expérimental

L'appareil utilisé est un densimètre de haute précision Anton Paar avec unité de contrôle comportant une cellule de mesure DMA601. Le densimètre fournit une réponse en seconde qui correspond à la période T des oscillations de la cellule vibrante.

IV.2.1 Principe du densimètre

On associe le fonctionnement du densimètre à un pendule pesant non amorti ayant pour volume V_o et masse M_o . Dans la cavité du pendule est placé un liquide de densité ρ . Si l'ensemble est suspendu à un ressort de coefficient d'activité C , la fréquence propre f d'oscillation du système non amorti est donnée par la relation (II. 1) :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_o + V_o \cdot \rho}} \quad (\text{II. 1})$$

la fréquence d'oscillation est reliée à la masse volumique du fluide.

Ce principe est appliqué à la cellule du densimètre, qui est électriquement excitée et dont on mesure la réponse. A partir de composés connus, on procède à des mesures différentielles d'oscillations en remplissant successivement la cellule : on établit ainsi l'étalonnage de l'appareil en déterminant les paramètres de fonctionnement A et B .

$$f_{\text{étalon}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_0 + V_0 \cdot \rho_{\text{étalon}}}} \quad (\text{II. 2})$$

$T_{\text{étalon}}$ la période d'oscillation pour le fluide étalon restituée par le densimètre s'exprime selon la relation (II. 3) :

$$T_{\text{étalon}}^2 = 4\pi^2 \frac{M_0 + V_0}{C} \rho_{\text{étalon}} = A \rho_{\text{étalon}} + B \quad (\text{II. 3})$$

$$\text{avec } A = \frac{4\pi^2 V_0}{C} \text{ et } B = \frac{4\pi^2 M_0}{C}$$

En toute rigueur, les paramètres sont définis à partir d'un couple étalon. Compte tenu du haut degré de précision exigé et sachant que le coefficient d'élasticité C n'est véritablement constant (et donc la relation $T^2 = A\rho + B$ valable à la précision souhaitée) que dans un domaine restreint de masse volumique, il s'avère donc nécessaire d'utiliser des étalons de masse volumique aussi proches que possible de celle des produits utilisés.

IV.2.2 Description de l'appareillage

La cellule de mesure est constituée par un tube en verre borosilicaté placé dans un cylindre de verre rempli de gaz conducteur (argon) et dont la double paroi est parcourue par un fluide thermostaté. Ce dispositif assure une mise en équilibre thermique en quelques minutes, contrôlable par une sonde à résistance placée dans un puits thermométrique. Un dispositif en téflon est raccordé à la cellule pour permettre les injections de produits. Un éclairage de la cellule permet de contrôler visuellement l'introduction du liquide.

Le bloc de comptage n'affiche pas une période mais un temps de comptage pouvant varier de 3 secondes à 2 minutes (1000 à 50000 périodes). Les valeurs d'étalonnage sont établies pour un temps de comptage : nous choisirons de prendre la valeur de 5K (soit 5000 périodes).

Le densimètre à cellule vibrante est largement utilisé, se substituant au pycnomètre de précision moindre. Dans le cas du DMA601 de Anton Paar, la précision théorique est de 10^{-6} g.cm^{-3} . Dans la pratique, pour une stabilité thermique de 0,01K, la précision obtenue est de l'ordre de 5.10^{-5} g.cm^{-3} .

IV.2.3 Préparation des échantillons

La précision des manipulations de densité requiert une très grande rigueur, autant dans la mesure de la période (contrôle de la température, etc...) que dans l'obtention des solutions aqueuses d'acétate de potassium. La connaissance précise des molalités des solutions implique de connaître très exactement les quantités de sel et de solvant. Pour ce faire, on a recouru à certains préalables opératoires : les échantillons d'acétate de potassium sont placés pendant 48 heures en étuve à 120°C afin d'éliminer toute trace d'eau. Les flacons hermétiquement clos sont alors pesés ; puis on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour obtenir la molalité souhaitée. Ces flacons sont passés dans un bac à ultrasons à chaud pour dégazer les solutions : en effet les carboxylates de potassium en solution se comportent comme des tensioactifs et emprisonnent l'air dissous ; le dégazage à chaud (environ 50°C) permet de libérer ces molécules d'air.

IV.3 Détermination des volumes molaires

A partir des périodes relevées pour chaque molalité, on construit à l'aide de la relation (II. 4) les valeurs de densité de chaque solution.

$$\rho = \sqrt{\frac{T^2 - B}{A}} \quad (\text{II. 4})$$

On relie la densité de la solution aqueuse d'acétate de potassium au volume molaire avec la relation (II. 5) :

$$v = \frac{m_{\text{sel}} + m_{\text{eau}}}{\rho} \cdot \frac{1}{n_t} \quad (\text{II. 5})$$

ou m_{sel} , m_{eau} représentent respectivement la masse de sel, la masse d'eau. n_t désigne la somme des quantités de matière de sel et d'eau et ρ la masse volumique de la solution.

Les mesures des masses volumes sont reportées dans l'Annexe B. Nous donnons pour chaque molalité étudiée les masses respectives de sel et d'eau, la période T {s}, la masse volumique ρ { $cm^3.mol$ } et le volume molaire apparent de l'acétate de potassium. Les résultats sont présentés sur la Figure II. 14. Nous constatons que les volumes apparents dépendent peu de la température.

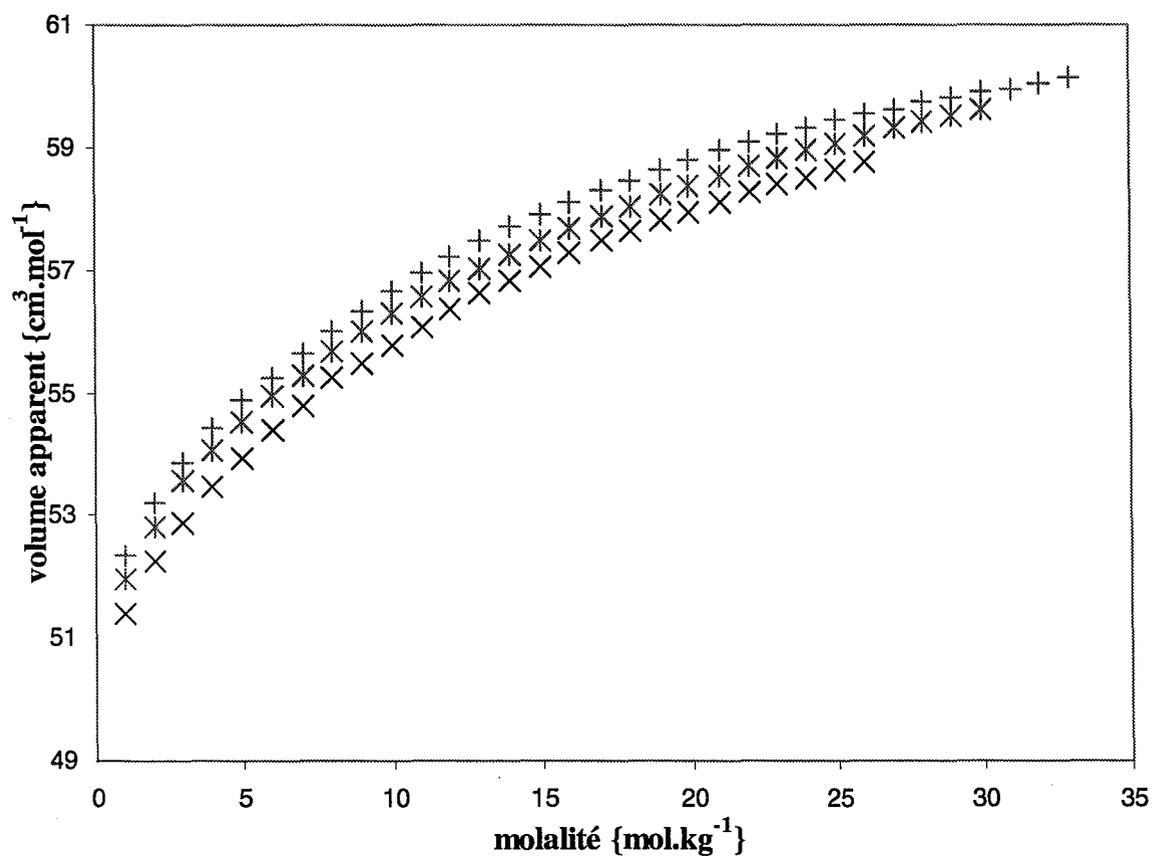


Figure II. 14 Volume apparent de l'acétate de potassium en solution aqueuse (x) à 25°C, (*) à 37°C et (+) à 50°C

V Équilibre liquide/vapeur

La détermination du potentiel chimique d'une des espèces présentes dans une solution d'électrolytes est établie à partir de la mesure de l'activité du solvant ou du soluté. Les méthodes généralement utilisées sont classées en deux grandes familles :

Les techniques reposant sur la mesure de l'activité du solvant

- La détermination de la dépression du point de congélation (l'élévation du point d'ébullition est basée sur un principe similaire).
- Les techniques de mesure du point de pression, à savoir :
 - Les méthodes statiques {Gigson et Adams [1933]},
 - Les méthodes dynamiques {Bechtold et Newton [1940]},
 - La méthode isopiétique {Bousfield [1918]}.

Les techniques reposant sur la mesure de l'activité du soluté, principalement à partir de la mesure du potentiel électrochimique {Butler et al. [1991]}.

En marge de ces deux principaux ensembles, nous pouvons citer des méthodes autres, souvent limitées pour des raisons techniques, parmi celles-ci on distingue :

- Les mesures de pression osmotique,
- Les mesures de solubilité,
- La partition entre deux solvants.

Ces méthodes sont largement commentées par Robinson et Stokes [1959].

N'ayant pas eu la possibilité technique de mesurer les activités des espèces en solution, nous nous sommes appuyés sur des données de la littérature. Les sources bibliographiques concernant le système acétate de potassium/eau sont très peu nombreuses. Les données sont généralement limitées à un faible domaine de composition et globalement toujours établies à 25°C. Nous pouvons principalement citer les travaux de Robinson [1935], dont les valeurs de coefficients d'activité de l'acétate de potassium ont été établies par la méthode isopiétique. Toutefois le domaine d'étude est restreint aux solutions diluées (valeur maximale de la molalité : 3,5 mol.kg à 25°C).

Ces points expérimentaux ont été repris dans l'ouvrage de Robinson et Stokes [1959] et agrémentés des valeurs des coefficients osmotiques sur un même domaine. Ces valeurs sont données dans le Tableau II. 2 et représentées sur la Figure II. 15.

Molalité {mol.kg ⁻¹ }	coefficients osmotiques	coefficients d'activité
0,1	0,943	0,796
0,2	0,944	0,766
0,3	0,951	0,754
0,4	0,958	0,750
0,5	0,968	0,751
0,6	0,977	0,754
0,7	0,987	0,759
0,8	0,997	0,766
0,9	1,007	0,774

Molalité {mol.kg ⁻¹ }	coefficients osmotiques	coefficients d'activité
1	1,017	0,783
1,2	1,038	0,803
1,4	1,060	0,827
1,6	1,081	0,854
1,8	1,103	0,881
2	1,123	0,910
2,5	1,177	0,995
3	1,228	1,086
3,5	1,274	1,181

Tableau II. 2 Valeurs des coefficients d'activité et des coefficients osmotiques des solutions aqueuses d'acétate de potassium à 25°C {Robinson et Stokes [1959]}.

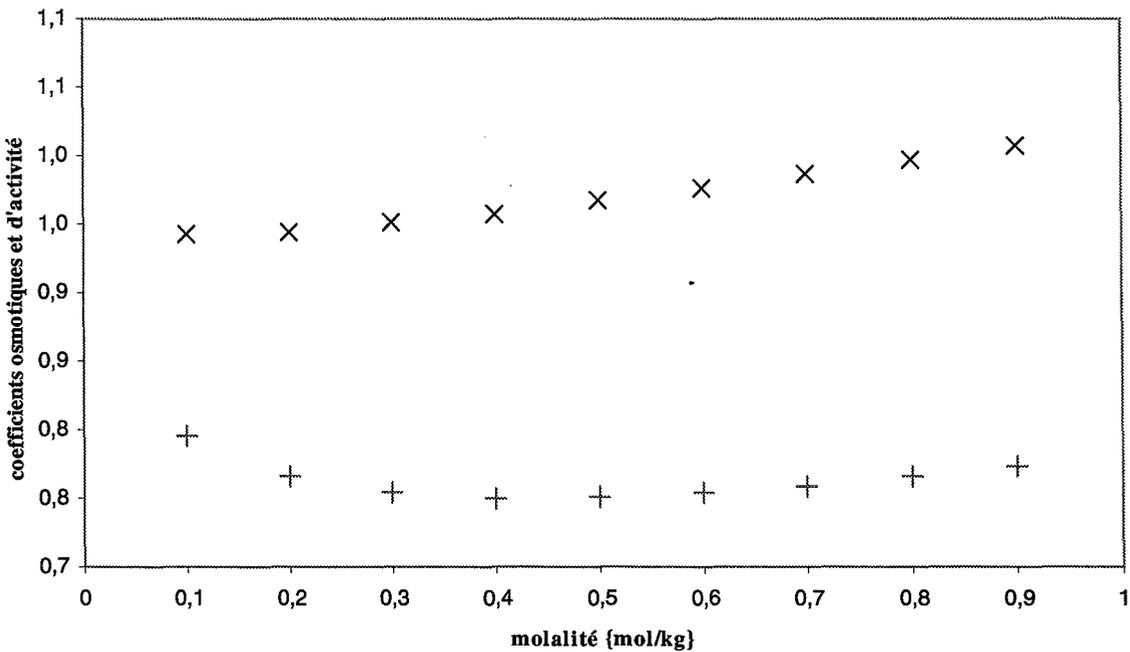


Figure II. 15 Représentation des coefficients osmotiques (X) et des coefficients d'activité du soluté (+) d'une solution aqueuse d'acétate de potassium à 25°C {Robinson et Stokes [1959]}

CHAPITRE TROIS

REPRÉSENTATION DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS D'ACÉTATE DE POTASSIUM

REPRÉSENTATION DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS D'ACÉTATE DE POTASSIUM

I Introduction

La description des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes utilise le plus souvent le modèle de Pitzer, le modèle NRTL-électrolyte et UNIFAC-électrolyte {Pitzer [1991], Chen et al. [1986a, b], Li et al. [1994]}. Les paramètres ajustables de ces modèles sont souvent connus pour une gamme de température et de composition très limitée à savoir 25°C et des milieux peu concentrés (maximum de 6 mol.kg⁻¹).

Pour connaître l'influence de la température sur les paramètres de ces modèles, on en détermine les valeurs sur un ensemble de données d'équilibre (coefficients d'activité, coefficients osmotiques...) et de données calorimétriques (enthalpies de dissolution, capacités calorifiques...) sur une gamme étendue de température et de composition. La cohérence des modèles est associée à leur capacité à représenter plusieurs données expérimentales de nature différente (coefficient d'activité et enthalpie de dissolution, par exemple) : la volonté d'éprouver les modèles à travers la représentation de données thermodynamiques implique de disposer d'un ensemble cohérent de points expérimentaux.

II Représentation des propriétés thermodynamiques par le modèle de Pitzer

A partir des données de calorimétrie et d'équilibre liquide/vapeur, nous allons établir les valeurs des paramètres du modèle de Pitzer. Ce faisant nous utiliserons ces paramètres et les données d'équilibre solide/liquide pour déterminer les produits de solubilité de chaque espèce solide (anhydre et hémihydrate).

II.1 Réduction de l'expression de modèle de Pitzer à la dimension du système étudié

On entend par réduction du modèle une simplification des expressions selon la nature du système étudié : dans le cas du système binaire eau - acétate de potassium, les coefficients

stoechiométriques et les charges des ions sont tous égaux à un, ce qui permet de réduire les expressions du modèle de Pitzer, en posant :

$$v = v_{K^+} = v_{Ac^-} = 1 \text{ et } z = z_{K^+} = z_{Ac^-} = 1 \quad (\text{III. 1})$$

$$m = m_{K^+} = m_{Ac^-} \quad (\text{III. 2})$$

la force ionique (I. 59) se simplifie selon :

$$I = 1/2 \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2 = m \quad (\text{III. 3})$$

la fonction $f(I)$ caractéristique du solvant devient :

$$f(I) = -\frac{4 \cdot m \cdot A_\phi}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{m}) \quad (\text{III. 4})$$

ainsi l'expression (I. 64) devient en l'absence d'espèce neutre :

$$\frac{G_m^E}{m_w \cdot R \cdot T} = -\frac{4 \cdot m \cdot A_\phi}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{m}) + 2 \cdot m^2 \cdot [B_{KAc} + m \cdot C_{KAc}] \quad (\text{III. 5})$$

A partir de l'expression réduite de l'énergie d'excès de Gibbs découlent les expressions des coefficients d'activité (I. 85), (I. 86), osmotique (I. 84) et de l'enthalpie (I. 90) :

$$\ln(\gamma_{K^+}) = \ln(\gamma_{Ac^-}) = -A_\phi \cdot \left(\frac{I^{1/2}}{1 + b \cdot I^{1/2}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot I^{1/2}) \right) + m^2 \cdot B'_{KAc} + 2 \cdot m \cdot B_{KAc} + 2 \cdot m^2 \cdot C_{Mx} \quad (\text{III. 6})$$

$$(\phi - 1) = -\frac{A_\phi \cdot \sqrt{m}}{1 + b \cdot \sqrt{m}} + m \cdot B_{MX}^\phi + m^2 \cdot C_{MX} \quad (\text{III. 7})$$

$$\hat{L} = A_L \cdot \frac{m}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{m}) - 2 \cdot R \cdot T^2 \cdot (m^2 \cdot B_{mx}^L + m^3 \cdot C_{mx}^L) \quad (\text{III. 8})$$

II.2 Méthodologie pour l'ajustement des paramètres

On associe la validité d'un jeu de paramètres à sa capacité à représenter des données expérimentales de nature différente : ainsi la représentation des enthalpies de dissolution obtenue par dérivation du modèle par rapport à la température et la représentation des coefficients d'activité est une contrainte suffisante pour estimer un jeu de paramètres. Le modèle de Pitzer, de part sa construction de type viriel, permet de distinguer selon la nature des propriétés à représenter, les paramètres de leurs dérivées. Dans le cas de la représentation des enthalpies de dissolution, l'ajustement se fait sur la dérivée des paramètres : On établit ainsi la loi de variation des paramètres avec la température. La représentation des coefficients d'activité, ou osmotique permet de déterminer la constante d'intégration de ces paramètres dérivés. Cette méthodologie a été également utilisé par Hubert et al. [1997] et par Marliacy et al. [1998, 2002a].

II.3 Représentation des enthalpies de dissolution

L'enthalpie totale ΔH_{exp} accompagnant la dissolution isotherme du sel dans le solvant s'exprime en fonction de l'enthalpie d'excès selon l'expression (I. 48). L'expression reliant le modèle de Pitzer et les points expérimentaux en J/kg de solvant est alors :

$$\Delta H_{\text{exp}}^m = m \cdot \overline{\Delta_{\text{dis}} H_{\text{KAc}}^\infty} + \hat{L} \quad (\text{III. 9})$$

avec \hat{L} donnée par l'expression (III. 8).

En plus des paramètres inhérents au modèle de Pitzer, à savoir β_L^0 , β_L^1 , β_L^2 et C_{KAc}^L des expressions (I. 92) et (I. 93a), l'ajustement s'effectue aussi sur le terme d'enthalpie de dissolution à dilution infinie $\overline{\Delta_{\text{dis}} H_{\text{KAc}}^\infty}$ résultant de la relation (I. 47).

Cette modélisation suppose que l'acétate de potassium en solution aqueuse n'existe que sous forme ionique (K^+ , Ac^-), ce qui est une hypothèse simpliste, surtout à forte concentration. Cependant, comme il ne nous a pas été techniquement possible de déterminer la constante de dissociation à forte concentration, nous nous sommes contentés de cette approximation.

Pour chaque isotherme (25, 37, 50 et 62°C) on détermine une valeur de chaque paramètre : l'ensemble de ces valeurs fournit la variation du paramètre avec la température. On effectue

alors un lissage de la fonction à l'aide d'un polynôme. Dès le degré du polynôme déterminé, on réajuste le jeu de paramètres à partir des expressions de ceux-ci sur l'ensemble des points expérimentaux. Cet ajustement final conduit à une minimalisation globale contrairement à la détermination des valeurs isotherme par isotherme. Ainsi les déviations relatives sont de l'ordre de 2,7%. Les coefficients des paramètres sont donnés dans le Tableau III. 1. Les courbes pour chaque isotherme sont représentées sur les figures III.1 et III.2.

$P(T) = a \cdot \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right) + b$	a	b
$\overline{\Delta_{dis} H_{KAc}^{\infty}}(T)$	-12869	-15905
$\beta_L^0(T) \cdot 10^4$	5,691	-4,419
$\beta_L^1(T) \cdot 10^4$	-1,437	1,691
$C_{KAc}^L(T) \cdot 10^5$	-0,7793	1,1608

Tableau III. 1 Valeurs des coefficients des expressions polynomiales des paramètres du modèle de Pitzer (T_0 est une température de référence à savoir 298,15 K)

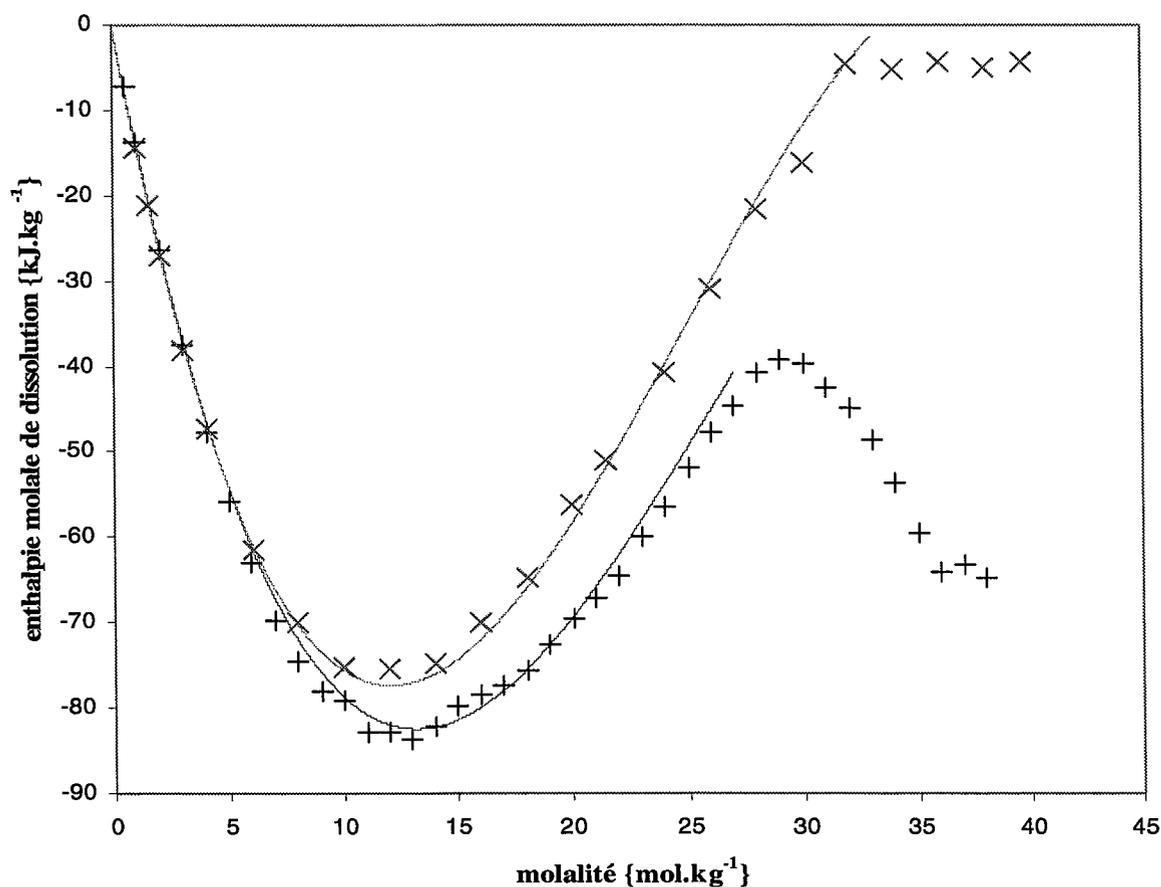


Figure III. 1 Enthalpie molaire de dissolution à 25°C (+), à 50°C (x) et calculée à partir des paramètres (—). Les courbes sont calculées jusqu'à la saturation.

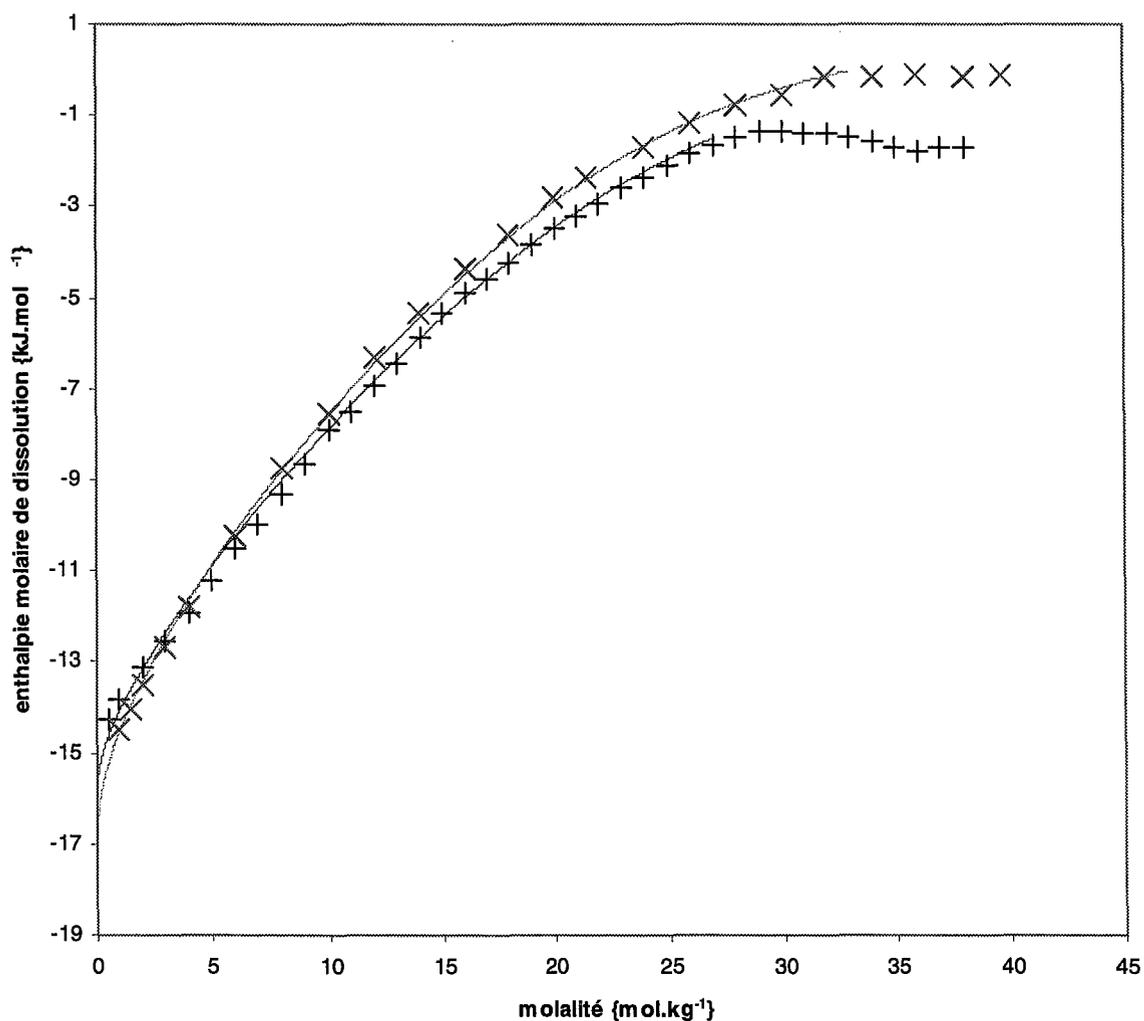


Figure III. 2 Enthalpie molaire de dissolution à 25°C (+), à 50°C (x) et calculée à partir des paramètres (—). Les courbes sont calculées jusqu'à la saturation.

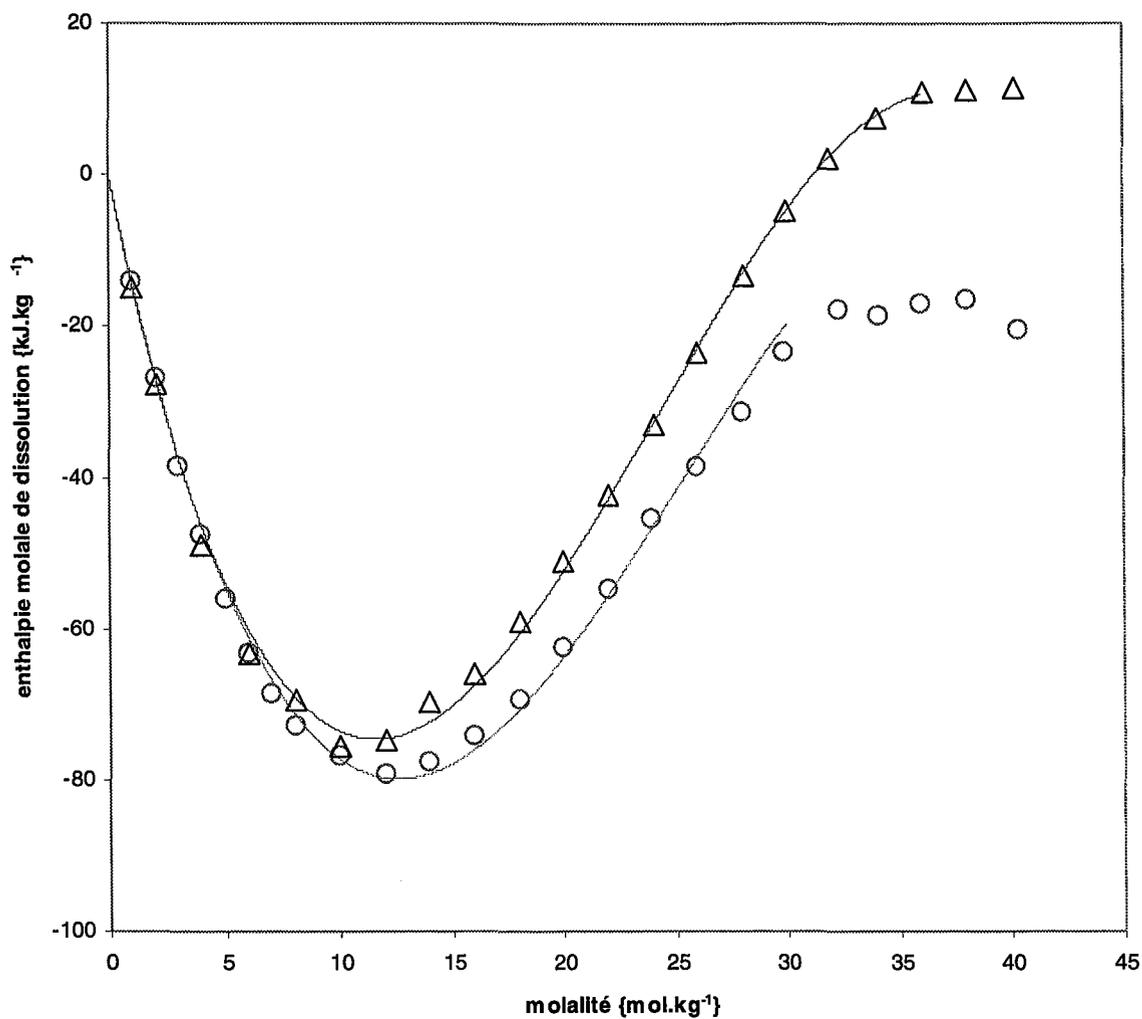


Figure III. 3 Enthalpie molale de dissolution à 37°C (o), à 62°C (Δ) et calculée à partir des paramètres (—). Les courbes sont calculées jusqu'à la saturation.

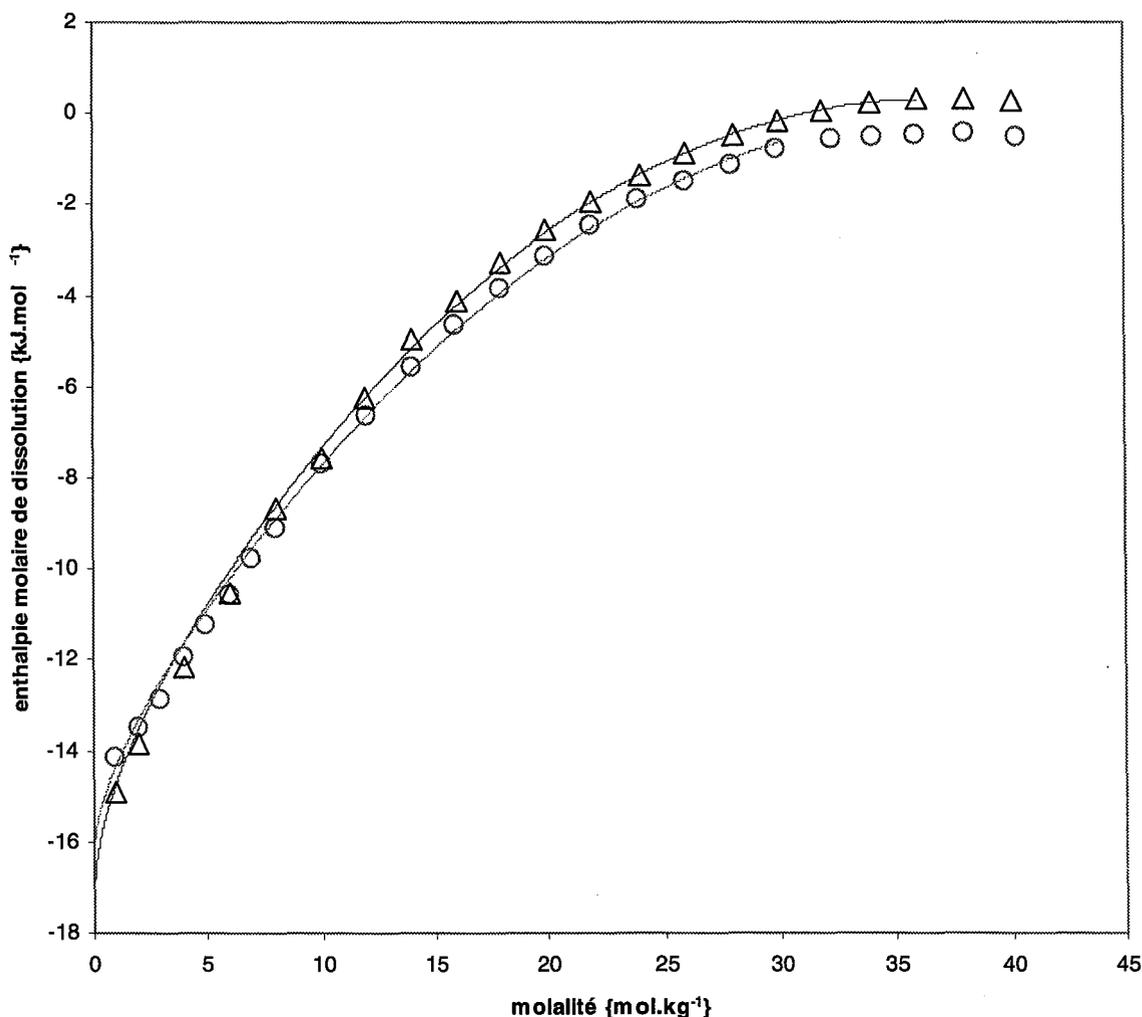


Figure III. 4 Enthalpie molaire de dissolution à 37°C (○), à 62°C (Δ) et calculée à partir des paramètres (—). Les courbes sont calculées jusqu'à la saturation.

II.4 Détermination des constantes d'intégration. Equilibre liquide / vapeur

L'expression intégrée des paramètres du modèle est obtenue en représentant les données d'équilibre liquide/vapeur (Figure II. 15) à partir des expressions du coefficient d'activité du soluté (I. 85) et du coefficient osmotique (I. 84).

Les valeurs des coefficients des expressions polynomiales sont données dans le tableau III.2 et la restitution des coefficients osmotique et d'activité est représentée sur la figure III.3.

Les fonctions polynomiales des paramètres du modèle de Pitzer sont exprimées à partir d'une expression type de la forme :

$$P(T) = a \cdot \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2 + b \cdot \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right) + c \quad \text{(III. 10)}$$

P(T)	a	b	c
$\beta^0(T) \cdot 10^1$	0,8484	-3,0144	1,1797
$\beta^1(T) \cdot 10^2$	-2,1416	9,3240	31,9077
$C_{KAc}^\phi(T) \cdot 10^3$	-1,1617	5,7842	1,0881

Tableau III. 2 Valeurs des coefficients des expressions polynomiales des paramètres du modèle de Pitzer.

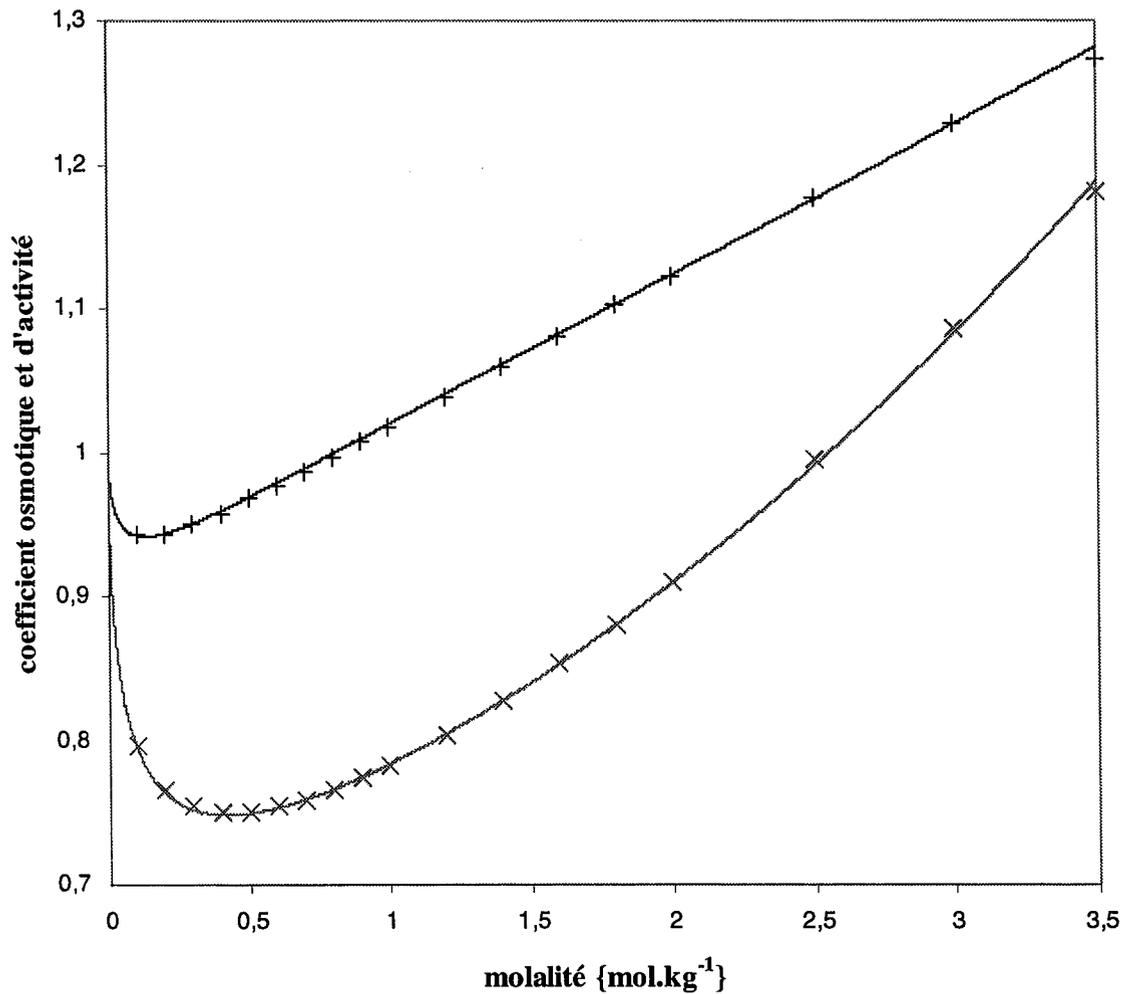


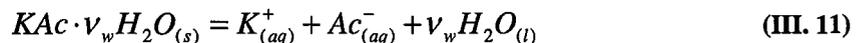
Figure III. 5 Représentation des coefficients osmotiques (+) et des coefficients d'activité du soluté (x) d'une solution aqueuse d'acétate de potassium à 25°C {Robinson et Stokes[1959]} et des valeurs calculées à partir des paramètres ajustés (—).

II.5 Équilibre solide/liquide. Détermination des produits de solubilité

Il existe plusieurs façons d'estimer le produit de solubilité d'un électrolyte en fonction de la température {Zemaitis et al. [1986]}. Thomsen et al. [1996] ont utilisé les valeurs d'énergie de Gibbs standard ainsi que les capacités calorifiques des différentes espèces prises dans leur état de référence afin de calculer les produits de solubilités par intégration. Cette méthode permet de tester la cohérence thermodynamique de la représentation des activités, des capacités calorifiques apparentes et des enthalpies d'excès ; les valeurs de solubilité obtenues sont satisfaisantes mais rarement très bonnes. Une autre méthode {Bloomingburg et al. [1995]} consiste à utiliser des données de solubilité dans l'eau pure à plusieurs températures ainsi qu'un modèle de représentation des activités des espèces en solution. On calcule les produits de solubilité correspondants puis les valeurs obtenues sont lissées. On obtient alors une très bonne représentation des solubilités même si les capacités calorifiques apparentes sont rarement bien représentées. Nous avons procédé de cette manière car nous souhaitons représenter les solubilités le mieux possible.

II.5.1 Expression du produit de solubilité

Dans le cas du système acétate de potassium (KAc) / eau (w), l'équilibre solide/liquide s'exprime à partir de l'équation :



La condition d'équilibre de cette réaction de dissociation s'exprime au travers de l'égalité des potentiels chimiques du solide ($KAc \cdot \nu_w H_2O$) d'une part, des ions et de l'eau d'autre part :

$$\bar{g}_{KAc \cdot \nu_w H_2O} = \bar{g}_{K^+} + \bar{g}_{Ac^-} + \nu_w \cdot \bar{g}_w \quad (\text{III. 12})$$

Si l'on considère que le solide ($KAc \cdot \nu_w H_2O$) est l'unique composant de la phase solide, le potentiel chimique de ($KAc \cdot \nu_w H_2O$) est associé au potentiel chimique de ce corps pur. En adoptant la convention dissymétrique dans l'échelle des molalités pour les espèces en solution, l'équation (III. 12) devient :

$$\bar{g}_{KAc\nu_w H_2O}^*(T, P) = \left[\begin{array}{l} \left(g_{m, K^+}^{réf}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{K^+} \cdot m_{K^+}) \right) \\ + \left(g_{m, Ac^-}^{réf}(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{Ac^-} \cdot m_{Ac^-}) \right) \\ + \nu_w \cdot \left(g_w^*(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(a_w) \right) \end{array} \right] \quad (\text{III. 13})$$

L'énergie de Gibbs standard molaire de dissociation est définie sous la pression standard ($P^\circ = 10^5$ Pa) :

$$\Delta_r G^0(T) = \left[g_{m, K^+}^{réf}(T, P^0) + g_{m, Ac^-}^{réf}(T, P^0) + \nu_w \cdot g_w^*(T, P^0) - g_{KAc\nu_w H_2O}^*(T, P^0) \right] \quad (\text{III. 14})$$

On définit ainsi le produit de solubilité selon :

$$Ks(T) = (\gamma_{K^+} \cdot m_{K^+}) \cdot (\gamma_{Ac^-} \cdot m_{Ac^-}) \cdot (a_w)^{\nu_w} \cdot \Pi(T, P) \quad (\text{III. 15})$$

et

$$\Pi(T, P) = \exp \left[\frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_{P^0}^P (\nu_c \cdot \bar{V}_c^\infty + \nu_a \cdot \bar{V}_a^\infty + \nu_w \cdot \bar{V}_w^* - \bar{V}_{ca}^*) dP \right] \quad (\text{III. 16})$$

On constate que le produit de solubilité $Ks(T)$ ne dépend que de la température. $\Pi(T, P)$ est la correction de Poynting qui sous pression modérée est pratiquement égale à 1 : ainsi l'expression (III. 15) se simplifie en considérant la valeur de la correction de Poynting égal à un :

$$Ks(T) = (\gamma_{K^+} \cdot m_{K^+}) \cdot (\gamma_{Ac^-} \cdot m_{Ac^-}) \cdot (a_w)^{\nu_w} \quad (\text{III. 17})$$

La valeur numérique du produit de solubilité étant rattachée aux expressions des coefficients d'activité et osmotique, dépend des états de référence et de la variable de composition adoptés pour représenter les activités des espèces en solution.

II.5.2 Représentation du produit de solubilité avec le modèle de Pitzer

Connaissant les valeurs des paramètres du modèle de Pitzer, ainsi que leurs variations avec la température (Tableau III. 2), il nous est possible de déterminer la variation du produit de solubilité avec la température à l'aide des valeurs de seuil de saturation à différentes températures (Tableau III. 3)

L'expression du produit de solubilité (III. 17) peut être réduit à la dimension du système, ce qui nous donne, à partir des relations (III. 2) et (III. 6) ;

$$K_s(T) = (\gamma \cdot m)^2 \cdot (a_w)^{\nu_w} \quad \text{(III. 18)}$$

Les travaux de Bouaziz et Basset [1966] permettent de préciser la nature des solides en équilibre avec la solution saturée (Figure II. 5). Sur notre domaine d'étude, on note la présence d'un hémihydrate ($\text{KAc} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) entre 20°C et 41°C, et l'espèce anhydre (KAc) au delà de 41°C.

Les expressions du produit de solubilité sont alors respectivement pour l'hémihydrate :

$$K_s(T) = (\gamma \cdot m)^2 \cdot (a_w)^{1/2} \quad \text{(III. 19)}$$

Et pour l'anhydre :

$$K_s(T) = (\gamma \cdot m)^2 \quad \text{(III. 20)}$$

Les expressions des produits de solubilité sont définies par la relation générale suivante :

$$\ln(K_s(T)) = \frac{A}{T} + B \quad \text{(III. 21)}$$

Les valeurs de $K_s(T)$ ont été linéairement ajustées en fonction de $1/T$; les valeurs des coefficients sont réunies dans le Tableau III. 3 :

$pK_s(T)$	A	B
$KAc \cdot \frac{1}{2}H_2O$	-11820	56,813
KAc	-2811,6	31,464

Tableau III. 3 Valeurs des coefficients des expressions des produits de solubilité de l'acétate de potassium hémihydrate et anhydre.

La restitution des solubilités par les expressions des produits de solubilité est représentée sur la Figure III. 6. Les déviations relatives sont de l'ordre de 0,5% pour la restitution de la solubilité de l'hémihydrate et de l'ordre de 0,07% pour l'espèce anhydre.

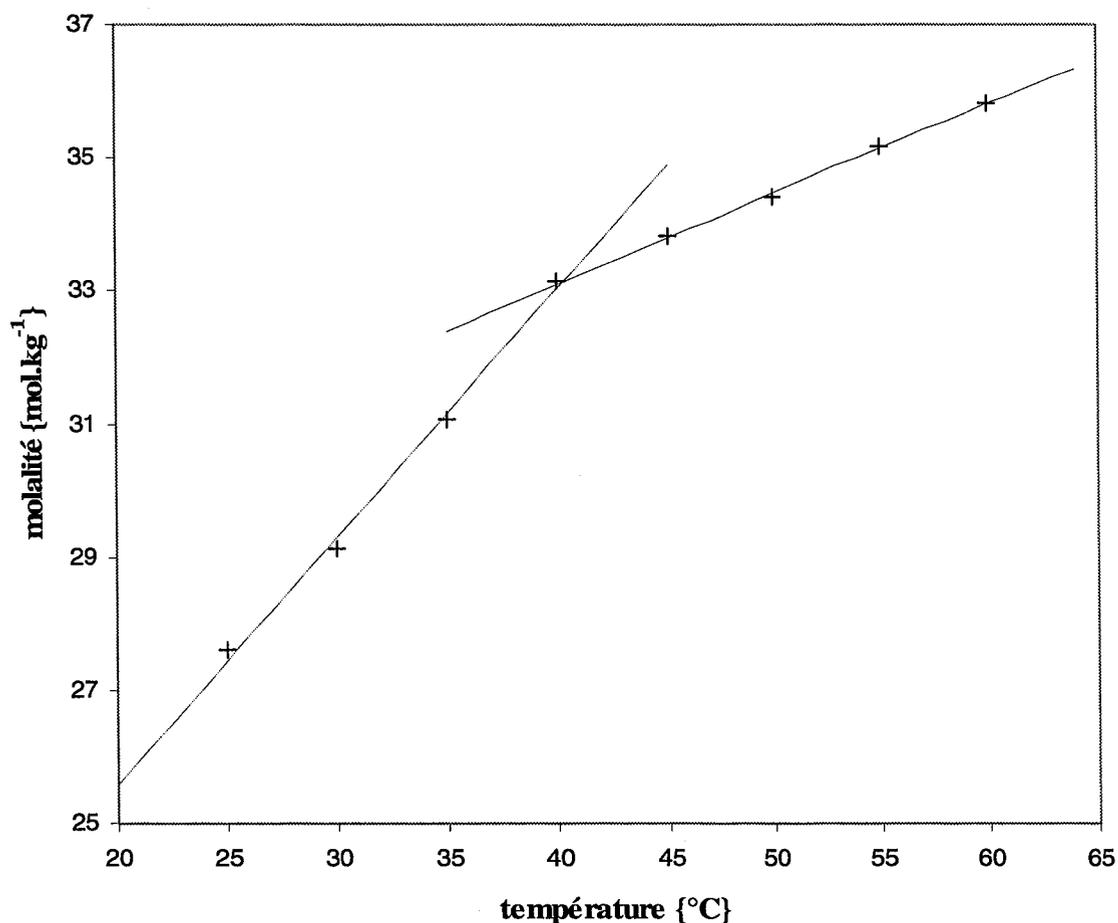


Figure III. 6 Restitution des valeurs de la solubilité par le modèle de Pitzer. (+) nos points, (—) courbe calculée pour l'hémihydrate et (—) pour l'espèce anhydre.

Le point de concourt des deux courbes calculées fournit la valeur calculée de la température du péritectique soit une valeur de 40,36°C. Les travaux de Bouaziz et Basset [1966] fournissent une température de 41°C pour la transformation péritectique, valeur proche de la valeur calculée.

II.6 Propriété volumique des solutions aqueuses d'acétate de potassium

II.6.1 Expression réduite du volume apparent

Nous pouvons exprimer l'expression (I. 95) en tenant compte des particularités du système étudié. La simplification des relations utilise les expressions (III. 1), (III. 2) et (III. 3) :

$${}^{\phi}V = \bar{V}_{MX}^{\infty} + \frac{A_v}{2 \cdot b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{m}) + 2 \cdot R \cdot T \cdot [m \cdot B_{MX}^V + m^2 \cdot C_{MX}^V] \quad (\text{III. 22})$$

En plus des paramètres inhérents au modèle de Pitzer, à savoir β_V^0 , β_V^1 , β_V^2 et C_{KAc}^V des expressions (I. 92), (I. 96) et (I. 97), l'ajustement s'effectue aussi sur le terme \bar{V}_{MX}^{∞} .

II.6.2 Détermination des paramètres et représentation des volumes molaires

L'obtention des paramètres est réalisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, on établit l'expression du volume molaire à dilution infinie. Ces valeurs sont ensuite utilisées comme valeurs d'initialisation pour l'estimation des paramètres du modèle, isotherme par isotherme. Enfin on effectue un ajustement global sur l'ensemble des températures et compositions

Estimation des volumes molaires à dilution infinie

Pour les électrolytes fortement associés, la théorie montre que le comportement limite de ${}^{\phi}V$ dans les régions diluées est donnée par la relation :

$${}^{\phi}V_{MX} = \overline{V}^{\infty} + A \cdot m^{1/2} \quad (\text{III. 23})$$

La valeur limite $\overline{V}_{MX}^{\infty}$ est obtenue par en représentant le volume apparent en fonction de $m^{1/2}$, en accord avec l'équation limite (III. 23). La qualité avec laquelle est déterminée la valeur du volume apparent à dilution infinie dépend principalement du domaine de concentration utilisée : pour certains électrolytes, la concentration de la solution doit être inférieure à 0,01m pour que l'erreur sur la valeur devienne acceptable {Pitzer [1991]}.

Pour chaque isotherme, on détermine une valeur de $\overline{V}_{MX}^{\infty}$ sur un domaine restreint de concentration (Figure III. 7). A partir de ces valeurs, nous pouvons exprimer la variation linéaire de $\overline{V}_{MX}^{\infty}$ avec la température :

$$\overline{V}^{\infty} = 12,95 \cdot \frac{(T - T_0)}{T_0} + 49,42 \quad (\text{III. 24})$$

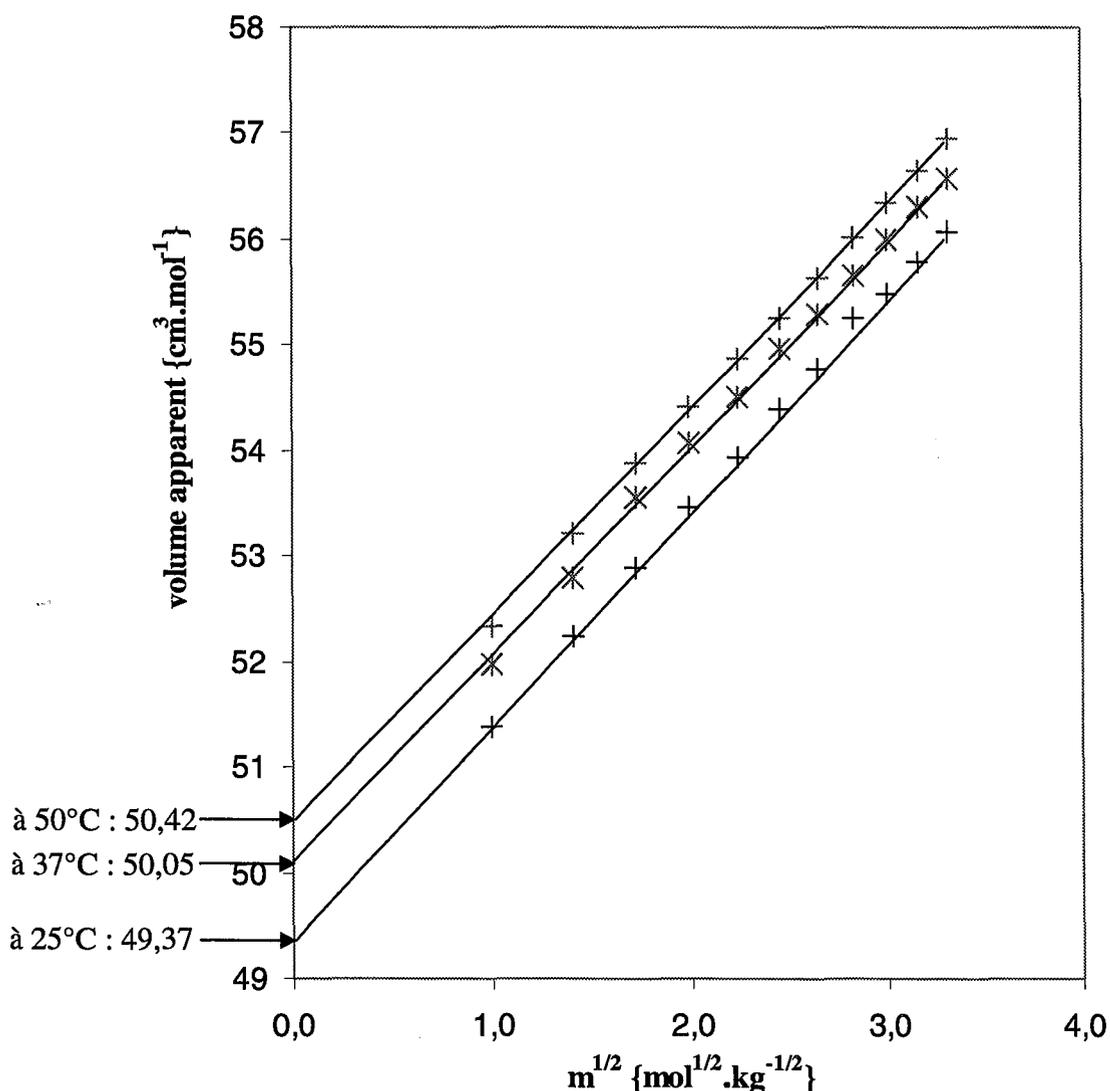


Figure III. 7 Estimation du volume molaire à dilution infinie à l'aide de la relation (III. 23)

L'expression du volume molaire à dilution infinie a été établie sur un domaine de molalité assez important qui, bien que respectant la linéarité de la relation (III. 23), ne peut être valide à dilution infinie : ces valeurs pour les quatre isothermes sont utilisées par la suite comme valeur d'initialisation de la procédure d'ajustement des paramètres et permettent d'appréhender l'évolution de \bar{V}_{MX}^∞ avec la température (III. 24).

Estimation des paramètres du modèle

Connaissant une expression estimée de \bar{V}_{MX}^∞ , nous allons pouvoir estimer de la même façon les valeurs des paramètres β_V^0 , β_V^1 et C_{KAc}^V pour chaque isotherme. Nous constatons alors que

les paramètres ont globalement une évolution linéaire avec la température, alors que C_{KAc}^V demeure quasiment constant. A partir de ces considérations, nous effectuons un ajustement non plus sur les paramètres, mais sur les coefficients de leur expression. L'ajustement des coefficients est réalisé à l'aide de la méthode du Simplex en utilisant comme valeurs d'initialisation les valeurs précédemment obtenues.

Les valeurs ajustées sont présentées dans le Tableau III. 4 et les volumes apparents restitués par le modèle sont représentés avec les points expérimentaux sur la Figure III. 8. L'écart relatif moyen est inférieur à 0,5%.

$P(T) = a \cdot ((T - T_0)/T_0) + b$	a	b
$\bar{V}_{KAc}^\infty(T) \text{ \{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\}$	12,97	49,36
$\beta_V^0(T) \cdot 10^5$	-5,192	5,565
$\beta_V^1(T) \cdot 10^3$	-2,227	0,337
$C_{KAc}^V(T) \cdot 10^6$		-1,490

Tableau III. 4 Valeurs des coefficients des polynômes des paramètres du modèle de Pitzer pour la représentation des volumes molaires.

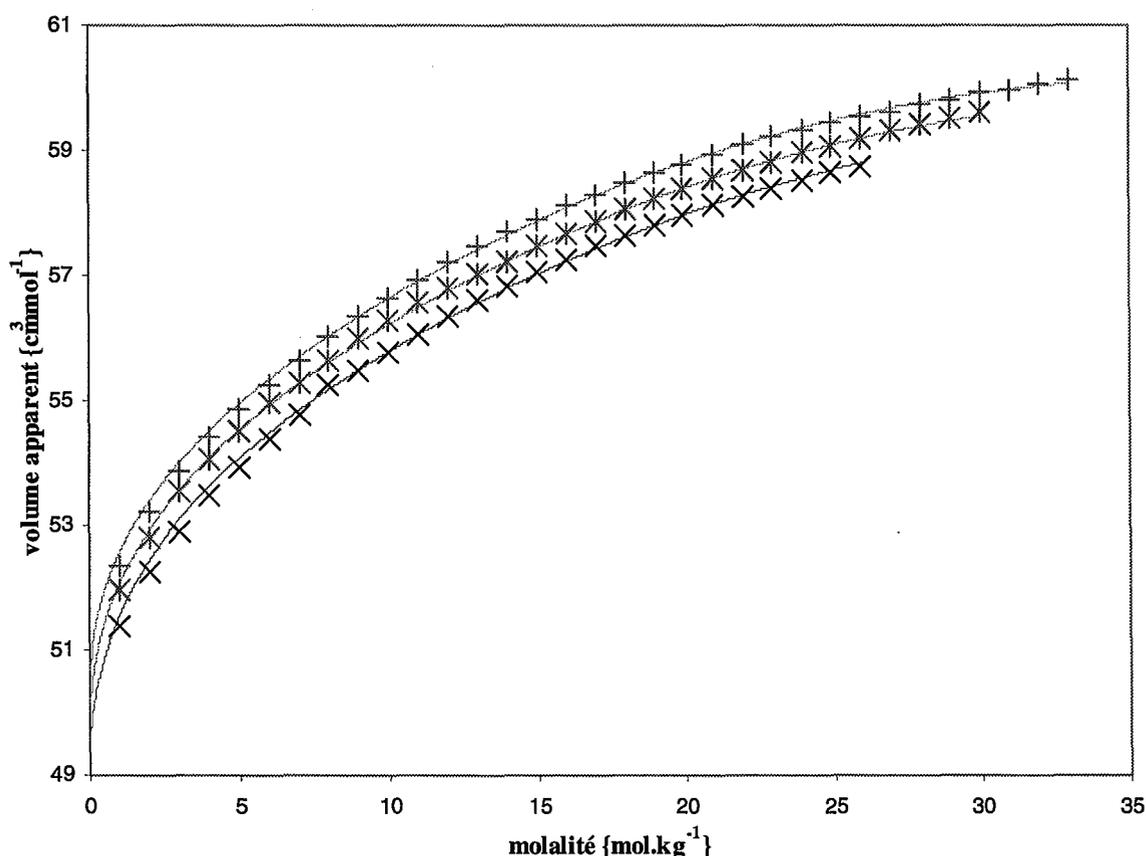


Figure III. 8 Représentation des volumes molaires apparents expérimentaux : (x) à 25°C, (*) à 37°C et (+) 50°C et les restitutions à l'aide du modèle de Pitzer (—)

II.7 Conclusion

A partir d'une méthode d'ajustement consistant à représenter la variation des paramètres avec la température sur les données calorimétriques puis d'établir leur expression complète en utilisant des données d'équilibre, on détermine un ensemble cohérent de paramètres permettant de restituer de manière satisfaisante les enthalpies de dissolution, les coefficients osmotiques et d'activité des solutés et les valeurs de la solubilité.

La méthode souligne l'importance des données calorimétriques dans la détermination des paramètres du modèle. La valeur de $-15\,905\text{ J.mol}^{-1}$ de l'enthalpie de dissolution à dilution infinie à 25°C est comparable aux valeurs publiées : $-15\,330\text{ J.mol}^{-1}$ {Parker [1965]} soit 4%.

La procédure d'ajustement pour la représentation des volumes apparents permet d'optimiser la détermination des paramètres.

III Représentation des propriétés thermodynamiques par le modèle N.R.T.L.-électrolyte

A partir des données de calorimétrie, nous allons établir les valeurs des paramètres du modèle N.R.T.L. Ce faisant nous utiliserons ces paramètres et les données d'équilibre solide/liquide pour déterminer les produits de solubilité de chaque espèce solide (anhydre et hémihydrate).

III.1 Réduction des expressions du modèle de Chen à la dimension du système étudié

Les expressions du modèle N.R.T.L. peuvent être réduites selon les caractéristiques du système. Les coefficients stoechiométriques et les charges des ions sont tous égaux à un (relation (III. 1)), ce qui permet de simplifier les relations. La force ionique (I. 102) se réduit à la simple expression du titre d'un ion :

$$I_x = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot x_i = x_i \quad \text{(III. 25)}$$

III.1.1 Expression réduite de l'enthalpie d'excès $G_x^{E,NRTL}$

Il est possible d'exprimer le terme N.R.T.L. (I. 116) par une relation courte :

$$\frac{G_x^{E,NRTL}}{R \cdot T} = x_s \cdot \frac{2 \cdot x_i \cdot G(\tau_{sel,sol}) \cdot \tau_{sel,sol}}{x_s + 2 \cdot x_i \cdot G(\tau_{sel,sol})} + 2 \cdot \left\{ x_i \cdot \frac{x_s \cdot G(\tau_{sol,sel}) \cdot \tau_{sol,sel}}{x_s \cdot G(\tau_{sol,sel}) + x_i} \right\} \quad \text{(III. 26)}$$

et le terme de Debye et Hückel par :

$$\frac{G_x^{E,PDH}}{R \cdot T} = \sqrt{\frac{1000}{M}} \cdot \frac{4 \cdot A_\phi \cdot x_i}{\rho} \cdot \ln(1 + \rho \cdot \sqrt{x_i}) \quad (\text{III. 27})$$

Ces simplifications d'écriture permettent, en plus d'améliorer la clarté des expressions, un dégrèvement des procédures d'ajustement. Cette simplification est d'autant plus adéquate dans le calcul des enthalpies de dissolution.

III.1.2 Expression réduite de l'enthalpie d'excès \bar{L}

Par soucis de clarté, on divise l'expression de l'enthalpie en quatre termes : le terme de Debye-Hückel « L^{DB} », du solvant « L^{sol} », du soluté « L^i » et le terme relatif au changement de convention (symétrique à dissymétrique) « L^* ».

L'expression donnant l'enthalpie molaire en convention dissymétrique est alors :

$$\bar{L}(x_s, x_i) = -R \cdot T^2 \cdot \{L^{DH} + L^s + 2 \cdot L^i - 2 \cdot L^*\} \quad (\text{III. 28})$$

Les expressions associées à la relation (III. 28) sont :

$$L^{DH} = \sqrt{\frac{1000}{M}} \cdot \frac{4 \cdot A_L \cdot x_i}{\rho} \cdot \ln(1 + \rho \cdot \sqrt{x_i}) \quad (\text{III. 29})$$

$$L^s = x_s \cdot \left[\frac{2 \cdot x_i \cdot (G'(\tau_{sel,sol}) \cdot \tau_{sel,sol} + G(\tau_{sel,sol}) \cdot \tau'_{sel,sol})}{x_s + 2 \cdot x_i \cdot G(\tau_{sel,sol})} - \frac{2 \cdot x_i \cdot G(\tau_{sel,sol}) \cdot \tau_{sel,sol}}{(x_s + 2 \cdot x_i \cdot G(\tau_{sel,sol}))^2} \cdot (2 \cdot x_i \cdot G'(\tau_{sel,sol})) \right] \quad (\text{III. 30})$$

$$L^i = x_i \cdot \left[\frac{x_s \cdot (G'(\tau_{sol,sel}) \cdot \tau_{sol,sel} + G(\tau_{sol,sel}) \cdot \tau'_{sol,sel})}{x_s \cdot G(\tau_{sol,sel}) + x_i} - \frac{x_s \cdot G(\tau_{sol,sel}) \cdot \tau_{sol,sel}}{(x_s \cdot G(\tau_{sol,sel}) + x_i)^2} \cdot (x_s \cdot G'(\tau_{sol,sel})) \right] \quad (\text{III. 31})$$

$$L^* = x_i \cdot [G'(\tau_{sel,sol}) \cdot \tau_{sol,sel} + G(\tau_{sel,sol}) \cdot \tau'_{sel,sol} + \tau'_{sol,sel}] \quad (\text{III. 32})$$

III.2 Représentation des enthalpies de dissolution

Le modèle NRTL permet de représenter $\bar{L}(x_w, x_M, x_X)$, l'enthalpie d'excès d'une solution aqueuse contenant 1 mole d'espèces vraies (l'enthalpie molaire d'excès). x_w est le titre molaire en eau, x_i est le titre molaire d'un ion (K^+ ou Ac^-) de la sorte :

$$\Delta H_{\text{exp}} = \left[n_{MX} \cdot \overline{\Delta_{\text{dis}} H_1^\infty} + (n_w + n_M + n_X) \cdot \bar{L}(x_w, x_M, x_X) \right] \quad (\text{III. 33})$$

Nous avons également supposé, pour les mêmes raisons que précédemment, que KAc en solution n'existe que sous forme ionique. En introduisant dans (III. 33) la relation proposée par Chen et al. [1986a] pour représenter l'enthalpie molaire d'excès de la solution d'acétate de potassium, on relie les mesures d'enthalpie molaire de dissolution aux paramètres ajustables du modèle ainsi qu'à leur dérivée par rapport à la température selon :

$$\Delta_{\text{sol}} \hat{H}(m_{KAc}) = \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{n_w \cdot \frac{M_w}{1000}} \quad (\text{III. 34})$$

L'estimation des paramètres ($\tau_{\text{sel},\text{sol}}$ $\tau_{\text{sol},\text{sel}}$) ne peut être réalisée sur chacune des courbes isothermes d'enthalpie de dissolution afin d'établir la loi de variation avec la température, comme avec les paramètres du modèle de Pitzer. En effet il existe un problème majeur dans l'estimation des dérivées des paramètres par rapport à la température : alors que le modèle de Pitzer est linéaire par rapport à ses paramètres, ce n'est pas le cas du modèle NRTL-Electrolytes. Le travail de Marliacy et al. [2002b] indique le moyen technique de pallier cette difficulté. Cependant, la méthode proposée apparaît assez fastidieuse à mettre en œuvre, aussi nous avons préféré traiter l'ensemble des données expérimentales.

La nature du modèle implique de choisir préalablement une expression pour leur évolution avec la température : on détermine alors non pas le paramètre à une température donnée, mais leurs coefficients, sur tout le domaine de composition et de température. Ainsi pour une expression de type polynomiale d'ordre deux pour les deux paramètres $\tau_{\text{sel},\text{sol}}(T)$ - $\tau_{\text{sol},\text{sel}}(T)$ et d'une relation affine pour le terme de dissolution à dilution infinie, il faut effectuer une régression sur huit coefficients. Le choix de la procédure d'ajustement s'est portée sur la méthode du Simplex : En effet cette méthode permet une grande latitude vis à vis des valeurs d'initialisation, comparativement aux méthodes « quasi-Newton » comme la méthode de

Levenberg-Marquardt {More et al. [1980]} ou à chaque étape, il y a évaluation des premières dérivées partielles des erreurs par rapport aux variables à trouver. De telles procédures sont particulièrement sensibles à l'initialisation.

Les expressions des paramètres déterminées par cette méthode sont données dans le Tableau III. 5.

$$Paramètre(T) = a \cdot \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2 + b \cdot \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right) + c \quad (III. 35)$$

<i>Paramètre(T)</i>	a	b	c
$\overline{\Delta_{dis} H_1^\infty(T)}$		-23 750	-17617
$\tau_{sel,sol}(T)$	2,9155	10,0132	5,8024
$\tau_{sol,sel}(T)$	-4,3536	6,3756	2,4275

Tableau III. 5 Valeurs des coefficients des expressions polynomiales des paramètres du modèle NRTL.

Les restitutions des enthalpies molaires et molales de dissolution sont représentées sur les figures suivantes (Figure III. 9, Figure III. 10, Figure III. 11, Figure III. 12)

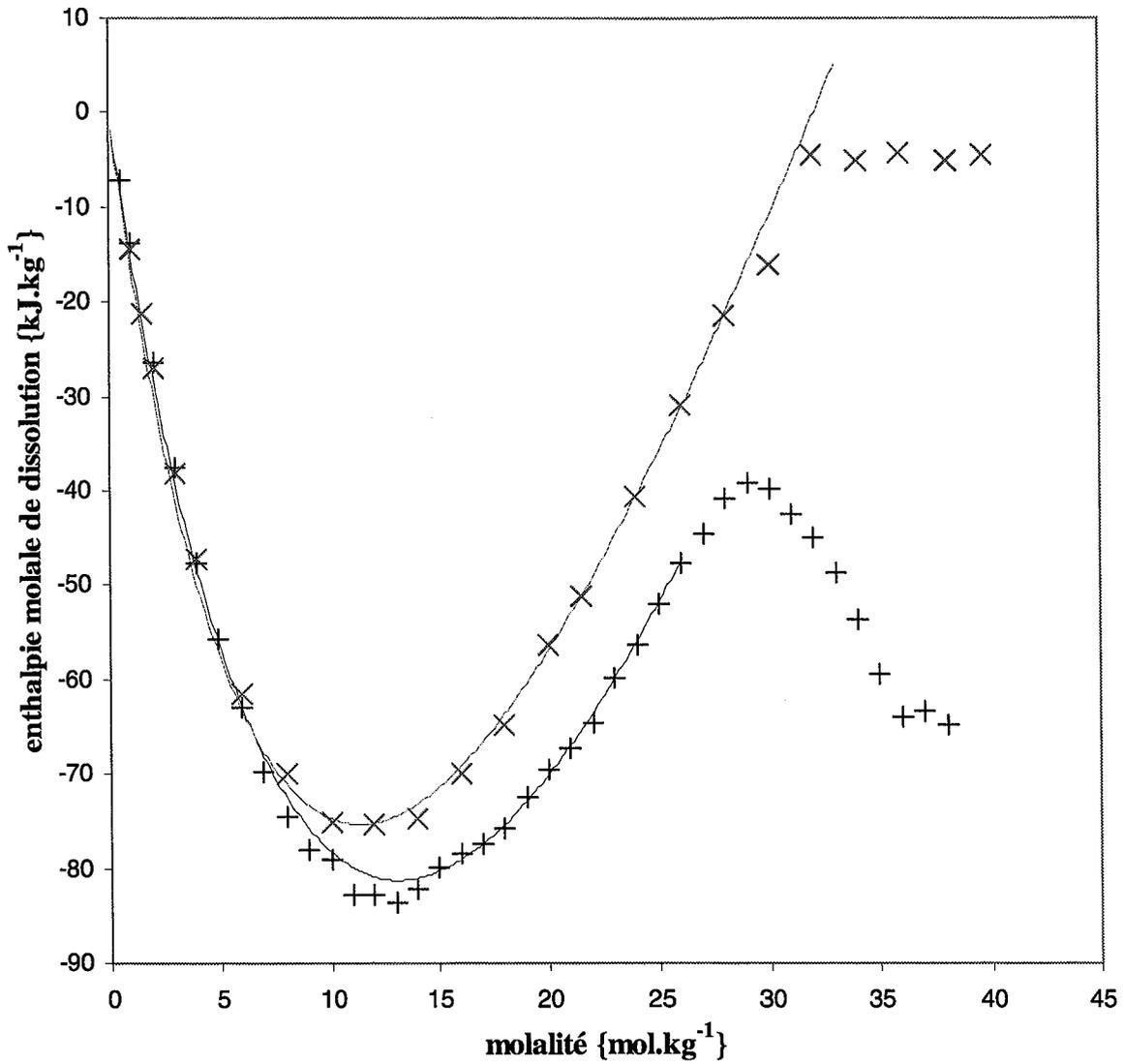


Figure III. 9 Restitution des enthalpies molales de dissolution : nos points (+) à 25°C et (x) à 50°C et les valeurs calculées (—) par le modèle NRTL.

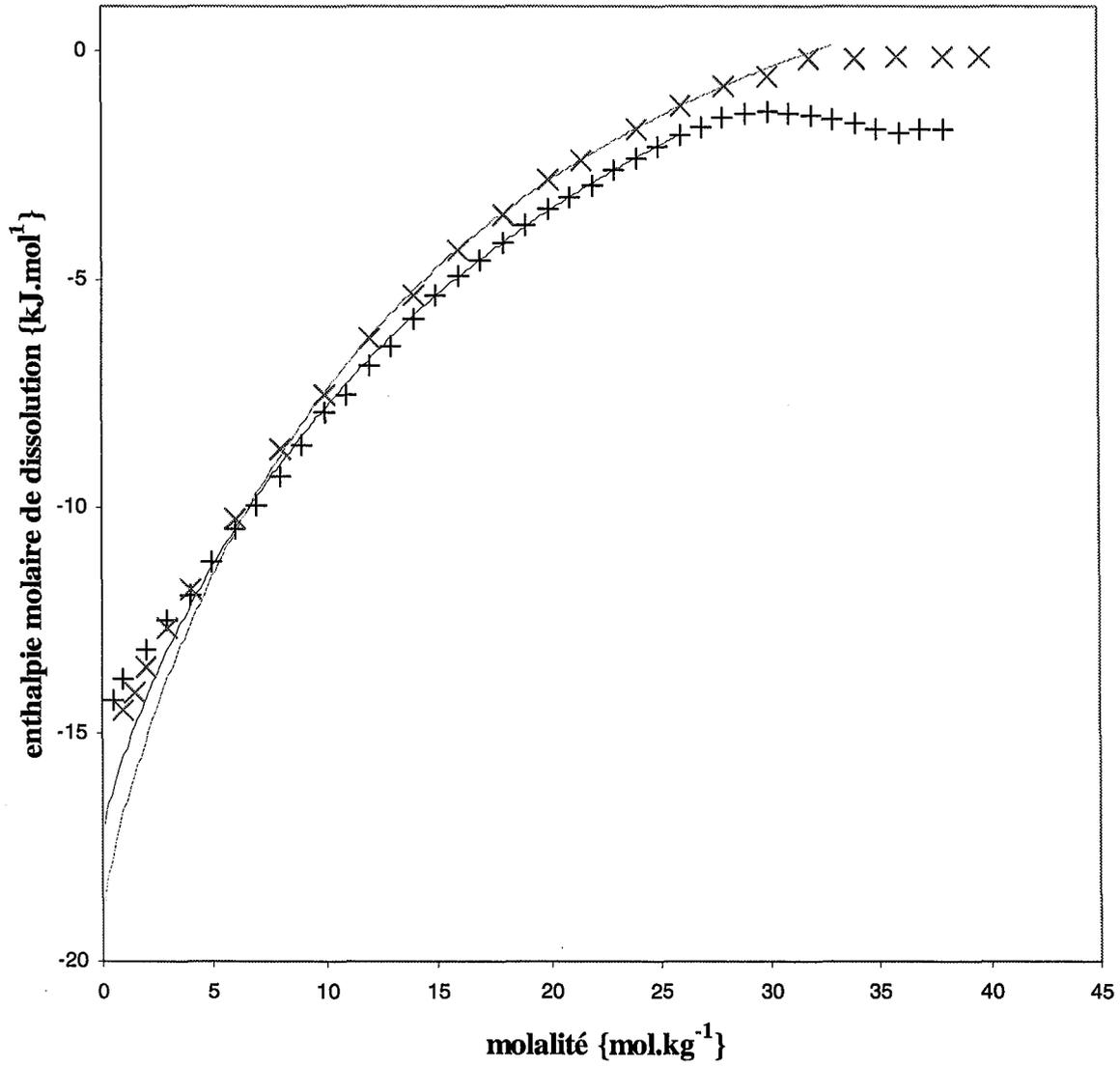


Figure III. 10 Restitution des enthalpies molaires de dissolution : nos points (+) à 25°C et (x) à 50°C et les valeurs calculées (—) par le modèle NRTL.

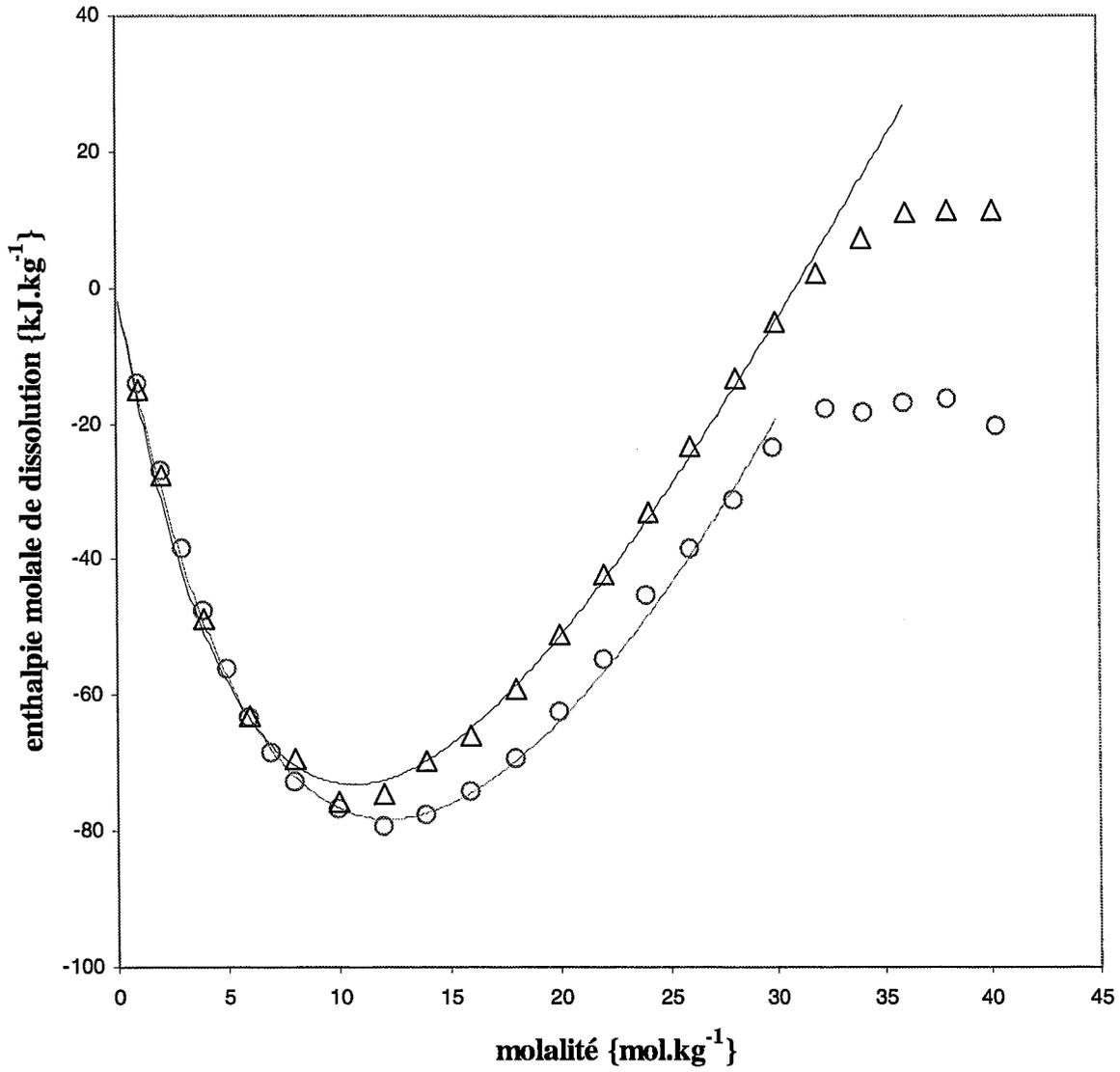


Figure III. 11 Restitution des enthalpies molales de dissolution : nos points (o) à 37°C et (Δ) à 62°C et les valeurs calculées (—) par le modèle NRTL.

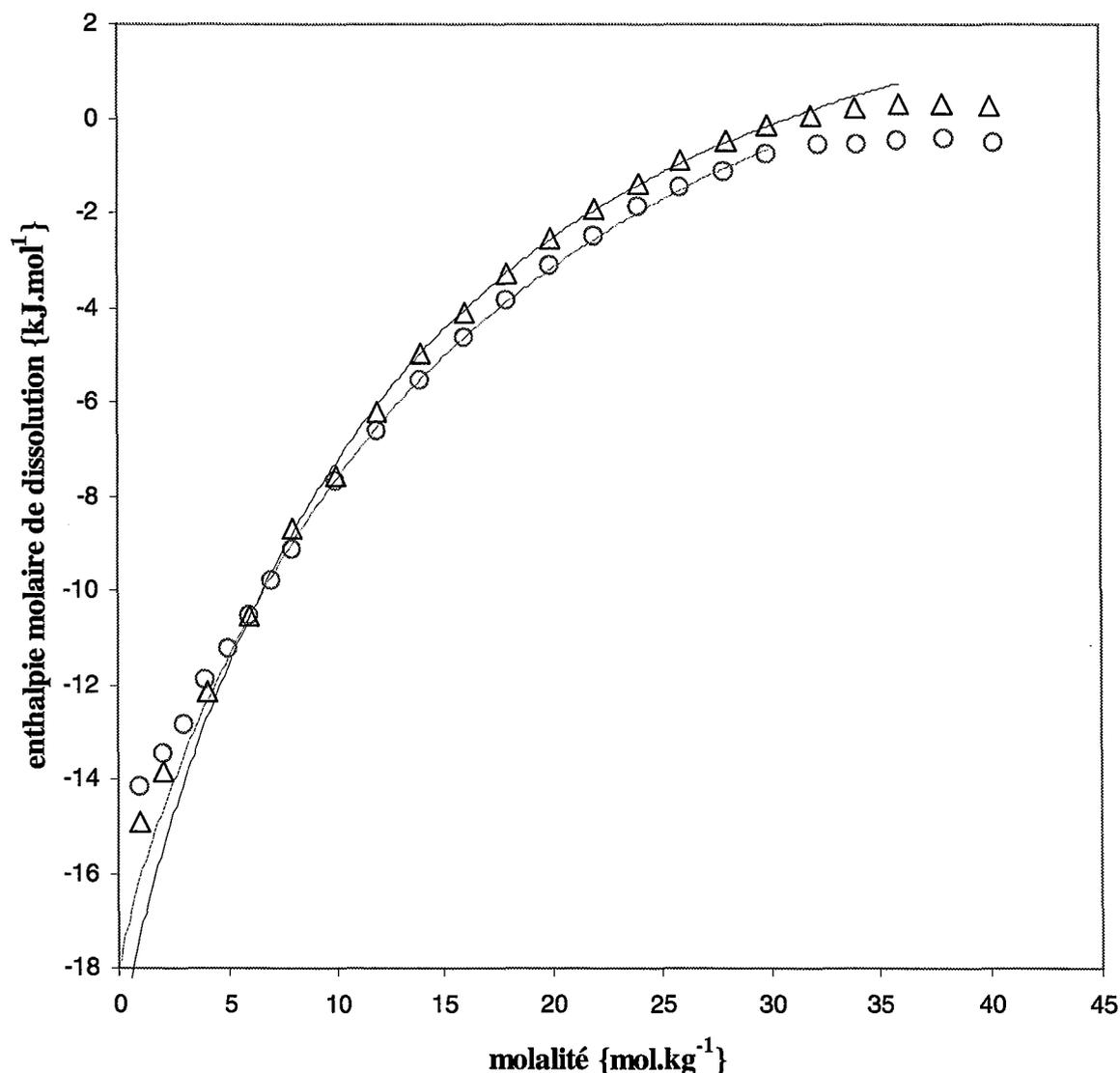


Figure III. 12 Restitution des enthalpies molaires de dissolution : nos points (○) à 37°C et (Δ) à 62°C et les valeurs calculées (—) par le modèle NRTL.

L'observation des courbes nous indique que le modèle ajusté avec nos paramètres présente une déviation pour des faibles molalités, et ce pour chaque température. Ce résultat ne peut être amélioré même en utilisant un développement polynomial des paramètres d'un ordre plus élevé que l'équation (III. 35). Ce fait résulte de plusieurs causes : La théorie qui a établi les expressions du modèle a été conçue pour les solutions de molalités inférieures à 6 mol.kg⁻¹ {Chen et al. [1986a]}. Toutefois cette limitation n'est pas l'unique raison de cette divergence : l'acétate de potassium est supposé être un électrolyte fort, autrement dit que la dissociation est complète sur tout le domaine de composition. Il est fort envisageable de penser que l'acétate

de potassium forme en solution des espèces neutres de type KAc° . Néanmoins nous ne disposons pas d'éléments pouvant étayer cette théorie.

Il s'avère possible de trouver un jeu de paramètres satisfaisants capables de représenter les enthalpies de dissolution sur le domaine restreint de 0 à 6 mol.kg⁻¹ (au delà de 6m, le modèle diverge nettement des points expérimentaux). La valeur de l'enthalpie de dissolution à dilution infinie ajustée est alors proche des valeurs publiées : une valeur de -15 580 J.mol⁻¹ soit une erreur de 1,3% sur la valeur de Parker [1965] soit -15 330 J.mol⁻¹.

Souhaitant représenter le produit de solubilité avec le modèle NRTL, nous conserverons les paramètres valables à forte concentration.

III.3 Représentation du produit de solubilité avec le modèle de NRTL

Disposant des paramètres du modèle pour les systèmes considérés et des données de solubilité dans l'eau pure à plusieurs températures, on calcule alors les produits de solubilité puis les valeurs restituées de la saturation.

Les expressions du produit de solubilité sont alors respectivement pour l'hémihydrate :

$$Ks(T) = (\gamma_{i,x} \cdot x_i)^2 \cdot (\gamma_w \cdot x_w)^{1/2} \quad (\text{III. 36})$$

Et pour l'anhydre :

$$Ks(T) = (\gamma_i \cdot x_i)^2 \quad (\text{III. 37})$$

Ces expressions sont décrites dans l'échelle molaire en convention dissymétrique. L'indice i désigne « ion » représentant indifféremment le cation ou l'anion ($x_M = x_X$ et $\gamma_M = \gamma_X$). L'indice w réfère au solvant, dans notre cas l'eau.

Les expressions des produits de solubilité sont définies par la relation générale suivante :

$$\ln(Ks(T)) = \frac{A}{T} + B \quad (\text{III. 38})$$

Les valeurs des coefficients sont réunies dans le Tableau III. 6 :

pKs(T)	A	B
$\text{KAc} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3649,7	-21,39
KAc	3684,6	-21,998

Tableau III. 6 Valeurs des coefficients des expressions des produits de solubilité de l'acétate de potassium hémihydrate et anhydre.

L'expression du produit de solubilité est établie dans l'échelle molaire, en convention dissymétrique. La restitution des solubilités est représentée sur la Figure III. 13. Les déviations relatives sont de l'ordre de 0,5% pour la restitution de la solubilité de l'hémihydrate et de l'ordre de 0,2% pour l'espèce anhydre. Le point de concourt des deux courbes calculées fournit la valeur calculée de la température du péritectique soit une valeur de 40°C. Les travaux de Bouaziz et Basset [1966] donnent une température de 41°C.

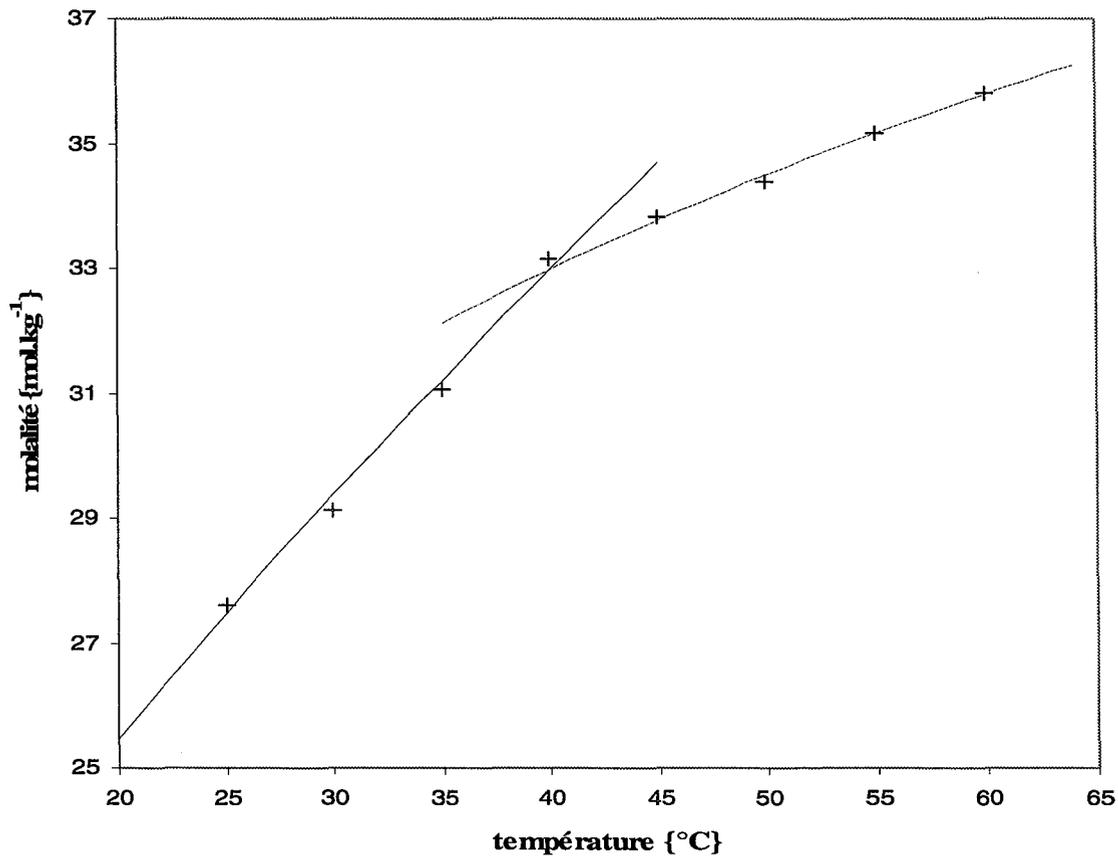


Figure III. 13 Restitution des valeurs de la solubilité par le modèle de NRTL-électrolyte. (+) nos points, (—) courbe calculée pour l'hémihydrate et (- -) pour l'espèce anhydre.

IV Conclusion

La méthodologie d'ajustement des paramètres du modèle de Pitzer pour la représentation des données d'équilibre liquide/solide, liquide/vapeur et des enthalpies de dissolution ainsi que la restitution des volumes molaires apparents, s'avère être satisfaisante. La flexibilité du modèle de Pitzer permet une représentation des enthalpies de dissolution sur un domaine de molalité très important. La méthode d'ajustement est basée sur la détermination de la variation des paramètres avec la température sur les données d'enthalpie puis les expressions dérivées sont calées à 25°C sur des données de coefficients d'activité. Le tout permet la représentation de la saturation via la détermination des produits de solubilité. Dans le cas du modèle NRTL la non linéarité de ses paramètres rend cette démarche malaisée. Toutefois les expressions des paramètres et leurs évolutions sont établies sur les enthalpies de dissolution. On constate que le modèle NRTL a quelques difficultés à représenter à la fois les enthalpies de dissolution à forte et faible molalité : cela peut résulter de l'hypothèse que l'acétate de potassium est supposé fort sur tout le domaine de concentration, ou alors de la difficulté du modèle N.R.T.L. à représenter les interactions longues distances à forte dilution.

CHAPITRE QUATRE

EXTENSION AUX SOLUTIONS DE CARBOXYLATE DE POTASSIUM

EXTENSION AUX SOLUTIONS DE CARBOXYLATE DE POTASSIUM

Fort des résultats obtenus lors de l'étude des solutions aqueuses d'acétate de potassium, nous avons poursuivi notre étude dans la série homologue des carboxylates de potassium en solution aqueuse. Nous étudierons plus particulièrement les propriétés volumiques et la solubilité de ces solutions pour déterminer l'enveloppe de phase à nos températures de travail ainsi que la nature des hydrates formés (s'il y a lieu) en équilibre avec les solutions saturées.

I Étude de la solubilité des carboxylates de potassium

La mesure des équilibres liquide / solide est obtenue à l'aide du dispositif précédemment décrit (cf.Ch.2 *Mesure de la solubilité, mise au point d'un dispositif de mesure de la solubilité.*). Les annotations et abréviations utilisées par la suite réfèrent à ce chapitre. Notre méthode a été appliquée à l'étude des valeurs de saturation des solutions aqueuses de carboxylates de potassium sur une plage de température allant de 25°C jusqu'à 60°C. L'élaboration des solutions saturées n'a requis aucune précaution particulière ; le solvant est préalablement désionisé et décarbonaté. L'équilibre liquide / solide est obtenu après 24 heures d'agitation ; la saturation est constatée s'il y a présence d'un excès de sel (hydraté ou non). Les carboxylates de potassium ont été synthétisés au laboratoire : l'élaboration et les étapes de purification sont décrites dans l'annexe C. L'analyse de la pureté des produits a été conduite sous D.C.S. (DSC2029 de TA Instruments). Les résultats ont été comparés aux travaux de Ferloni et al. [1975].

Les résultats obtenus par la méthode développée au laboratoire nous permettent d'établir l'enveloppe du diagramme de phase liquide / solide des solutions aqueuses de carboxylate de potassium. Le prélèvement de la phase solide en équilibre avec la solution nous permet de caractériser la nature des hydrates formés (ou le caractère anhydre). Les études portant sur les solubilités des carboxylates sont rares, généralement anciennes et inexistantes pour les solubilités à des températures différentes de 25°C. Nous avons de plus doublé les études de solubilité par une étude calorimétrique sur DSC afin de déterminer les températures des invariants.

I.1 Étude du formiate de potassium

I.1.1 Étude de la solubilité par analyse de la phase saturée

Le formiate de potassium est un sel extrêmement hygroscopique : sa manipulation altère considérablement son caractère anhydre. On constate que le sel forme des hydrates particulièrement stables et que la déshydratation totale du sel n'est pas sans poser de lourdes difficultés (cette difficulté limite considérablement l'obtention de solution de molalité précise). Dans le cadre de notre étude sur la solubilité, la technique utilisée ne requière pas que le sel soit strictement anhydre, ce qui représente un avantage certain. Toutefois l'analyse gravimétrique nécessite que le sel récupéré lors de la dessiccation de la solution exactement saturée soit parfaitement anhydre : la dessiccation sous vide à 140°C est dans ce cas une obligation expérimentale. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV. 1 et représentés sur la Figure IV. 1.

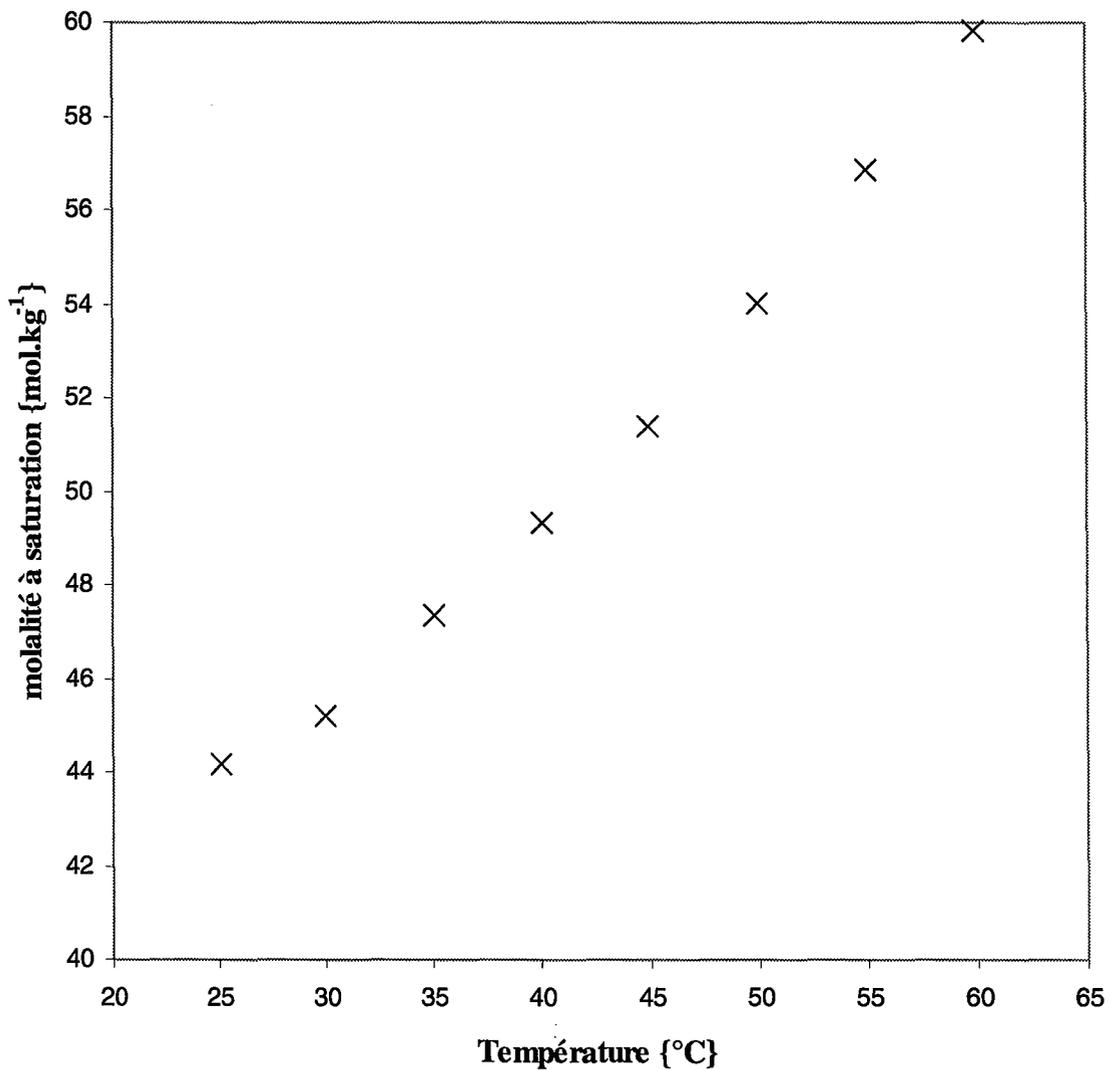


Figure IV. 1 Représentation de la molalité des solutions saturées en formiate de potassium (x) en fonction de la température.

température [°C]	m_{vide}	m_{atm}	m_{sol}	m_{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité
25,1	68,6701	68,7431	77,1288	75,2776	6,6075	8,3857	1,7782	44,17
30	68,9288	69,0002	80,8334	78,2972	9,3684	11,8332	2,4648	45,18
35,04	68,6692	68,742	74,4403	73,2242	4,555	5,6983	1,1433	47,36
40,03	68,1847	68,256	84,9647	81,6493	13,4646	16,7087	3,2441	49,34
44,95	68,9299	69,0019	80,063	77,9127	8,9828	11,0611	2,0783	51,38
50,03	68,1755	68,2461	78,5849	76,649	8,4735	10,3388	1,8653	54,00
55	68,6729	68,7452	77,2276	75,6884	7,0155	8,4824	1,4669	56,85
59,93	68,927	68,9988	80,6956	78,6849	9,7579	11,6968	1,9389	59,83

Tableau IV. 1 Valeurs de la molalité des solutions aqueuses saturées de formiate de potassium en fonction de la température.

I.2 Étude du propionate et du butyrate de potassium

I.2.1 Étude de la solubilité par analyse de la phase saturée

Le propionate et le butyrate de potassium présentent de nombreuses propriétés proches : par exemple la température de fusion $T_{KPr}^{fus} = 638K$ {Franzolini et Westrum [1984], Ferloni et al. [1975]} et $T_{KBu}^{fus} = 626K$ {Franzolini et al. [1987], Ferloni et Franzolini [1975] et Ferloni et al. [1975]}. On peut donc s'attendre à ce que les solubilités des solutions aqueuses de propionate et de butyrate de potassium soient proches l'une de l'autre. Ces deux sels ne présentent pas une forte hygroscopicité, mais ont une légère tendance à s'hydrater à l'air. Les résultats sont présentés dans les tableaux IV.2, 3 et représentés sur les Figure IV. 3 et Figure IV. 5.

température {°c}	m_{vide}	m_{atm}	m_{sol}	m_{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité
25,05	68,1719	68,2444	79,0143	75,317	7,1451	10,7699	3,6248	17,57
29,96	68,1744	68,2473	79,85	75,9141	7,7397	11,6027	3,863	17,86
35,01	68,1841	68,2546	81,3634	76,9953	8,8112	13,1088	4,2976	18,28
40,03	68,168	68,2421	74,172	72,1774	4,0094	5,9299	1,9205	18,61
45,01	68,171	68,2424	76,1301	73,5496	5,3786	7,8877	2,5091	19,11
50,01	68,1718	68,2431	80,2645	76,4239	8,2521	12,0214	3,7693	19,52
55,03	68,1689	68,2423	78,6149	75,3856	7,2167	10,3726	3,1559	20,39
60	68,1692	68,2419	79,2452	75,8778	7,7086	11,0033	3,2947	20,86

Tableau IV. 2 Valeurs de la molalité des solutions aqueuses saturées de propionate de potassium en fonction de la température.

température {°c}	m_{vide}	m_{atm}	m_{sol}	m_{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité
24,96	68,9303	69,0029	77,213	74,567	5,6367	8,2101	2,5734	17,36
29,99	68,9397	69,01	77,8831	75,0607	6,121	8,8731	2,7521	17,62
34,97	68,9484	69,0215	78,885	75,7841	6,8357	9,8635	3,0278	17,89
40	68,9281	69,0021	77,7542	75,0385	6,1104	8,7521	2,6417	18,33
45,03	68,9279	68,9983	76,8807	74,4593	5,5314	7,8824	2,351	18,64
49,97	68,9415	69,0129	75,6496	73,6225	4,681	6,6367	1,9557	18,97
55,02	68,9469	69,0199	79,5351	76,4107	7,4638	10,5152	3,0514	19,38
60	68,9407	69,0131	80,9642	77,4796	8,5389	11,9511	3,4122	19,83

Tableau IV. 3 Valeurs de la molalité des solutions aqueuses saturées de butyrate de potassium en fonction de la température.

I.2.2 Étude calorimétrique

Nous avons doublé notre étude de la solubilité par une analyse calorimétrique à balayage sur notre domaine de travail : cette prospection nous permet d'une part de déterminer l'existence sur notre domaine de température de paliers eutectiques ou péritectiques ; et d'une autre part, de retrouver les valeurs de la solubilité. L'appareil, un μ DSC III de Setaram est détaillé dans l'annexe D.

L'élaboration des échantillons et de la cellule de référence nécessite une préparation rigoureuse : en effet la moindre trace d'eau dans la référence provoque des interférences sur les diagrammes ; des traces d'eau dans l'échantillon initial de sel altère la connaissance de la composition des « solutions » étudiées. Pour éviter tous désagréments, après l'introduction de la quantité de sel désirée dans la cellule de référence et d'échantillon, celles-ci subissent une dessiccation poussée (sous vide et à 150°C pendant au moins deux à trois heures). L'eau est préalablement désionisée et décarbonatée. Des mélanges de compositions connues sont préparés par pesée. Les mélanges sont portés à la température de 110°C pour assurer une solubilisation complète du sel : les échantillons sont ensuite ramenés à la température de -10°C avec un vitesse de balayage de 1°C.min⁻¹. L'ensemble est maintenu à la température de -10°C pendant 20 minutes pour stabiliser le signal. Le système est soumis à un chauffage (vitesse de balayage de 0,5°C.min⁻¹) jusqu'à la température de 90°C. Les cellules sont placées dans l'enceinte avec balayage d'argon pour éviter toute condensation. Les études calorimétriques sont réalisées sur le même domaine de composition que l'analyse de la phase liquide saturée.

Cas du propionate de potassium

Notre domaine d'étude est limité aux solutions de compositions comprises entre 17 et 22 mol.kg⁻¹ : à cette zone de composition correspond une plage de température de 10°C à 90°C. De l'étude des diagrammes obtenus, il est possible de distinguer deux ensembles : un premier groupe (entre 17 et 20,66 mol.kg⁻¹) réunit les courbes ne présentant qu'une fin de solubilisation (Figure IV. 2 a) : les températures de fin de solubilisation ont été rapportées sur la Figure IV. 3. Au delà de 20,66 mol.kg⁻¹ (Figure IV. 2 b, c et d), on constate la présence d'un pic (b) avant la fin de solubilisation : la position de ce pic ne varie pas avec la composition, on attribue donc cet effet à la présence d'un péritectique intervenant à la température de 60°C. On aperçoit aussi la présence singulière d'un autre pic (d) sortant à une

température de 78°C. Il s'agit en fait de la transition solide/solide déjà observée dans l'étude des corps purs (annexe C) : ce fait nous laisse penser qu'avant de fondre, l'espèce en équilibre à ce moment est la forme anhydre du propionate de potassium.

Cette étude nous permet d'estimer que le solide en équilibre entre 20°C (limite de notre étude) et 60°C (présence du péritectique) est une forme hydratée du propionate de potassium.

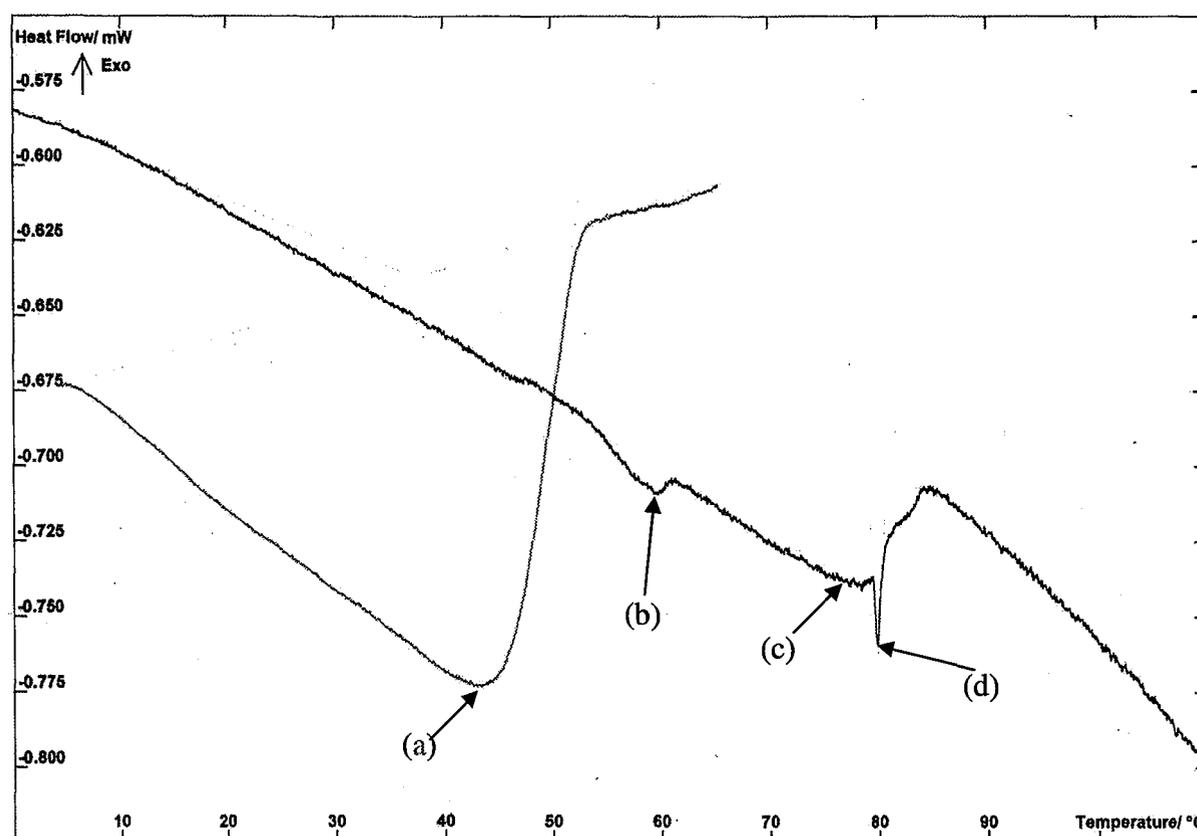


Figure IV. 2 Courbes de DSC : (—) 19 mol.kg⁻¹ : sommet (a) à 45°C,
(- -) 22 mol.kg⁻¹ : pic(b) à 60°C, sommet(c) à 78°C et pic(d) à 80°C

Une analyse sommaire du solide a pu être effectuée par prélèvement du solide à température ambiante. Après séchage puis dessiccation complète au four, l'espèce en équilibre semble être le $KPr \cdot \frac{2}{3}H_2O$. La méthode de Tammann aurait permis de déterminer la stœchiométrie de l'hydrate sans ambiguïté, malheureusement nous n'avons pas pu la mettre en œuvre car elle nécessite un nombre important de point de part et d'autre de la transition.

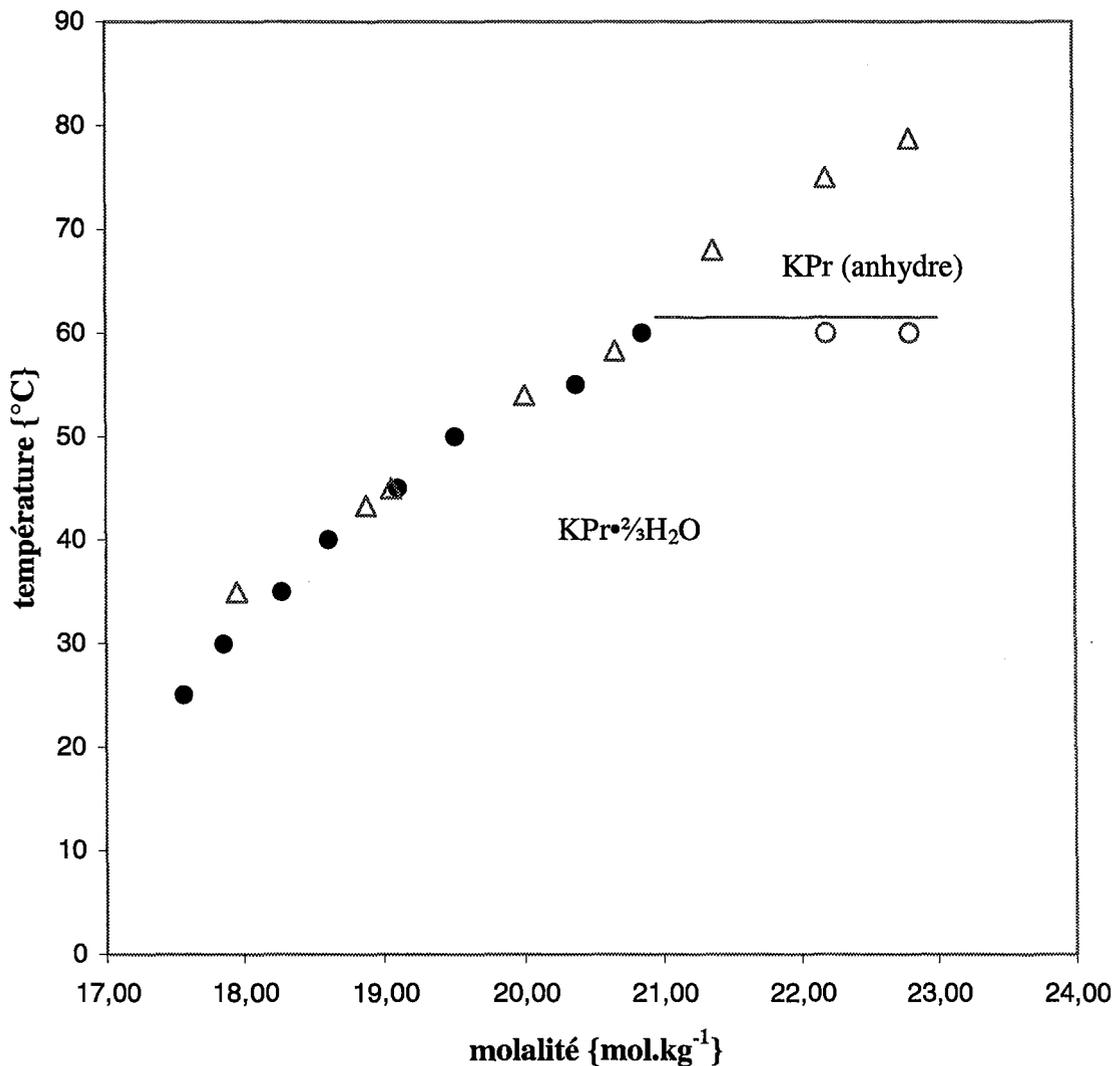


Figure IV. 3 Représentation de la molalité des solutions saturées en propionate de potassium (●) obtenue par analyse de la phase saturée ; (Δ) et (O) obtenue par DSC.

Cas du butyrate de potassium

Notre domaine d'étude est limité aux solutions de compositions comprises entre 16 et 21 mol.kg⁻¹ : à cette zone de composition correspond une plage de température de 10°C à 90°C. Sur cette plage de composition, on constate la présence d'un pic (a) avant la fin de solubilisation (b) (Figure IV. 4). La température de ce phénomène thermique étant constante sur toutes les compositions étudiées ; ceci suppose qu'on doit être en présence d'un péritectique ($t_{moy} = 21^{\circ}C$). De la même façon que précédemment, le solide en équilibre avec la solution saturée a été déterminée par prélèvement et sommairement analysée : il s'agit d'un

hémihydrate $\text{KBU} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Les points obtenus par analyse calorimétrique sont indiqués sur la Figure IV. 5.

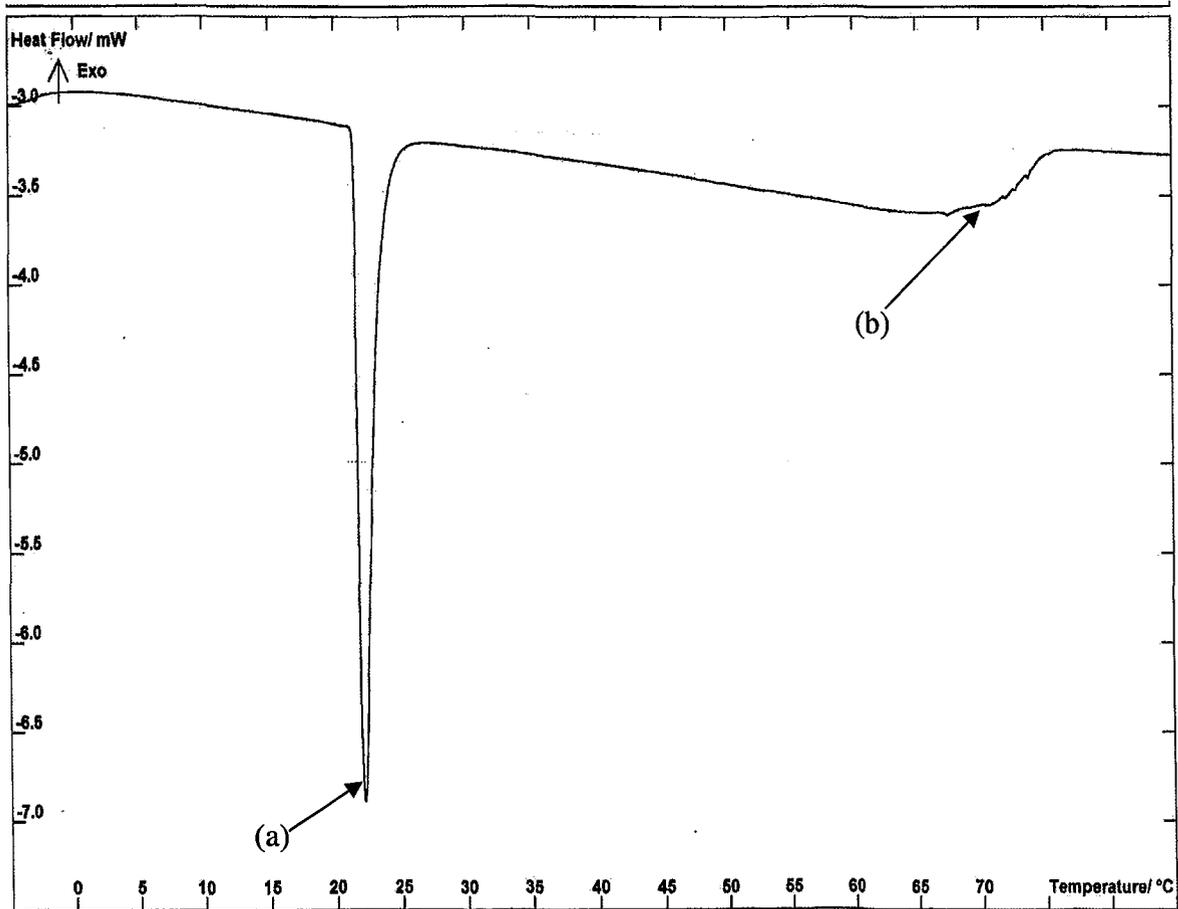


Figure IV. 4 Courbes de DSC : (—) 20,3 mol.kg⁻¹ : pic (a) à 20°C, sommet (b) à 67,5°C

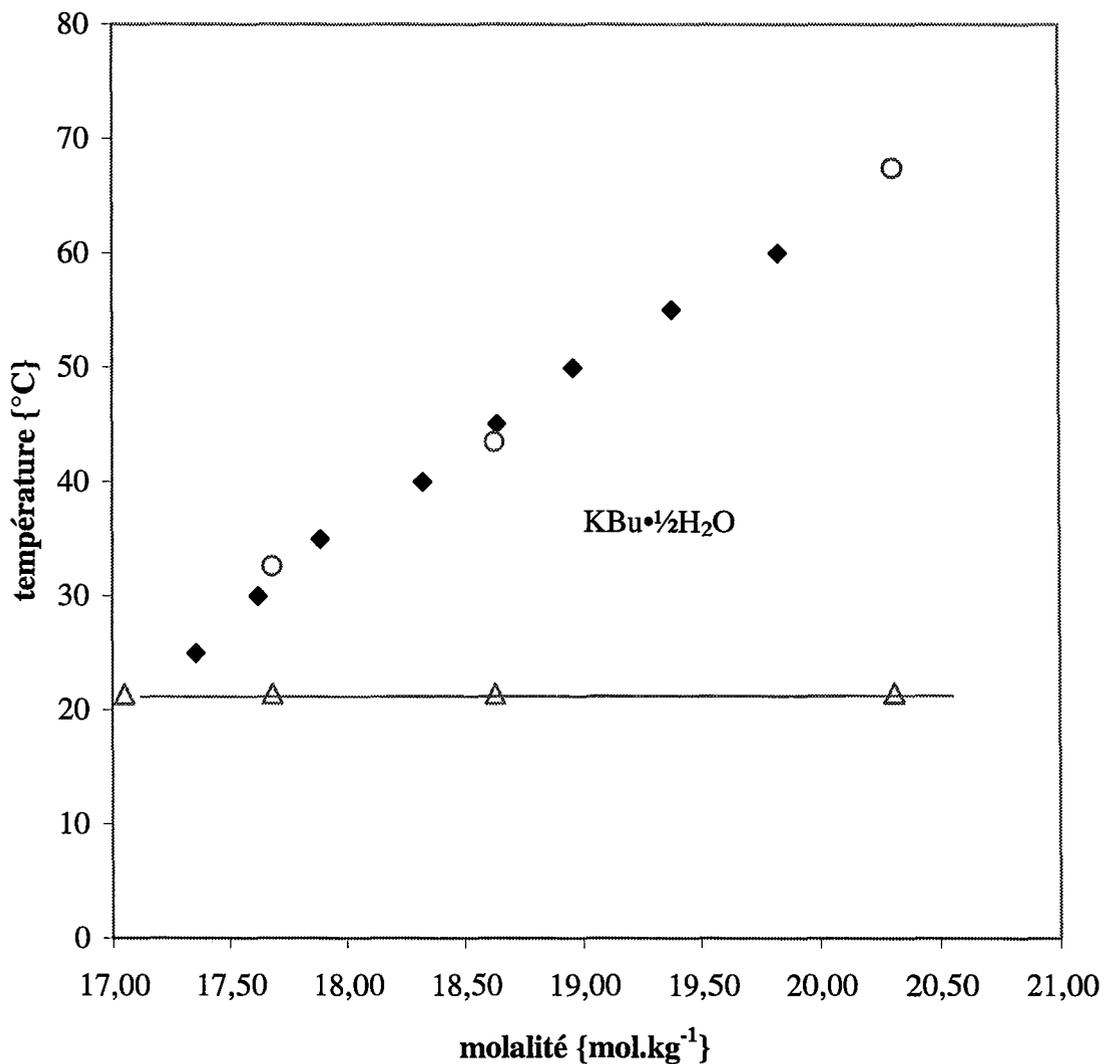


Figure IV. 5 Représentation de la molalité des solutions saturées en butyrate de potassium (♦) obtenue par analyse de la phase saturée ; (Δ) et (O) obtenue par DSC

I.3 Étude du valériate et du capronate de potassium

I.3.1 Étude de la solubilité par analyse de la phase saturée

Les solutions très concentrées en valériate et en capronate de potassium laissées à l'air ont tendance à s'assécher. Dans le cas du capronate, la phase en équilibre avec la solution saturée, sur tout le domaine de température, se présente sous forme de « gel » dit physique (dont les

jonctions ne résultent pas d'une réaction chimique, mais de formation de domaines organisés de petites tailles et sont thermodynamiquement réversibles). On observe un comportement identique pour le valériate mais seulement sur une partie du domaine de température (de 20°C à 40°C). Au delà de 40°C, la phase solide en équilibre avec la solution saturée présente l'aspect de cristaux apparemment hydratés. Les résultats sont présentés dans les tableaux IV.4, 5 et représentés sur la Figure IV. 8 et la Figure IV. 9.

température {°c}	m _{vide}	m _{atm}	m _{sol}	m _{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité
25,2	68,1778	68,2506	74,0469	71,345	3,1672	5,7963	2,6291	8,59
29,97	68,6661	68,7404	75,2935	72,398	3,7319	6,5531	2,8212	9,43
35,06	68,9297	69,0028	71,0175	70,1144	1,1847	2,0147	0,83	10,18
39,94	68,1752	68,2482	72,928	70,9695	2,7943	4,6798	1,8855	10,57
45	68,6652	68,7386	74,8468	72,6906	4,0254	6,1082	2,0828	13,78
50	68,9287	69,0008	75,2798	73,1064	4,1777	6,279	2,1013	14,18
55,03	68,1758	68,2475	73,1078	71,4351	3,2593	4,8603	1,601	14,52
59,93	68,6666	68,7395	73,7716	72,0935	3,4269	5,0321	1,6052	15,23

Tableau IV. 4 Valeurs de la molalité des solutions aqueuses saturées de valériate de potassium en fonction de la température.

température {°c}	m _{vide}	m _{atm}	m _{sol}	m _{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité
24,96	68,6672	68,7409	78,043	73,2891	4,6219	9,3021	4,6802	6,40
30	68,663	68,737	72,4402	70,5072	1,8442	3,7032	1,859	6,43
34,84	68,6694	68,742	72,8961	70,7621	2,0927	4,1541	2,0614	6,58
39,9	68,6641	68,7391	75,354	72,0012	3,3371	6,6149	3,2778	6,60
44,98	68,6835	68,7563	72,42	70,5478	1,8643	3,6637	1,7994	6,72
50	68,6671	68,7404	74,6201	71,6852	3,0181	5,8797	2,8616	6,84
54,98	68,6893	68,7628	75,4159	72,135	3,4457	6,6531	3,2074	6,96
60	68,6628	68,7366	72,3354	70,5412	1,8784	3,5988	1,7204	7,08

Tableau IV. 5 Valeurs de la molalité des solutions aqueuses saturées de capronate de potassium en fonction de la température.

I.3.2 Étude calorimétrique

Cas du valériate de potassium

L'étude du valériate de potassium (KVa) montre que sur une partie du diagramme, on a formation d'un gel physique, puis pour une température supérieure à 40°C, la phase en équilibre est une forme cristallisée du KVa.

Pour analyser pleinement le domaine de solubilité, nous allons effectuer des cycles de chauffe/refroidissement : on constate que les courbes en chauffe et en refroidissement ne comportent pas les mêmes pics : Le refroidissement permet de séparer les pics, alors qu'en chauffe ceux-ci s'étalent et se superposent.

Les études des molalités supérieures à 14 mol.kg^{-1} font clairement apparaître deux pics : le pic (d) correspond à la solubilisation et le pic (c) persistant à 42°C pour l'ensemble des compositions supérieures à 14 mol.kg^{-1} indique une transition eutectique. Dans le cas des molalités inférieures à 14 mol.kg^{-1} on observe la persistance du pic à 42°C (a) suivi d'un second pic (b). on explique ce phénomène par l'existence d'une solution solide à fusion congruente correspondant au gel physique précédemment observé. Le fuseau d'équilibre gel-solution est particulièrement fin, et il nous est difficile de le mettre en évidence (Figure IV. 7). L'ensemble des résultats, nous conduit à supposer que le diagramme de phase $\text{KV}_a/\text{H}_2\text{O}$ a l'allure indiquée sur la Figure IV. 8.

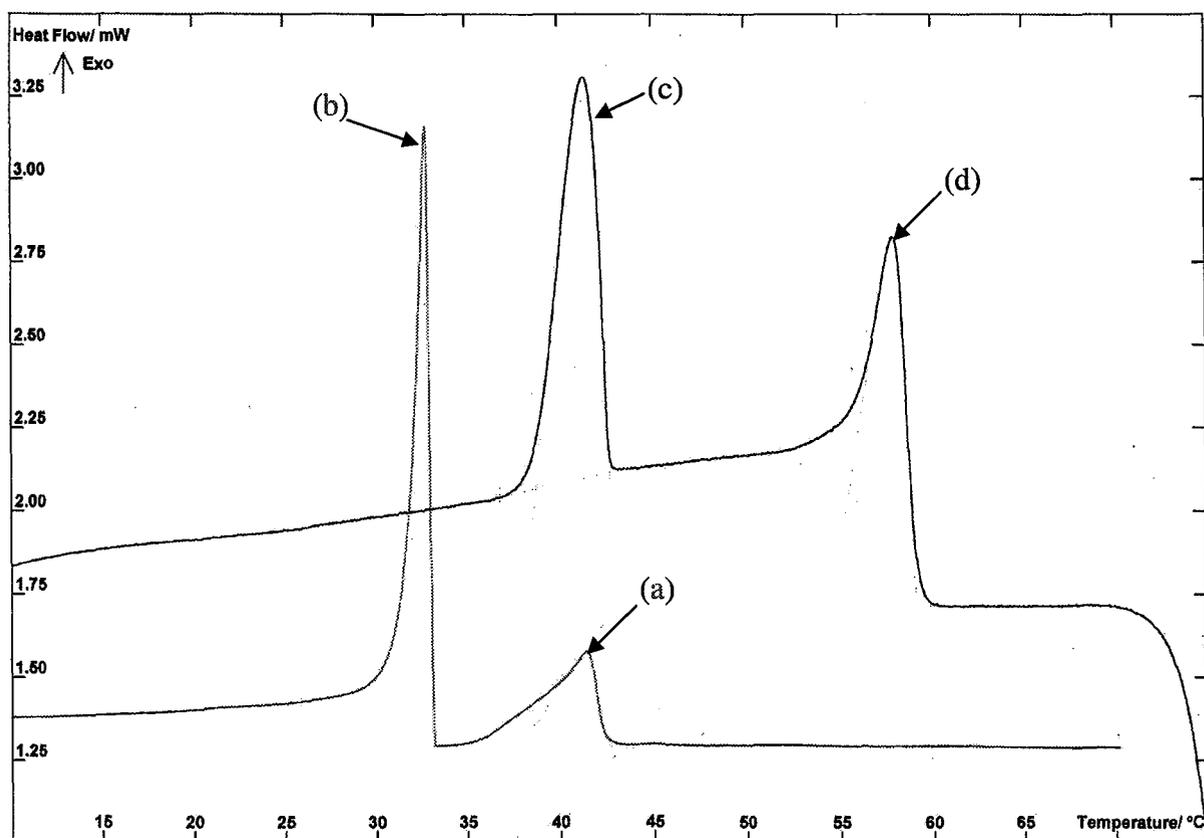


Figure IV. 6 Courbes de DSC : (—) $13,43 \text{ mol.kg}^{-1}$: sommet (a) à 42°C , pic (b) à 33°C
 (---) 22 mol.kg^{-1} : pic(c) à 60°C et sommet (d) à 78°C

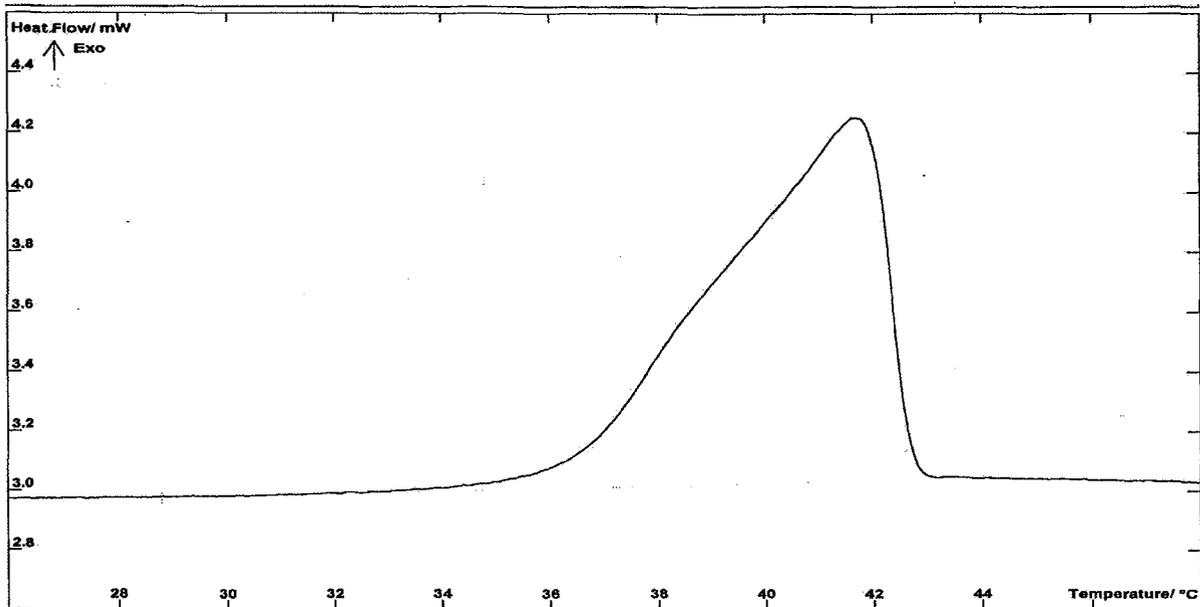


Figure IV. 7 Courbes de DSC : 10,38 mol.kg⁻¹. Pics confondus du faisceau liquide/solution solide.

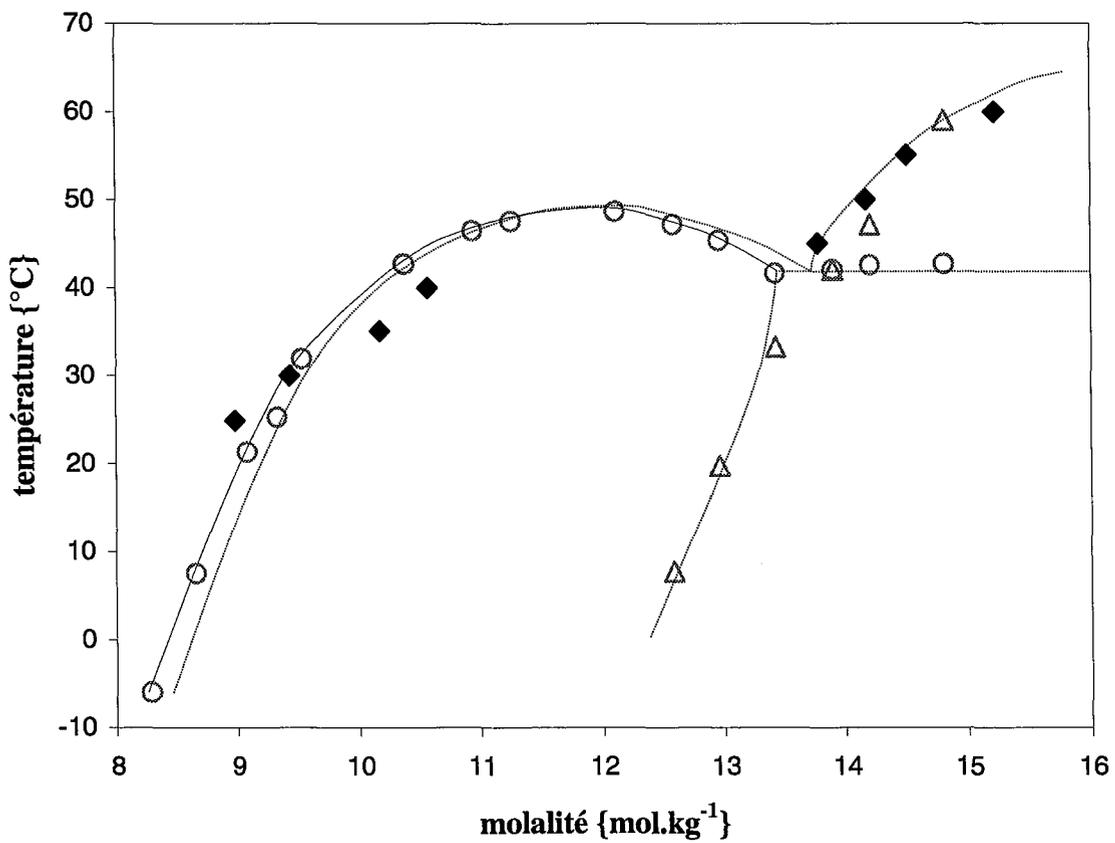


Figure IV. 8 Représentation de la molalité des solutions saturées en valériate de potassium (◆) obtenue par analyse de la phase saturée ; (Δ) et (O) obtenue par DSC

L'écart observé entre les points obtenus par la méthode statique et ceux par DSC peut s'expliquer par le phénomène de surfusion qui déplace nécessairement la température d'équilibre.

Cas du capronate de potassium

Sur l'ensemble du domaine d'étude, l'espèce en équilibre avec la solution saturée se présente sous une forme identique au valériate de potassium, un gel physique. Les points expérimentaux relevés décrivent l'équilibre solution solide – liquide saturée. Cet aspect est confirmé par notre étude en μ DSC. Les courbes obtenues étant similaire à celles du valériate, seul figure le diagramme de phase eau-capronate de potassium (Figure IV. 9). Les points de DSC ont été obtenus par chauffage, évitant tout effet de surfusion lors des refroidissements : les courbes grisées, bien que placée qualitativement pour permettre la lecture du diagramme, reflètent l'aspect global du diagramme. Dans le cas de ce composé, on obtient une bonne concordance entre les points obtenus en DSC et ceux obtenus par la méthode statique.

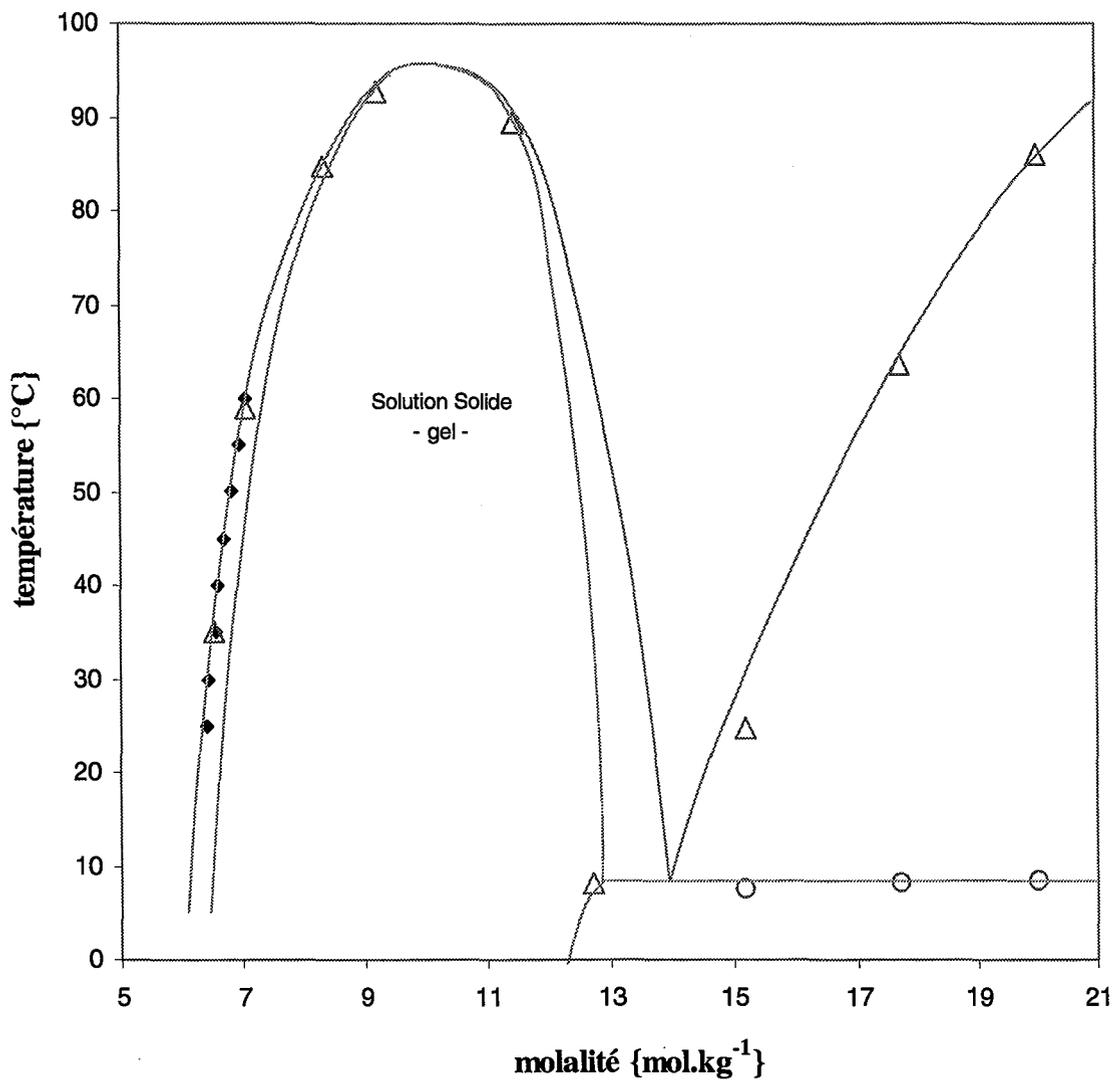


Figure IV. 9 Représentation de la molalité des solutions saturées en capronate de potassium (◆) obtenue par analyse de la phase saturée ; (Δ) et (○) obtenue par DSC

II Étude des propriétés volumiques

A partir du formalisme défini précédemment (cf. Ch. 1 II.7 Propriété volumique des solutions d'électrolytes) nous allons représenter les propriétés volumiques des solutions aqueuses de carboxylates.

II.1 Représentation des propriétés volumiques par le modèle de Pitzer

La méthode d'obtention des paramètres du modèle de Pitzer est identique que celle employée pour les volumes apparents de l'acétate de potassium. Dans un premier temps, le volume molaire à dilution infinie est estimé par extrapolation de la courbe des volumes apparents à la dilution infinie. Puis les paramètres du modèle sont estimés isotherme par isotherme, afin d'en exprimer la variation avec la température, enfin les coefficients de ces expressions sont ajustés en utilisant les valeurs précédentes comme contraintes d'initialisation.

II.1.1 L'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses de propionate de potassium

Les valeurs des coefficients des polynômes sont données dans le Tableau IV. 6. Les déviations relatives observées sur la restitution des volumes molaires apparents de propionate de potassium en solution aqueuse (Figure IV. 10) sont inférieures au pourcent (0,1%).

$P(T) = a \cdot ((T - T_0)/T_0) + b$	a	b
$\bar{V}_{KPr}^{\infty}(T) \{ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \}$	21,810	61,506
$\beta_V^0(T) \cdot 10^5$	-14,142	10,709
$\beta_V^1(T) \cdot 10^3$	-2,548	0,672
$C_{KAc}^V(T) \cdot 10^6$		-3,744

Tableau IV. 6 Valeurs des coefficients des polynômes des paramètres du modèle de Pitzer pour la représentation des volumes molaires.

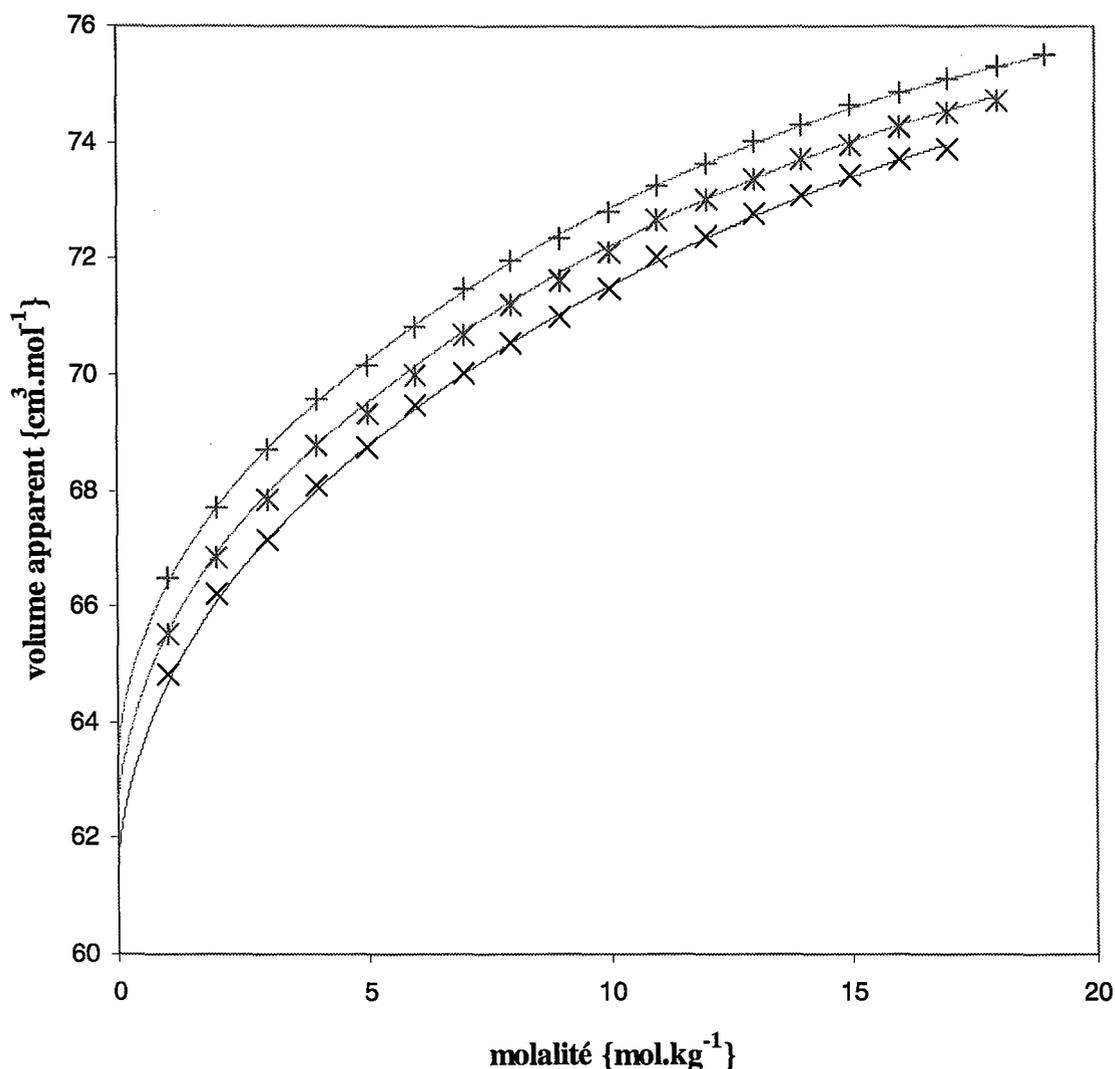


Figure IV. 10 Représentation des volumes molaires apparents des propionates de potassium dans l'eau à 25°C (x), à 37°C (+), à 50°C (*) et calculés (—).

II.1.2 L'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses de butyrate de potassium

De la même façon on détermine les paramètres du modèle de Pitzer pour décrire les propriétés volumiques des solutions aqueuses de butyrate de potassium. Les valeurs des coefficients des polynômes sont données dans le Tableau IV. 7. Les déviations relatives observées sur la restitution des volumes molaires apparents de butyrate de potassium en solution aqueuse (Figure IV. 11) sont inférieures au pourcent (0,1%).

$P(T) = a \cdot ((T - T_0)/T_0) + b$	a	b
$\bar{V}_{KBu}^\infty(T) \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	32,327	74,967
$\beta_V^0(T) \cdot 10^5$	-18,702	15,934
$\beta_V^1(T) \cdot 10^3$	-3,855	1,137
$C_{KAc}^V(T) \cdot 10^6$		-7,209

Tableau IV. 7 Valeurs des coefficients des polynômes des paramètres du modèle de Pitzer pour la représentation des volumes molaires.

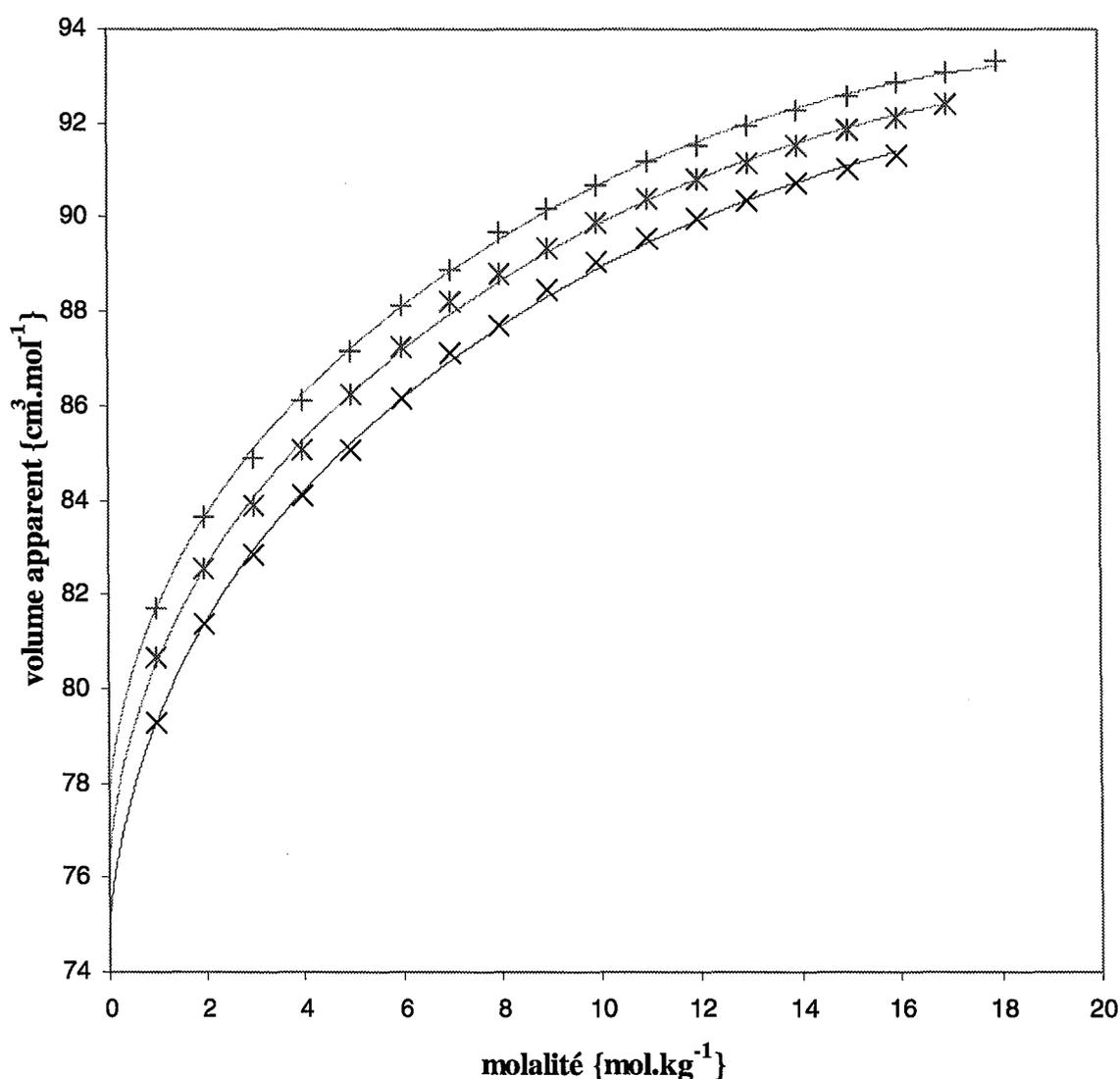


Figure IV. 11 Représentation des volumes molaires apparents des butyrates de potassium dans l'eau à 25°C (x), à 37°C (+), à 50°C (*) et calculés (—).

II.1.3 L'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses de valériate de potassium

Contrairement aux carboxylates précédents, dont l'étude des volumes apparents a été réalisée sur tout le domaine de molalité pour chaque température, les solutions de valériate de potassium dont la molalité est supérieure à la valeur de la saturation à 25°C, ne reste pas sursaturées, mais retournent à l'équilibre dès la moindre perturbation (comme une aspiration). Ce fait limite notre détermination des volumes apparents à une valeur maximale de 11 mol.kg⁻¹, au delà de laquelle, la sursaturation ne se conserve plus. On détermine de façon similaire les paramètres du modèle de Pitzer pour décrire les propriétés volumiques des solutions aqueuses de valériate de potassium. Les valeurs des coefficients des polynômes sont données dans le Tableau IV. 8. Les déviations relatives observées sur la restitution des volumes molaires apparents de valériate de potassium en solution aqueuse (Figure IV. 12) sont de l'ordre de 0,1%.

$P(T) = a \cdot ((T - T_0)/T_0) + b$	a	b
$\bar{V}_{KVa}^{\infty}(T) \{ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \}$	44,512	89,732
$\beta_V^0(T) \cdot 10^5$	-41,005	19,869
$\beta_V^1(T) \cdot 10^3$	-5,008	1,502
$C_{KAc}^V(T) \cdot 10^6$		-11,880

Tableau IV. 8 Valeurs des coefficients des polynômes des paramètres du modèle de Pitzer pour la représentation des volumes molaires.

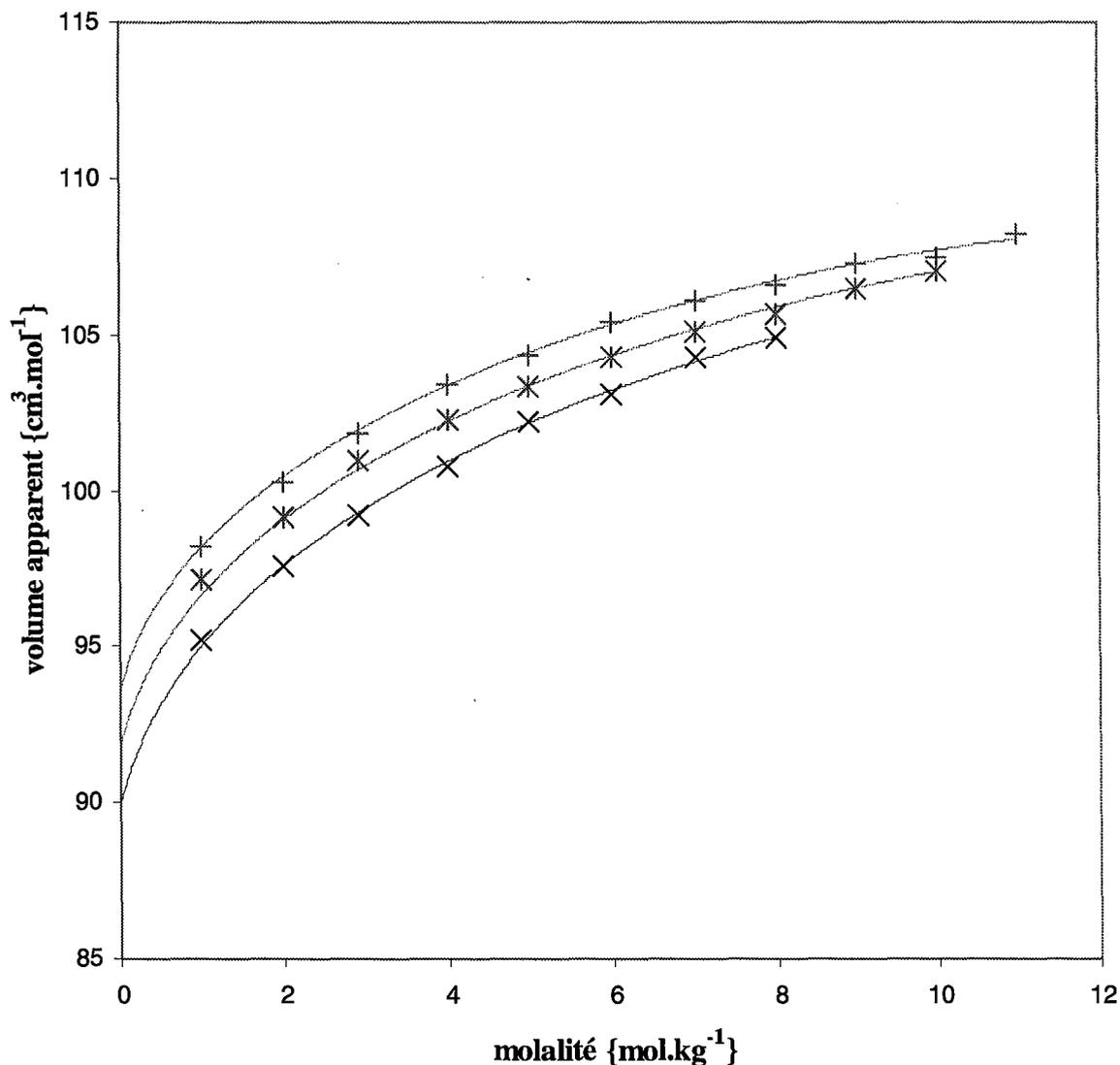


Figure IV. 12 Représentation des volumes molaires apparents du valériate de potassium dans l'eau à 25°C (x), à 37°C (*), à 50°C (+) et calculés (—).

II.1.4 L'étude des propriétés volumiques des solutions aqueuses de capronate de potassium

On établit de la même façon les paramètres du modèle de Pitzer pour décrire les propriétés volumiques des solutions aqueuses de capronate de potassium. Les valeurs des coefficients des polynômes sont données dans le Tableau IV. 9. Les déviations relatives observées sur la restitution des volumes molaires apparents de capronate de potassium en solution aqueuse (Tableau IV. 9) sont de l'ordre de 0,2%.

$P(T) = a \cdot ((T - T_0)/T_0) + b$	a	b
$\bar{V}_{KCa}^\infty(T) \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	58,384	105,820
$\beta_V^0(T) \cdot 10^5$	-81,640	23,622
$\beta_V^1(T) \cdot 10^3$	-5,603	1,952
$C_{KAc}^V(T) \cdot 10^6$		-17,763

Tableau IV. 9 Valeurs des coefficients des polynômes des paramètres du modèle de Pitzer pour la représentation des volumes molaires.

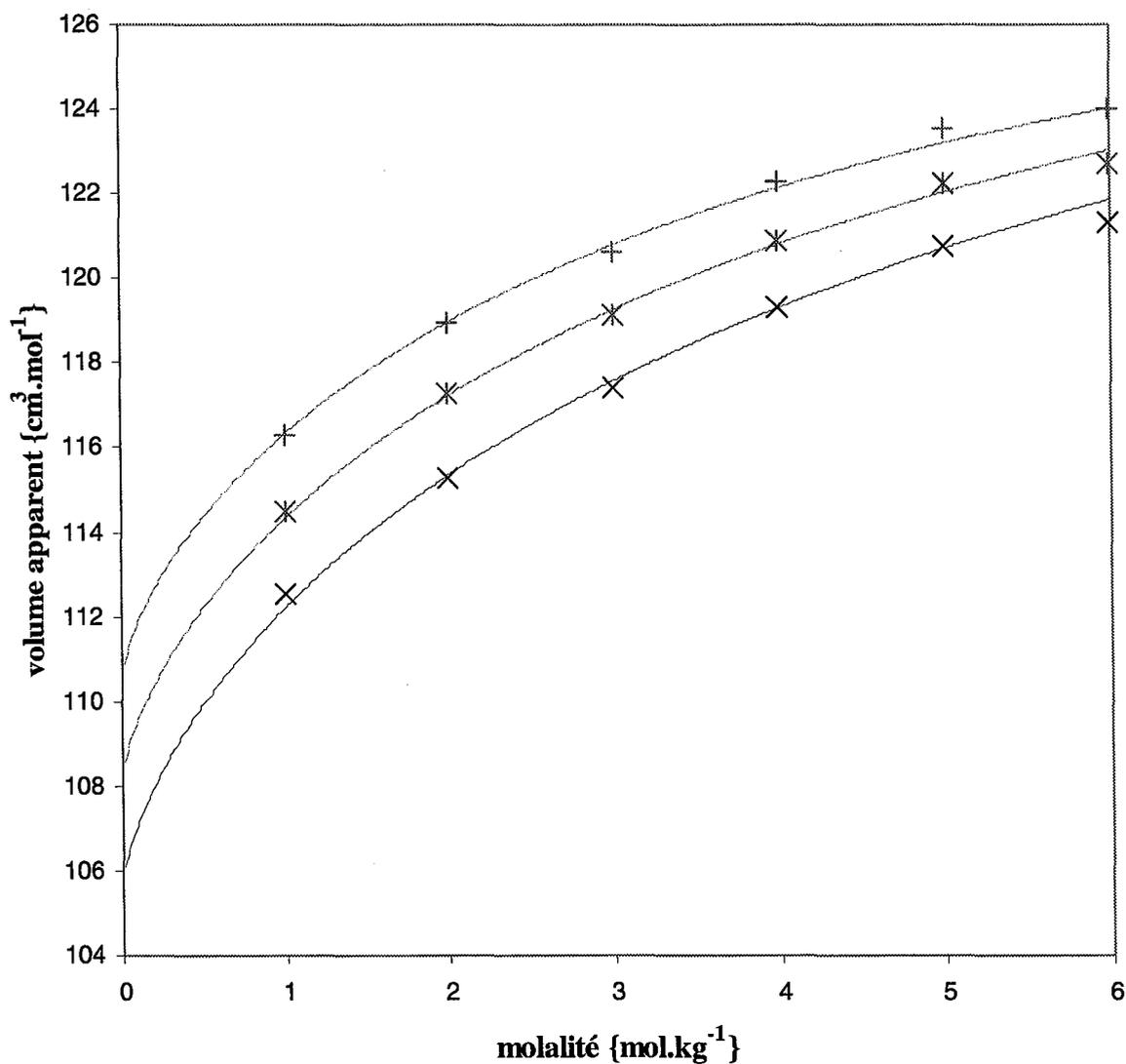


Figure IV. 13 Représentation des volumes molaires apparents du capronate de potassium dans l'eau à 25°C (x), à 37°C (*), à 50°C (+) et calculés (—).

II.2 Corrélation des paramètres

Disposant d'un ensemble de paramètres pour la représentation des volumes apparents des premiers carboxylates de potassium, il est possible de trouver des corrélations liant les paramètres à un incrément caractérisant les composés. Plutôt que de représenter les paramètres, nous avons cherché à corréler les coefficients a et b de leurs expressions. La masse molaire est utilisée comme valeur d'incrément.

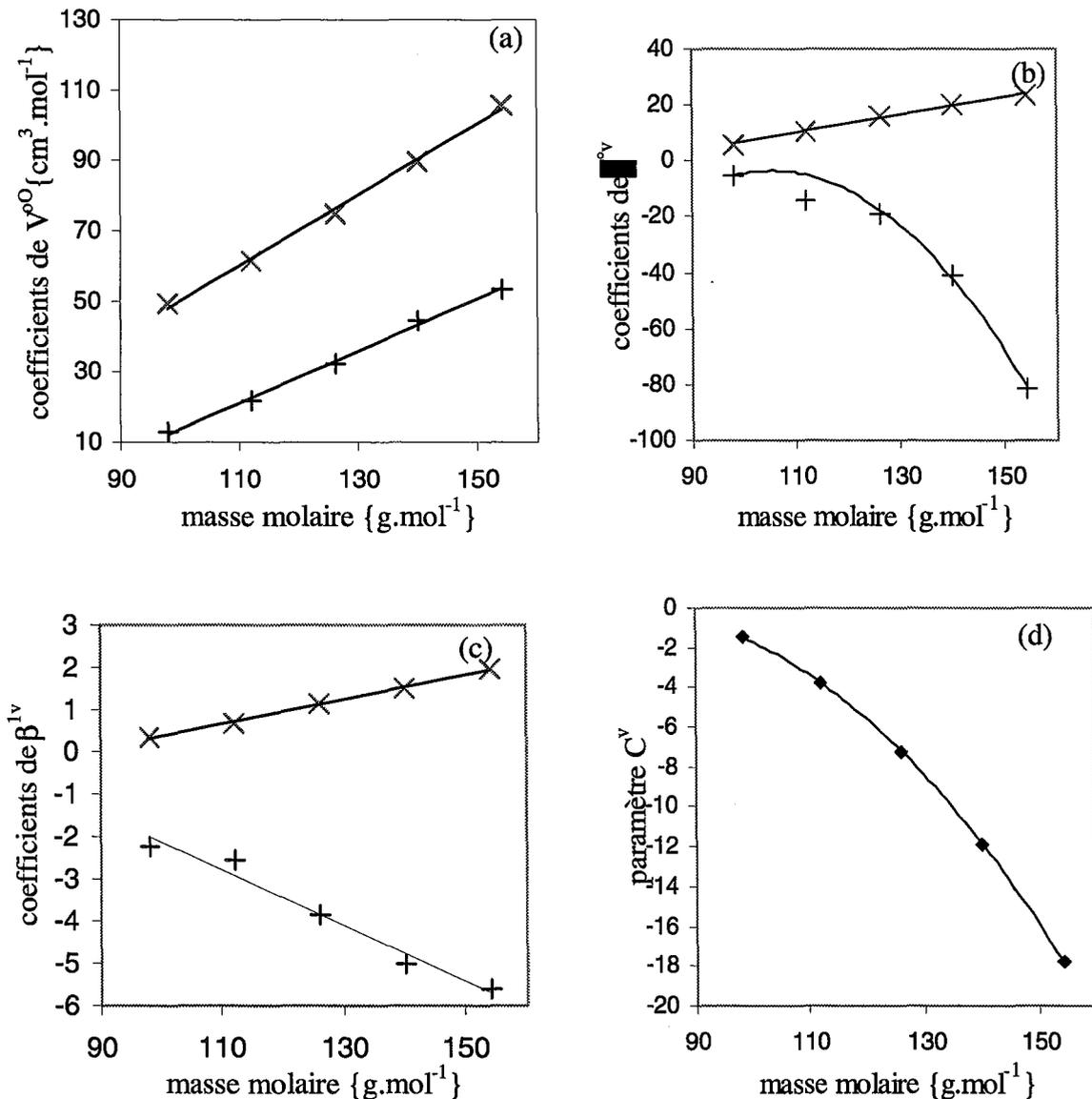


Figure IV. 14 Représentation des coefficients (+) a et (x) b des paramètres \overline{V}^∞ , β^v , β^{lv} et du paramètre (♦) C^v en fonction de la masse molaire. { $P(T) = a \cdot ((T - T_0)/T_0) + b$ }

D'après la figure IV.14 a, on peut constater que les valeurs de \overline{V}^∞ à T_0 sont corrélées linéairement à la masse molaire des différents carboxylates ; la même constatation peut être faite pour les paramètres de $\beta^{\circ v}$ et β^{lv} .

Ces figures indiquent de plus que les paramètres semblent corrélés : l'ensemble du jeu de paramètres d'un composé est interdépendant et le choix initial des valeurs d'initialisation pour l'ajustement est essentiel.

III Conclusion

Les données expérimentales recueillies dans ce chapitre sont entièrement nouvelles.

Nos mesures de solubilités par prélèvement de la phase saturée sont confirmées par la DSC : les résultats obtenus par la méthode statique sont comparables à ceux trouvés en calorimétrie. Ceci montre que le dispositif construit au laboratoire est parfaitement applicable à la mesure de la solubilité des composées très solubles aussi bien en solution aqueuse qu'en solution alcoolique ainsi qu'il sera montré dans le chapitre suivant. De plus, les courbes obtenues en calorimétrie nous éclairent sur le diagramme de phase et dans certains cas mettent en évidence l'existence de solutions solides présentes sous forme de gel physique.

L'étude volumétrique a permis de montrer qu'il était possible d'obtenir un ensemble cohérent de paramètres du modèle de Pitzer, qui sont corrélés de façon quasi-linéaire à la masse molaire des composés.

On constate également que les paramètres de $\beta^{\circ v}$ et β^{lv} sont interdépendants : la procédure d'ajustement qui repose sur l'estimation préalable du volume molaire à dilution infinie, permet d'éviter la dispersion des valeurs des paramètres.

Pour connaître de façon plus complète les propriétés thermodynamiques de ces systèmes il est essentiel de pouvoir accéder à l'expression de l'énergie de Gibbs d'excès. Ainsi une mesure des pressions de vapeur à $T_0 = 298,15K$ au dessus des solutions liquides eau-carboxylate permettrait de déterminer les valeurs des paramètres à T_0 et de la même façon qu'avec

l'acétate, des mesures isothermes d'enthalpie de dissolution conduiraient à la détermination de la variation des paramètres avec la température. Ensuite, la nature des solides en équilibre avec la solution pourraient être déterminée par des études calorimétriques ou radiocristallographie et les produits de solubilité s'obtiendraient facilement à partir de nos données de solubilité (comme dans le cas de KAc et $\text{KAc}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).

Ce protocole expérimental ambitieux n'a pas pu être réalisé dans le cadre de cette étude.

CHAPITRE CINQ

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES ÉLECTROLYTES EN SOLVANT MIXTE SYSTÈME EAU/ÉTHANOL/ACÉTATE DE POTASSIUM

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES
ÉLECTROLYTES EN SOLVANT MIXTE

SYSTÈME EAU – ÉTHANOL - ACÉTATE DE POTASSIUM

I Introduction

Les électrolytes en solvant mixte possèdent des propriétés singulières : en effet, les interactions moléculaires sont fortement modifiées par l'adjonction de sel. Cet effet de sel s'applique à l'ensemble des propriétés thermodynamiques et en particulier modifie les équilibres entre phases. L'ajout d'un électrolyte altère les volatilités relatives des constituants d'un solvant mixte {Oh et al. [1995], Oh [1997], Yang et al. [1998]}. Ainsi dans la distillation extractive {Furter [1977], Lynd et al. [1984]} l'effet de sel déplace l'azéotrope {Jacques et al. [1974], Tan et al. [1993]} et même le faire disparaître {Burns et al. [1979]}. Dans certains cas, l'effet de sel est si important qu'il génère une démixtion {Sada et al. [1972]}. Dans le cas de l'extraction et la purification des protéines, c'est la modification du coefficient de partage entre phases liquides par l'effet de sel qui est employé {Greve et al. [1990], Coen et al. [1995]}. L'ajout d'un co-solvant miscible à une solution aqueuse d'électrolyte en diminue la solubilité, principalement à cause de la diminution de la constante diélectrique du milieu. Ce phénomène est appliqué industriellement sous le nom de cristallisation extractive. Weingaertner et al. [1991] ont montré que, du point de vue énergétique, ce procédé pouvait constituer une réelle alternative à la cristallisation par évaporation. La cristallisation extractive peut également s'avérer avantageuse du point de vue de la sélectivité quand les ions sont nombreux en solution {Fernandez-Lozano [1996]}. Par ailleurs, en production pétrolière ou gazière, on ajoute parfois un co-solvant à la phase aqueuse saline afin d'inhiber la formation d'hydrates de gaz {Dholabhai et al. [1996]}.

Ces procédés, bien que très prometteurs, sont relativement peu appliqués industriellement car les propriétés des solutions ioniques en solvant mixte restent assez mal connues et difficiles à représenter. Parmi les phénomènes responsables de ces difficultés, on peut citer les associations ioniques et la solvation préférentielle. La constante diélectrique macroscopique du solvant étant inférieure à celle de l'eau, les associations ioniques sont renforcées et un

électrolyte fort dans l'eau peut être partiellement dissocié dans un solvant mixte donné. Dans un mélange de solvants, les ions (en particulier les cations) sont solvatés par l'espèce pour laquelle ils ont le plus d'affinité : c'est la solvatation préférentielle.

Ce chapitre apporte une contribution à la connaissance des propriétés thermodynamiques des solutions d'acétate de potassium en milieu {eau – éthanol} fortement concentrées. Ces propriétés sont ensuite représentées à l'aide de versions adaptées du modèle de Pitzer pour les solvants mixtes.

II Aspect expérimentaux {eau-éthanol-KAc}

Tout comme l'étude des propriétés des solutions aqueuses d'acétate de potassium, nous avons effectué des mesures d'enthalpie de dissolution à trois températures (25, 37 et 50°C) pour des compositions de solvant de 33, 66 et 100% en masse d'éthanol sur tout le domaine de solubilité de l'acétate. C'est pourquoi dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux valeurs de la saturation à ces différentes températures de travail : l'étude de la solubilité est alors réalisée sur le dispositif permettant le prélèvement et l'analyse de la phase liquide exactement saturée. Puis nous déterminons les valeurs d'enthalpies de dissolution à l'aide du calorimètre C80 à retournement.

II.1 Mesure de la solubilité

Les mesures de solubilité de l'acétate de potassium dans les mélanges eau/éthanol sont peu nombreuses, anciennes et surtout établies à 25°C {Seidell [1910]}. Les solvants {eau – éthanol} étant volatils, il est aisé de déterminer la composition par évaporation et nous allons donc pouvoir reprendre un protocole similaire à l'étude en milieux aqueux.

Notre méthode a été appliquée à l'étude des solutions d'acétate de potassium sur une plage de température allant de 25°C jusqu'à 60°C et pour des compositions massiques de 20, 40, 60, 80 et 100% d'éthanol.

II.1.1 Préparation des échantillons

L'élaboration des solutions saturées a requis une précaution particulière liée au caractère hygroscopique du sel ; en effet des traces d'eau modifie légèrement la composition du solvant. Il s'avère nécessaire d'effectuer une dessiccation préalable de l'acétate de potassium. L'eau est préalablement désionisée et décarbonatée. La pureté de l'éthanol utilisé dans cette étude (Fischer) est supérieure à 99,9%, et exempt de toute trace d'eau. Le titre massique de la solution éthanol-eau est vérifié par densimétrie. L'équilibre liquide / solide est obtenu après 24 heures d'agitation ; la présence d'un sel hydraté ou non indique la saturation. Une autre difficulté provient de l'évaporation préférentielle de l'éthanol au cours du temps : Pour prévenir toute modification de la composition du solvant mixte, la cellule de mesure est maintenue close pour toute une série de mesure et le volume offert à la phase gazeuse est maintenu le plus faible possible.

II.1.2 Résultats expérimentaux

La molalité à la saturation est obtenue par la même procédure que dans le cas de l'étude acétate eau. Les résultats obtenus entre 25 et 60°C et sont présentés dans les tableaux V.1 à 5.

température {°C}	m_{vide}	m_{atm}	m_{sol}	m_{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité {mol.kg ⁻¹ }
24,96	68,9373	69,0090	85,0031	80,3250	11,3877	15,9941	4,6064	25,19
30,01	68,6926	68,7653	97,5055	89,5085	20,8159	28,7402	7,9243	26,77
35,01	68,6966	68,7681	92,2809	86,0496	17,3530	23,5128	6,1598	28,71
40,00	68,1720	68,2425	89,6515	84,1373	15,9653	21,4090	5,4437	29,88
45,00	68,9490	69,0185	90,1378	84,7585	15,8095	21,1193	5,3098	30,34
50,00	68,6921	68,7644	97,5570	90,3930	21,7009	28,7926	7,0917	31,18
55,00	68,9276	69,0000	92,3390	86,5900	17,6624	23,3390	5,6766	31,70
59,99	68,1799	68,2519	97,3710	90,3402	22,1603	29,1191	6,9588	32,45

Tableau V. 1 Valeurs de la molalité à saturation des solutions mixtes à 20% massique en éthanol en fonction de la température

température {°C}	m _{vide}	m _{atm}	m _{sol}	m _{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité {mol.kg ⁻¹ }
25,08	68,1941	68,2648	78,4025	75,0470	6,8529	10,1377	3,2848	20,75
30,10	68,6774	68,7487	79,3711	76,0359	7,3585	10,6224	3,2639	22,24
35,03	68,9408	69,0133	77,8040	75,1289	6,1881	8,7907	2,6026	24,23
40,00	68,1861	68,2587	78,5042	75,4379	7,2518	10,2455	2,9937	24,68
45,02	68,6788	68,7514	73,1687	71,8238	3,1450	4,4173	1,2723	25,19
50,02	68,9931	69,0628	77,1885	74,7982	5,8051	8,1257	2,3206	25,49
55,02	68,1902	68,2616	77,0032	74,4821	6,2919	8,7416	2,4497	26,17
59,99	68,6895	68,7613	78,1813	75,4991	6,8096	9,4200	2,6104	26,58

Tableau V. 2 Valeurs de la molalité à saturation des solutions mixtes à 40% massique en éthanol en fonction de la température

température {°C}	m _{vide}	m _{atm}	m _{sol}	m _{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité {mol.kg ⁻¹ }
24,96	68,1893	68,2604	79,0400	74,6184	6,4291	10,7796	4,3505	15,06
29,96	68,6827	68,7544	79,8717	75,5471	6,8644	11,1173	4,2529	16,45
35,04	68,9471	69,0183	79,5813	75,5304	6,5833	10,5630	3,9797	16,86
40,00	68,2124	68,2823	78,5727	74,6746	6,4622	10,2904	3,8282	17,20
45,00	68,6786	68,7508	78,9188	75,1148	6,4362	10,1680	3,7318	17,57
50,00	68,9417	69,0124	79,2448	75,4522	6,5105	10,2324	3,7219	17,82
55,04	68,1782	68,2492	78,6015	74,8040	6,6258	10,3523	3,7265	18,12
60,00	68,6708	68,7431	78,8228	75,2037	6,5329	10,0797	3,5468	18,77

Tableau V. 3 Valeurs de la molalité à saturation des solutions mixtes à 60% massique en éthanol en fonction de la température

température {°C}	m _{vide}	m _{atm}	m _{sol}	m _{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité {mol.kg ⁻¹ }
24,99	68,1731	68,2443	78,7076	73,2238	5,0507	10,4633	5,4126	9,51
30,00	68,6828	68,7552	78,5949	73,4509	4,7681	9,8397	5,0716	9,58
34,99	68,9329	69,0047	78,3908	73,5387	4,6058	9,3861	4,7803	9,82
40,03	68,1749	68,2472	77,9349	73,0187	4,8438	9,6877	4,8439	10,19
44,90	68,6691	68,7432	79,5128	74,1197	5,4506	10,7696	5,319	10,44
50,01	68,9329	69,0040	78,4807	73,8222	4,8893	9,4767	4,5874	10,86
55,03	68,1860	68,2580	77,6771	73,1102	4,9242	9,4191	4,4949	11,16
59,96	68,6700	68,7424	78,7051	73,9622	5,2922	9,9627	4,6705	11,55

Tableau V. 4 Valeurs de la molalité à saturation des solutions mixtes à 80% massique en éthanol en fonction de la température

température {°C}	m_{vide}	m_{atm}	m_{sol}	m_{sel}	masse Kac	masse solution	masse d'eau	molalité {mol.kg ⁻¹ }
24,98	68,1735	68,2452	76,6256	69,2845	1,1110	8,3804	7,2694	1,56
30,03	68,6688	68,7399	77,7975	69,9075	1,2387	9,0576	7,8189	1,61
34,99	68,9299	69,0017	77,4009	70,1063	1,1764	8,3992	7,2228	1,66
39,95	68,1754	68,2472	76,0984	69,3186	1,1432	7,8512	6,708	1,74
44,96	68,6753	68,7483	76,9390	69,9047	1,2294	8,1907	6,9613	1,80
49,94	68,9316	69,0036	76,8484	70,1549	1,2233	7,8448	6,6215	1,88
55,03	68,1964	68,2669	76,0766	69,4425	1,2461	7,8097	6,5636	1,93
60,04	68,6703	68,7446	76,4931	69,9757	1,3054	7,7485	6,4431	2,06

Tableau V. 5 Valeurs de la molalité à saturation des solutions d'éthanol en fonction de la température

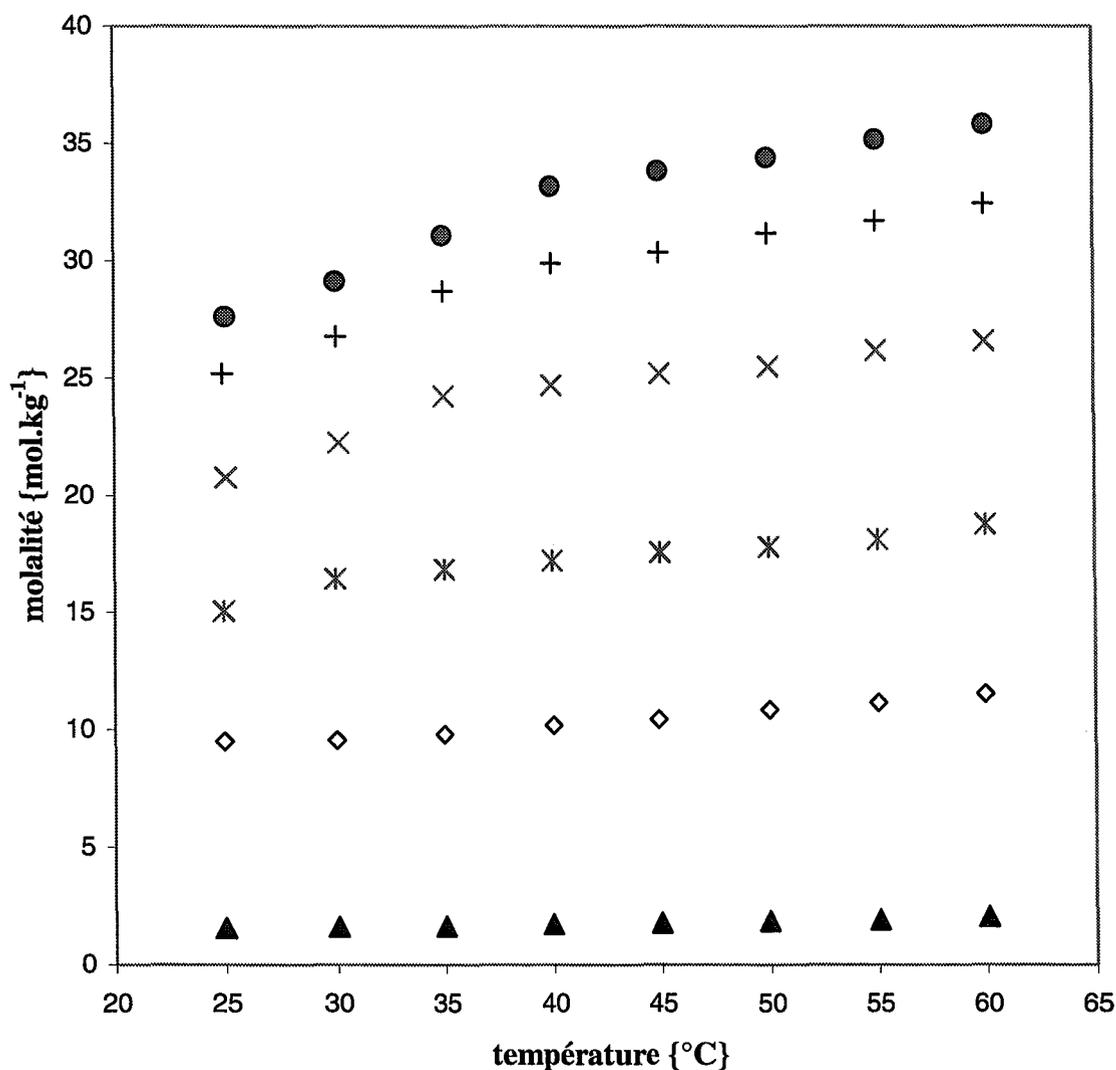


Figure V. 1 Représentation de la solubilité de l'acétate de potassium en solvant mixte (●)0%, (+)20%, (x)40%, (*)60%, (◇)80% et (▲)100% massique en éthanol en fonction de la température.

II.1.3 Discussion des résultats expérimentaux

L'ajout d'éthanol à une solution aqueuse d'acétate de potassium réduit la solubilité principalement à cause de la diminution de la constante diélectrique du milieu. La comparaison avec des points expérimentaux signalés dans la littérature {Seidell [1910]} est indiquée sur la Figure V. 2 : on constate un bon accord pour les solutions riches en alcool. Par contre dans le milieu riche en eau, et ce jusqu'à la solution aqueuse, les points de Seidell divergent de nos points expérimentaux. La bonne concordance de nos points en solution aqueuse avec les travaux de Abe [1911] permet d'invalider les points de Seidell [1910] dans la zone riche en eau.

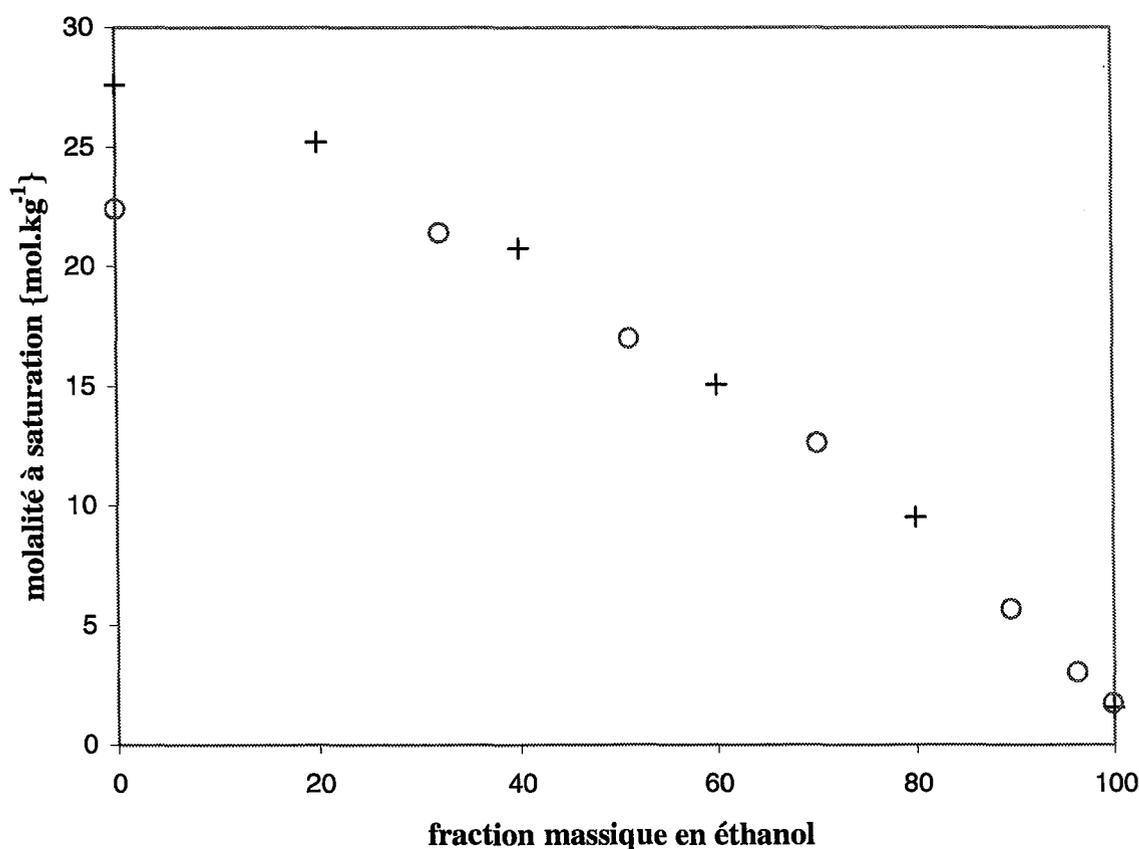


Figure V. 2 Comparaison entre nos points (+) et les travaux (o) de Seidell [1910] à 25°C

II.2 Mesure des enthalpies de dissolution dans le solvant mixte

A l'aide du calorimètre C80 à retournement, les enthalpies de dissolution ont été mesurées pour des mélanges eau/éthanol titrant à 33, 66 et 100% en fraction massique d'éthanol et ce pour les températures de 25, 37 et 50°C.

II.2.1 Préparation des échantillons

Tout comme pour la mesure de la solubilité, l'hygroscopie de l'acétate de potassium et celle de l'éthanol impliquent une préparation rigoureuse. La gamme de composition de solvant pour une domaine de molalité doit demeurer identique pour toute la série : l'acétate de potassium est donc méthodiquement soumis à dessiccation ; le solvant mixte, une fois préparé et caractérisé par densimétrie, est conservé dans un récipient à paroi souple muni d'un septum. Ainsi il n'y a pas de volume mort initial et créé lors du soutirage du solvant mixte par seringue au travers du septum. La solution est préservée dans une enceinte à l'abri de l'air, et peut être maintenu en l'état. Régulièrement, la composition de la solution de solvants est contrôlée par mesure de la densité.

II.2.2 Présentation des résultats et discussion

Notre étude sur la dissolution de l'acétate de potassium en solvant mixte a été effectuée jusqu'à la saturation. Les enthalpies molales de dissolution sont représentées sur les figures V.3-7. Les valeurs numériques sont reportées dans l'annexe A. Sur les représentations figurent les propriétés dans l'eau et le solvant mixte à 33, 66% en masse d'éthanol. On note l'absence des enthalpies pour les solutions d'éthanol, mais leurs faibles molalités à saturation ne permettent pas de les associer aux autres courbes.

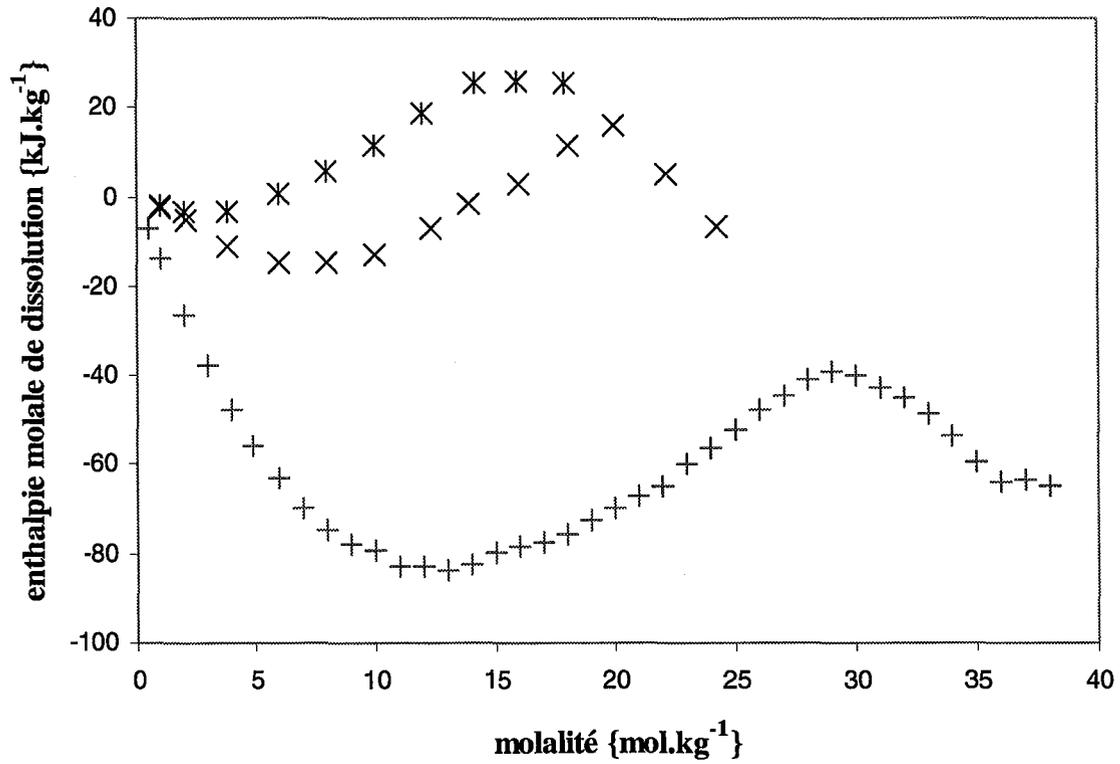


Figure V. 3 Enthalpies molales à 25°C pour système à (+) 0%, (x) 33% et (*) 66% d'éthanol.

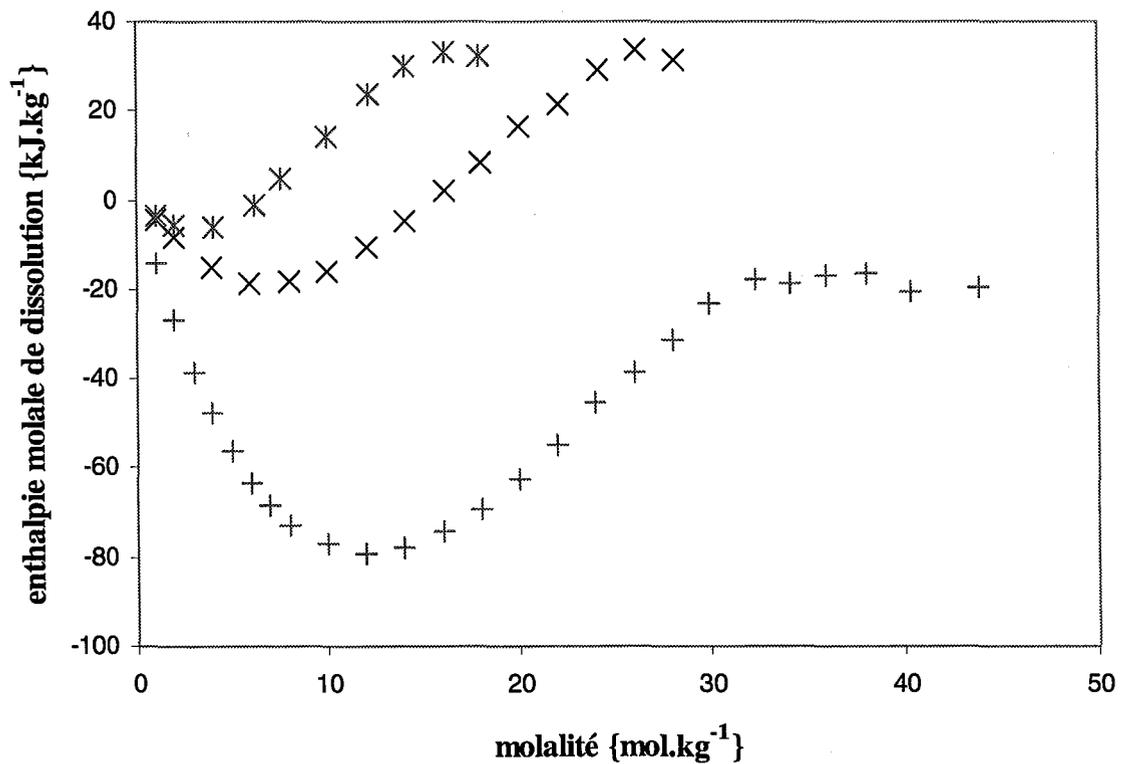


Figure V. 4 Enthalpies molales à 37°C pour système à (+) 0%, (x) 33% et (*) 66% d'éthanol.

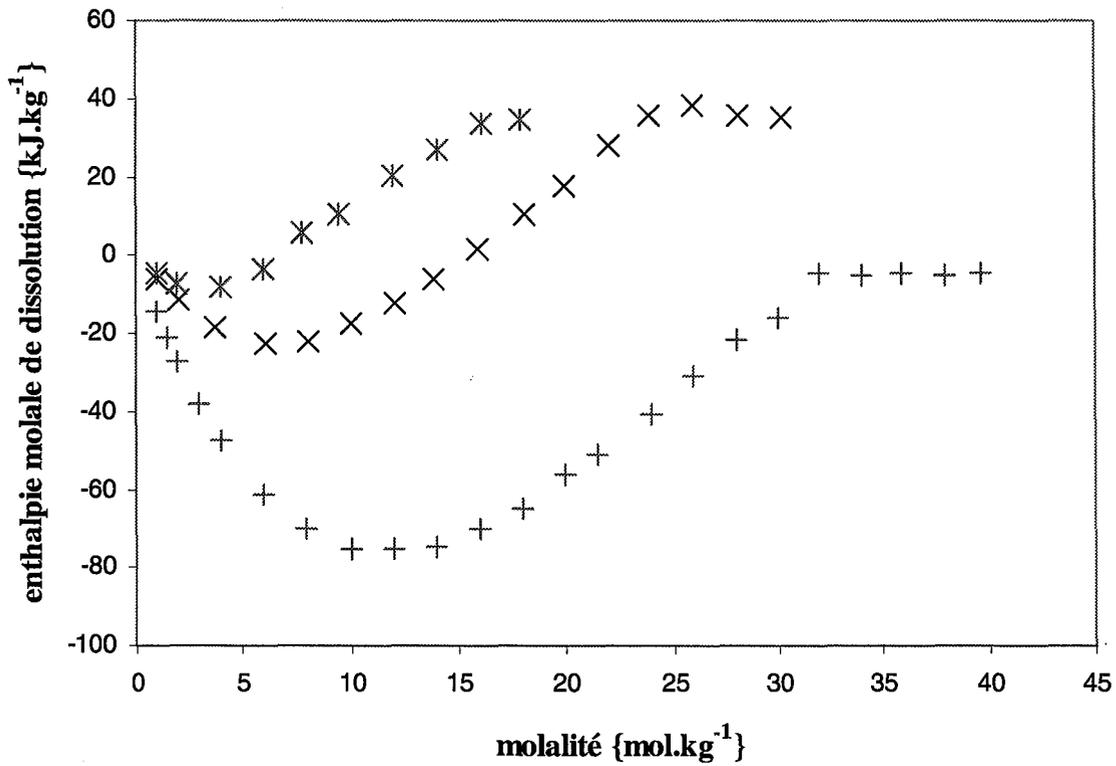


Figure V. 5 Enthalpies molales à 50°C pour système à (+) 0%, (x) 33% et (*) 66% d'éthanol.

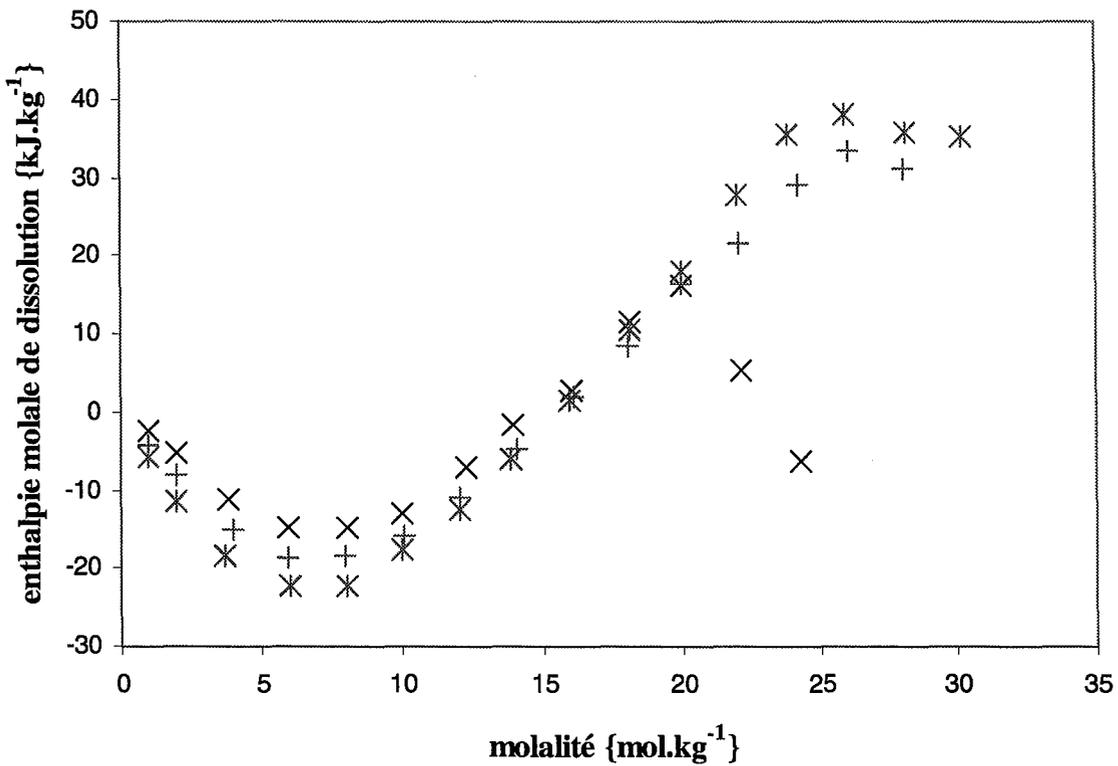


Figure V. 6 Enthalpies molales à (x) 25°C, (+) 37°C, et (*) 50°C pour 33% d'éthanol

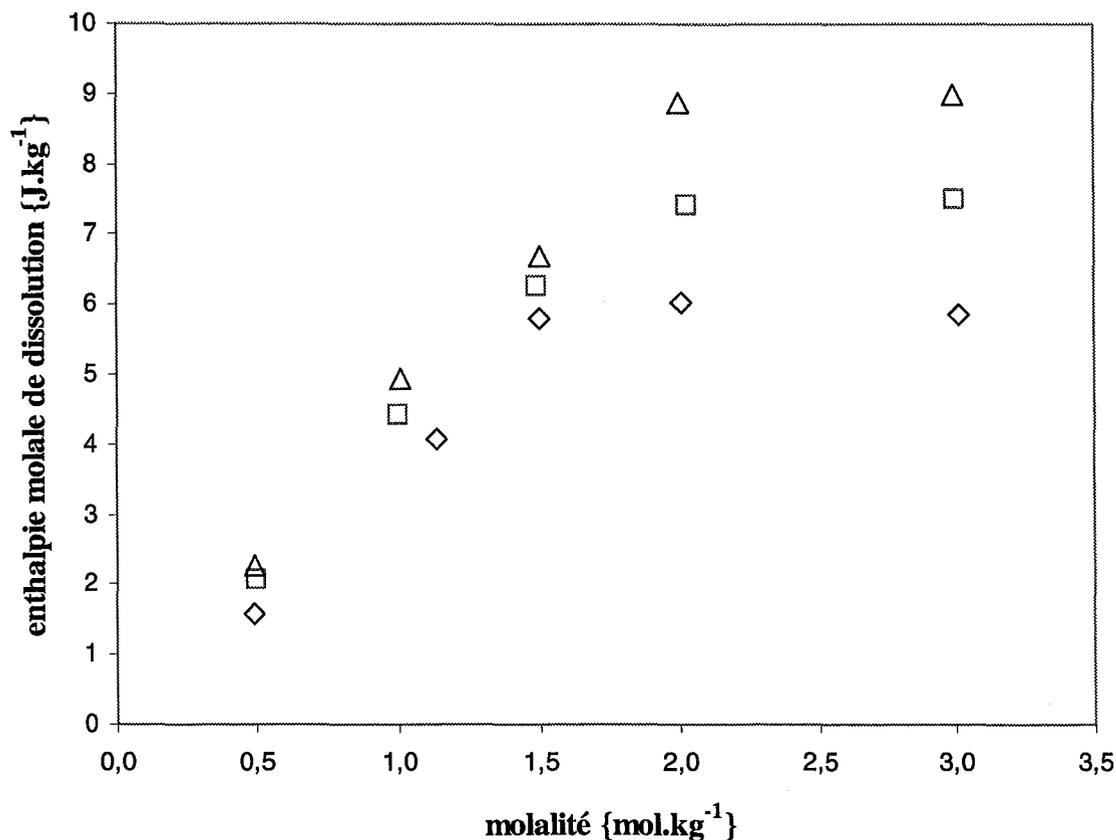


Figure V. 7 Enthalpies molales à (◇) 25°C, (□) 37°C, et (△) 50°C dans l'éthanol

L'allure des isothermes de dissolution est comparable d'une composition à l'autre : ce fait laisse à penser que les propriétés thermodynamiques des solutions d'acétate de potassium en solvant mixte peuvent être associées aux propriétés des solutions aqueuses d'acétate dans un rapport de proportionnalité.

On constate l'absence d'effet thermique au delà de la saturation, caractérisé sur les courbes à 66 et 100% en masse d'éthanol par un palier : cela signifie que l'espèce solide en équilibre avec la solution saturée est la forme anhydre de l'acétate de potassium. Dans le cas de la composition à 33% à 25°C et 37°C, les courbes d'enthalpie présentent après la saturation une inflexion caractéristique de la formation d'une forme hydratée de l'acétate de potassium : par analogie avec la courbe en solvant aqueux, on peut postuler qu'il s'agit de l'hémihydrate $\text{KAc} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ces remarques permettent d'établir qualitativement une limite d'existence de l'hémihydrate sur le diagramme température / molalité (Figure V. 8) pour les systèmes de solvant eau-éthanol.

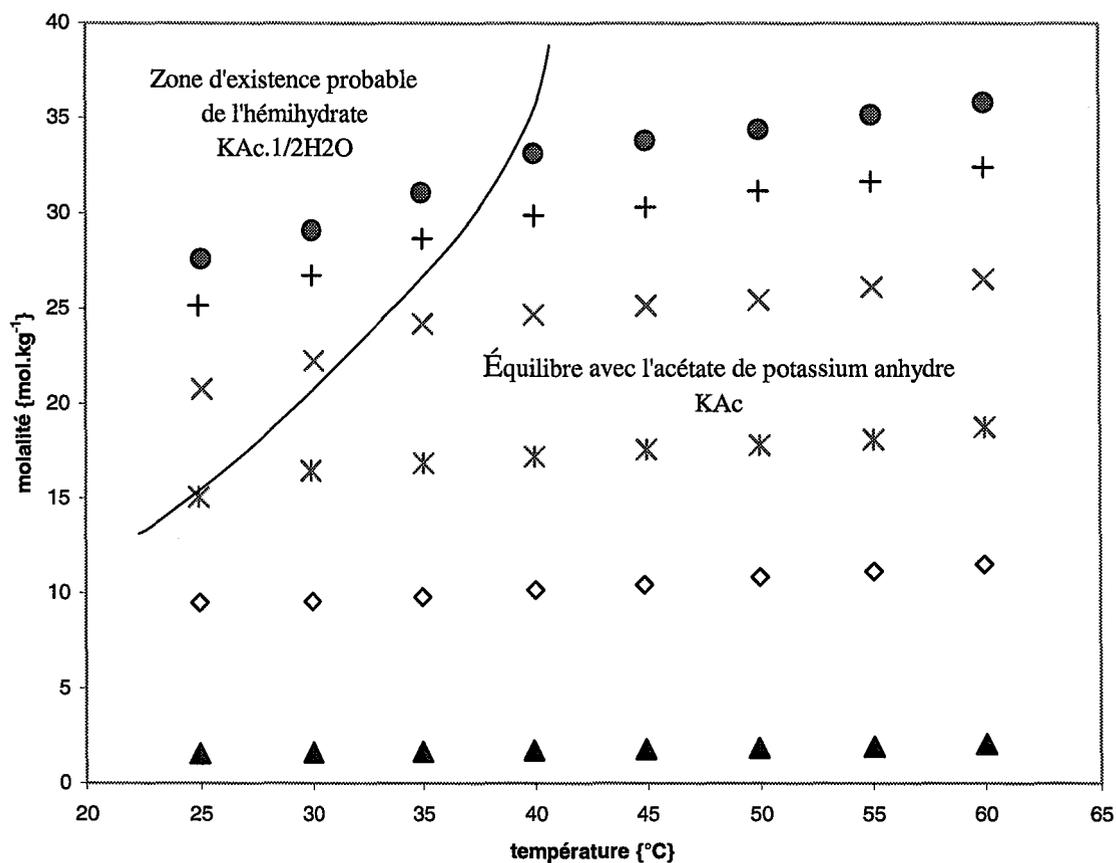


Figure V. 8 Représentation de la solubilité de l'acétate de potassium en solvant mixte (●)0%, (+)20%, (x)40%, (*)60%, (◇)80% et (▲)100% massique en éthanol en fonction de la température. (—) délimite le domaine de persistance de la forme hydratée de l'acétate de potassium dans le solvant mixte.

III Représentation des enthalpies de dissolution en solvant mixte

Les premiers travaux notables dans le domaine de la représentation des propriétés des solutions ioniques en solvant mixte sont ceux de Furter et de ses collaborateurs {Jaques et al. [1974]}.

Par la suite, de nombreuses méthodes ont été proposées dans la littérature pour la représentation des équilibres liquide/vapeur et/ou des équilibres liquide/solide dans les solutions électrolytiques en solvant mixte. Certains modèles représentent les effets de sel de façon plus ou moins empirique {Rousseau et al. [1978], Schmitt et al. [1982], Hala [1983]}, d'autres sont des extensions de modèles développés pour les solutions aqueuses. Le modèle de Pitzer a été étendu aux solvants mixtes par certains auteurs {Koh et al. [1985], Ye et al. [1994]}.

Les modèles semi-empiriques les plus répandus dérivent du concept de composition locale. Parmi les modèles de type UNIQUAC, on peut citer UNIQUAC-Electrolytes {Sander et al. [1986], Macedo et al. [1990], Pinho et al. [1996]} ou LIQUAC {Li et al. [1994]} ainsi que les modèles de contribution de groupes de type UNIFAC {Achard et al. [1994], Weidong et al. [1999]}. Des expressions issues du modèle NRTL {Mock et al. [1986], Tan [1990], Shim et al. [1991], Kolker et al. [1996]}, il faut distinguer plus particulièrement l'extension de NRTL-Electrolytes aux solvants mixtes {Austgen et al. [1989], Liu et al. [1999]}.

Dans leur volonté de représenter les équilibres liquide/liquide, Zerres et al. [1994] ont développé un modèle comprenant un terme de solvation. Il faut noter aussi le développement d'équation d'état pour la représentation des solutions d'électrolytes en solvant mixte {Raatschen et al. [1987], Dahl et al. [1992], Zuo et al. [1998]}.

III.1 Aspects théoriques

III.1.1 *États de référence.*

Dans le cas d'une solution aqueuse (w) d'électrolyte (MX) avec co-solvant (S), la définition des espèces solutés et solvant est arbitraire : les espèces ioniques sont toujours considérées comme des solutés ; pour les espèces moléculaires, la distinction est arbitraire, mais l'eau est globalement choisie comme solvant. Les échelles de compositions peuvent être les titres molaires ou la molalité.

a) état de référence d'une espèce "solvant".

Selon la convention dissymétrique, l'état de référence d'une espèce "solvant" (eau ou co-solvant) est le corps pur liquide, à la température T et à la pression P de la solution.

b) états de référence des ions en solution.

Soit un ion i en solution dans un solvant mixte, on introduit les constantes de Henry de i dans le solvant mixte définies dans l'échelle des titres molaires ($H'_{x,i}(T, P, x_m)$) et dans l'échelle des molalités ($H'_{m,i}(T, P, x_m)$) en plus de ses constantes de Henry dans l'eau ($H_{x,i}(T, P)$ et $H_{m,i}(T, P)$).

Les états de référence des ions sont choisis selon la convention dissymétrique. On peut les définir par rapport au solvant mixte ou par rapport à l'eau et dans l'échelle de titres molaires ou dans l'échelle des molalités. On peut donc considérer 4 états de référence différents.

L'état de référence d'un ion i infiniment dilué dans le solvant mixte, associé à l'échelle des titres molaires, est un état hypothétique correspondant à une solution idéale dans un solvant mixte dans laquelle on a :

$$\begin{cases} T, P = \text{température et pression du système étudié} \\ f_{x,i}^{\prime, \text{réf}}(T, P, \dots) = H'_{x,i}(T, P) \\ x_i = 1 \end{cases}$$

L'état de référence d'un ion i infiniment dilué dans le solvant mixte, associé à l'échelle des molalités, est un état hypothétique qui correspond à une solution idéale dans un solvant mixte dans laquelle on a :

$$\begin{cases} T, P = \text{température et pression du système étudié} \\ f_{m,i}^{\prime, \text{réf}}(T, P, \dots) = H'_{m,i}(T, P) \\ m_i / m^0 = 1 \end{cases}$$

L'état de référence d'un ion i infiniment dilué dans l'eau, associé à l'échelle des titres molaires, est un état hypothétique correspondant à une solution aqueuse idéale dans laquelle on a :

$$\begin{cases} T, P = \text{température et pression du système étudié} \\ f_{x,i}^{\text{réf}}(T, P, \dots) = H_{x,i}(T, P) \\ x_i = 1 \end{cases}$$

L'état de référence d'un ion i infiniment dilué dans l'eau, associé à l'échelle des molalités, est un état hypothétique qui correspond à une solution aqueuse idéale dans laquelle on a :

$$\begin{cases} T, P = \text{température et pression du système étudié} \\ f_{m,i}^{\text{réf}}(T, P, \dots) = H_{m,i}(T, P) \\ m_i / m^0 = 1 \end{cases}$$

Les définitions de ces différents états de référence sont illustrées sur les figures VI.1a et b.

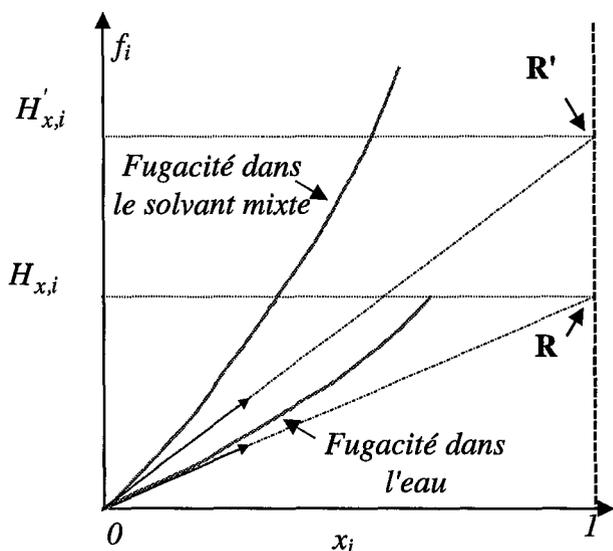


Figure VI.1a État de référence d'un ion i défini par rapport à l'eau (R), par rapport au solvant mixte (R') dans l'échelle des titres molaires.

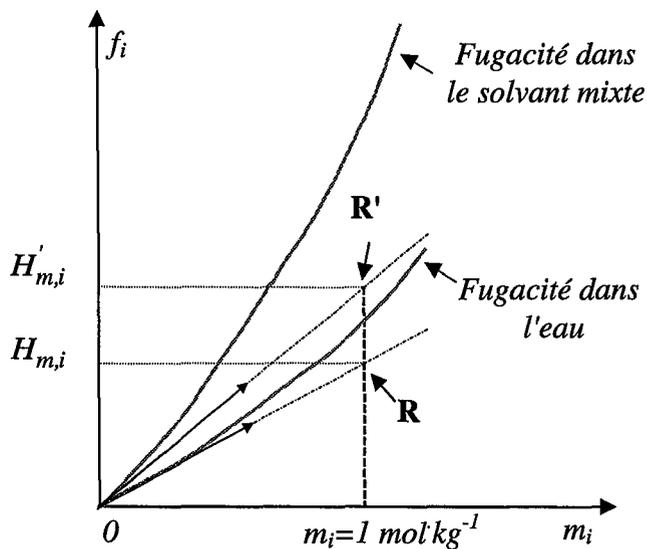


Figure VI.1b État de référence d'un ion i défini par rapport à l'eau (R), par rapport au solvant mixte (R') dans l'échelle des molalités.

Les états de référence définis par rapport au solvant mixte ont l'avantage de la simplicité mais ils ne sont pas directement utilisables pour résoudre des équilibres liquide/liquide ou liquide/solide.

III.2 Représentation des enthalpies de dissolution par le modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer considère les interactions binaires et ternaires entre les ions dans un milieu diélectrique continu. Pour étendre la description du modèle aux solutions d'électrolytes en solvant mixte, deux approches ont été proposées.

Le solvant mixte est considéré comme un milieu diélectrique continu. Cette approche développée par Gupta [1979], Koh et al. [1985] et Lopes et al. [1999] pour décrire les coefficients d'activité moyen dans les mélanges eau-méthanol et eau-éthanol consiste à modifier le coefficient de Debye et Hückel A_ϕ en remplaçant la masse volumique et la constante diélectrique de l'eau par celles du solvant mixte. L'état de référence d'un ion est alors celui de l'ion infiniment dilué dans le solvant mixte, associé à l'échelle des molalités.

Une autre approche, dite des états correspondant, consiste à associer la solution mixte à une solution aqueuse équivalente. Cette description a été appliquée pour la représentation des

volumes apparents en milieu mixte {Guetchew et al. [1996]} et les coefficients d'activité {Ye et al. [1994]}. Les états de référence sont aussi définis par rapport au solvant mixte.

III.2.1 Approche du milieu diélectrique continu {Gupta [1979]}

Coefficient de Debye et Hückel

Dans cette approche le coefficient de Debye-Hückel est appliqué au solvant mixte en remplaçant dans son expression (I. 74) le volume molaire de l'eau par celui du solvant mixte et la constante diélectrique de l'eau par celui du solvant mixte.

$$A_{mix_\phi} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot d_{mix}}{1000} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{e^2}{\epsilon_{mix} \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \quad (\text{V. 1})$$

A partir de cette expression, il est possible de relier le coefficient de Debye-Hückel dans l'eau à celui dans le solvant mixte par :

$$A_{mix_\phi} = A_\phi \cdot \left(\frac{d_w}{d_{mix}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\epsilon_{mix}}{\epsilon_w} \right)^{3/2} \quad (\text{V. 2})$$

L'indice « w » réfère à l'eau, « mix » au solvant mixte.

Les propriétés de mélange sont obtenues à l'aide de règle de mélange. La densité du mélange est obtenue par l'équation empirique :

$$d_{mix} = \frac{1}{\sum x_i / d_i} \quad (\text{V. 3})$$

d_i représente la densité du solvant i et x_i sa fraction dans le solvant mixte. La constante diélectrique ϵ_{mix} est obtenue des valeurs des constantes diélectriques des corps purs associées à la règle de mélange de Oster {Franks [1973]} laquelle donne pour un système binaire :

$$\epsilon_{mix} = \epsilon_w + [(\epsilon_w - 1) \cdot (2 \cdot \epsilon_s + 1) / (2 \cdot \epsilon_s) - (\epsilon_w - 1)] \cdot x_s \cdot V_s / V \quad (\text{V. 4})$$

Les indices « w » et « s » désignent respectivement dans notre cas l'eau et l'éthanol.

Disposant des expressions des densités et des constantes diélectriques de l'eau et de l'éthanol en fonction de la température, nous pouvons calculer les valeurs des coefficients de Debye-Hückel pour les mélanges eau-éthanol $Amix_{\phi}$. Il nous est possible de déterminer aussi les valeurs de l'expression dérivée de $Amix_{\phi}$.

Expression de l'enthalpie de dissolution

Par analogie avec la construction en milieu aqueux, nous définissons une expression qui lie le terme expérimental à l'expression de Pitzer appliquée au solvant mixte. L'enthalpie totale ΔH_{exp} accompagnant la dissolution isotherme du sel dans le solvant s'exprime en fonction de l'enthalpie d'excès selon l'expression (I. 48). L'expression reliant le modèle de Pitzer et les points expérimentaux en J/kg de solvant est alors :

$$\Delta H_{exp}^m = m \cdot \overline{\Delta_{dis} H_{KAc}^{\infty, mix}} + \hat{L}(Amix_{\phi}) \quad (III. 39)$$

Avec $\hat{L}(Amix_{\phi})$ donnée par l'expression (III. 8) et $\overline{\Delta_{dis} H_{KAc}^{\infty, mix}}$ représente l'enthalpie molaire à dilution infinie dans le solvant mixte.

Résultats et discussions

Avec cette méthode, on obtient une bonne représentation de chaque isotherme séparément. Cependant il n'a été possible d'obtenir une expression des paramètres avec la température. Ainsi l'extension du modèle de Pitzer par modification du coefficient de Debye-Hückel se révèle incapable de représenter les enthalpies de dissolution quand les quantités de co-solvant sont importantes.

III.2.2 Approche des états correspondants {Guetchew et al. [1996]}

Cette approche consiste à décrire une solution aqueuse équivalente à la solution mixte. Pour ce faire, le coefficient de Debye-Hückel est modifié en changeant dans son expression la

densité par la densité du mélange et la constante diélectrique par celle du mélange. Puis dans le terme de Debye-Hückel (I. 76), la molalité est changée en molalité équivalente selon :

$$m_{\text{équi}}^{DH} = m \cdot \left(\frac{d_w}{d_s} \right) \quad (\text{V. 5})$$

La contribution courte distance du modèle de Pitzer est modifiée par l'introduction d'une seconde molalité équivalente :

$$m_{\text{équi}}^{Pitzer} = m \cdot \left(\frac{d_w}{d_s} \right) \cdot \left(\frac{\epsilon_w}{\epsilon_s} \right) \quad (\text{V. 6})$$

Expression de l'enthalpie de dissolution

Par analogie avec la construction en milieu aqueux, nous définissons une expression qui lie le terme expérimental à l'expression de Pitzer appliquée au solvant mixte :

$$\Delta H_{\text{exp}}^m = m \cdot \overline{\Delta_{\text{dis}} H_{KAc}^{\infty, \text{mix}}} + \hat{L}^{\text{équi}} \left(m_{\text{équi}}^{DB}, m_{\text{équi}}^{Pitzer}, A_{\text{mix}\phi} \right) \quad (\text{III. 40})$$

Avec $\hat{L}^{\text{équi}}$ donnée par l'expression (III. 8) en utilisant les molalités équivalentes en place de la molalité et $\overline{\Delta_{\text{dis}} H_{KAc}^{\infty, \text{mix}}}$ représente l'enthalpie molaire à dilution infinie dans le solvant mixte.

Résultats et discussions

A partir des relations ci-dessus, il est possible d'exprimer des lois de variation pour les paramètres du modèle de Pitzer. L'étude des systèmes {acétate de potassium-éthanol} n'a pas abouti du fait du nombre trop restreint de points expérimentaux. Les résultats présentent une déviation de l'ordre de 3,5% sur l'ensemble des systèmes. Les coefficients des paramètres pour les systèmes à 33% et 66% sont indiqués dans le Tableau V. 6 et Tableau V. 7. Sur la Figure V. 9 est représentée le système à 33%.

$P(T) = a \cdot ((T - T_0)/T_0) + b$	a	b
$\overline{\Delta_{dis} H_{KAc}^{\infty, mix}} \cdot 10^{-4}$	-3,408	-0,932
$\beta_L^0(T) \cdot 10^4$	-0,169	-0,116
$\beta_L^1(T) \cdot 10^5$	160,77	-4,443
$C_{KAc}^V(T) \cdot 10^7$		1,324

Tableau V. 6 Valeurs des coefficients des paramètres du modèle pour le système à 33% en éthanol

$P(T) = a \cdot ((T - T_0)/T_0) + b$	a	b
$\overline{\Delta_{dis} H_{KAc}^{\infty, mix}} \cdot 10^{-4}$	-1,796	-1,052
$\beta_L^0(T) \cdot 10^4$	-0,238	-0,110
$\beta_L^1(T) \cdot 10^5$	218,79	-15,907
$C_{KAc}^V(T) \cdot 10^7$		3,05

Tableau V. 7 Valeurs des coefficients des paramètres du modèle pour le système à 66% en éthanol

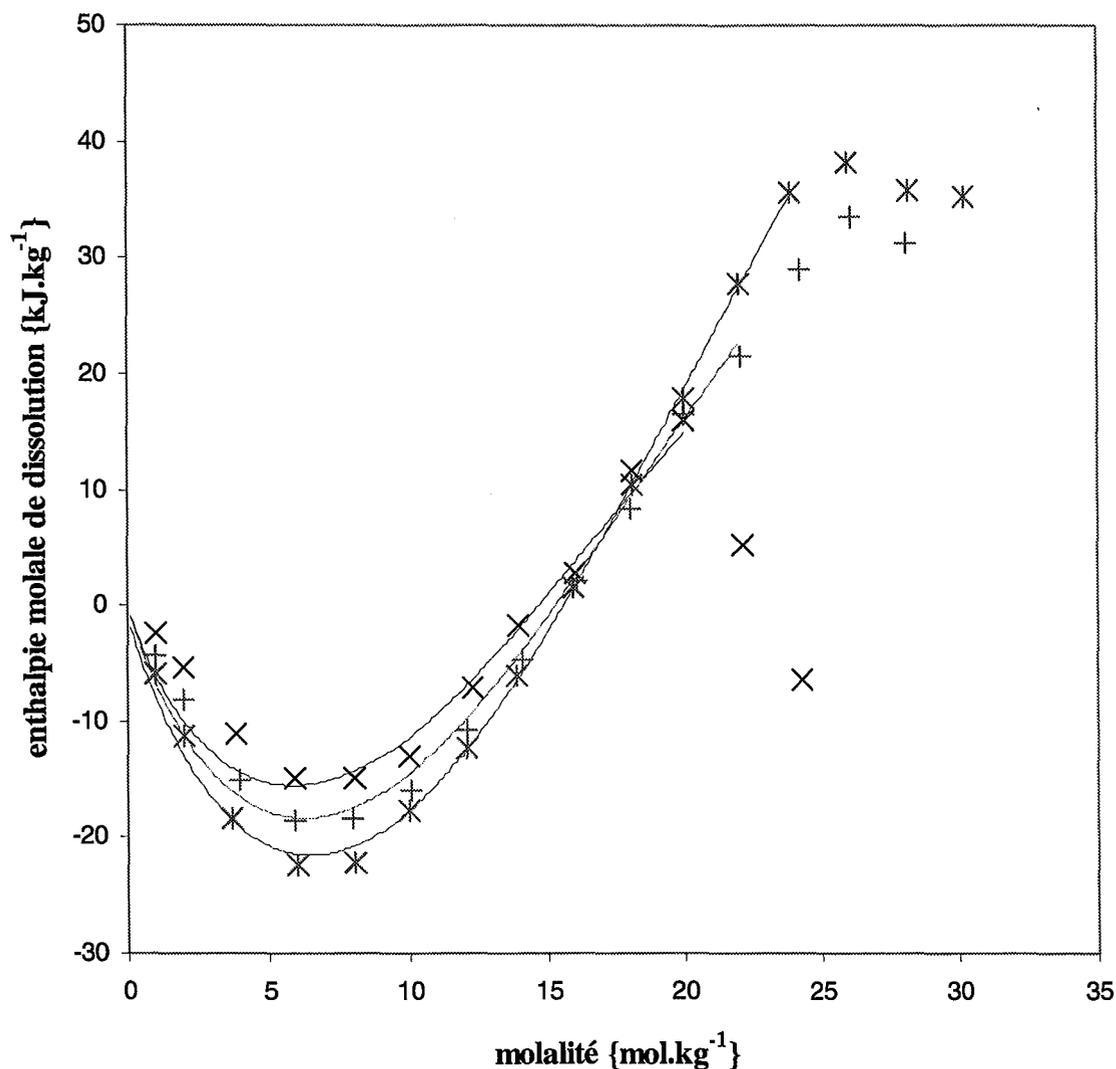


Figure V. 9 Restitution des enthalpies de dissolution à différentes températures (x) à 25°C, (+) à 37°C et (*) à 50°C pour le système mixte à 33% massique d'éthanol.

III.3 Conclusion

La plupart des modèles semi empiriques utilisent un terme de type Debye-Hückel prenant en compte la densité et la constante diélectrique du solvant mixte. Il s'agit toutefois d'une approximation car la solvation préférentielle interdit de considérer un solvant mixte comme un milieu diélectrique continu. Par ailleurs, les interactions longues distances d'origine électrostatique sont caractéristiques des solutions aqueuses ou mixtes et les modèles thermodynamiques adaptés se doivent de les représenter à forte dilution. Si la loi limite de

Debye-Hückel fait ses preuves en solutions aqueuses d'électrolytes, on perçoit bien d'après V.9, dans la difficulté de notre modèle à représenter les points expérimentaux à dilution, que la représentation des interactions en solvant mixte reste problématique.

L'approche des états correspondants est une méthode adaptée pour la représentation des enthalpies de dissolution : L'idée d'une solution aqueuse équivalente se devine sur les courbes expérimentales, et sa mise en équation, bien qu'empirique, donne des résultats satisfaisants.

Dans de nombreux cas le modèle N.R.T.L. électrolyte est utilisé préférentiellement pour la représentation des propriétés thermodynamiques en solvant mixte {Marliacy [1999]}. Dans notre cas ce modèle n'a pas été utilisé car il s'est montré incapable de représenter les enthalpies de dissolution dans tout le domaine de composition : nous avons préféré le modèle de Pitzer de part sa plus grande flexibilité.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail constitue une contribution à l'étude expérimentale et à la représentation des propriétés thermodynamiques des solutions concentrées de carboxylates de potassium en solvant aqueux et mixte.

Le choix de ces composées est d'abord justifié par leur grande solubilité dans ces milieux : à ce titre ils peuvent être considérés comme un exemple type de solutions d'électrolytes très fortement concentrées. D'autre part, l'acétate de potassium connaît de nombreuses applications industrielles. D'un point de vue fondamental, il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés d'autres carboxylates en série homologue, d'autant plus qu'il n'existe pratiquement aucune donnée de ces composés dans la littérature.

Compte tenu de l'importance considérable des solutions d'électrolytes dans les processus naturels ou industriels, les données expérimentales disponibles sont relativement rares, principalement à des températures supérieures à l'ambiante. Ce contraste est encore plus marquant dans le cas des solutions d'électrolytes en solvant mixte. Notre travail souligne l'importance des données calorimétriques comme les enthalpies de dissolution car elles permettent de déterminer précisément l'influence de la température sur les paramètres ajustables des modèles de représentation de l'énergie de Gibbs d'excès. D'autre part les données d'équilibre liquide/vapeur et liquide/solide sont nécessaires au dimensionnement des procédés, en particulier de séparation. Nous avons donc mesuré les équilibres liquide/solide pour les systèmes {eau- carboxylate de potassium} à l'aide d'un dispositif expérimental, réalisé au laboratoire. Nous avons également essayé de caractériser les solides en équilibre avec les solutions saturées à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage. Nous avons mis en évidence la présence d'une solution solide dans les systèmes aqueux contenant du valériate et du capronate de potassium. Ces phases se présentent sous l'aspect de gel et possèdent des propriétés tensioactives très importantes.

Par ailleurs nous avons utilisé un calorimètre C80 de SETARAM afin de mesurer les enthalpies de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau et dans des mélanges eau/éthanol à plusieurs températures. L'ensemble de ces résultats expérimentaux constitue une

base de données originale. Par ailleurs, la mesure des volumes molaires de ces systèmes nous permet d'enrichir la base de paramètres du modèle de Pitzer.

L'étude du modèle de Pitzer en solution aqueuse nous a conduit à proposer une méthodologie d'ajustement des paramètres. La variation des paramètres avec la température est déterminée à l'aide des données calorimétriques et calée avec les données d'équilibre à 298.15 K issues de la littérature. Nous avons ainsi pu représenter la plupart des propriétés thermodynamiques du système {eau -acétate de potassium}. La représentation des enthalpies de dissolutions par le modèle NRTL ne donne pas des résultats satisfaisants sur tout le domaine de composition : plusieurs raisons peuvent expliquer ces difficultés de représentation ; en particulier l'hypothèse de la dissociation complète de l'acétate sur tout son domaine de solubilité n'est pas forcément vérifiée. De plus la non linéarité des paramètres du modèle NRTL limite sa flexibilité.

La représentation des volumes apparents des carboxylates par le modèle de Pitzer souligne le rôle des valeurs d'initialisation et des conséquences sur l'estimation des paramètres : la méthode proposée évite l'éparpillement des valeurs de paramètres résultant d'un choix arbitraire de l'initialisation de la procédure d'ajustement.

Concernant l'étude des solutions électrolytiques en solvant mixte, nous avons présenté quelques extensions du modèle de Pitzer. Nous avons également abordé les difficultés liées à la représentation des interactions "longue distance" dans ces systèmes. Nos mesures d'enthalpie de dissolution de KAc dans des mélanges eau/éthanol ont été utilisées pour déterminer les paramètres ajustables d'un modèle de type Pitzer.

Il ressort de cette étude que nous disposons de modèles permettant de représenter les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'électrolytes forts avec une bonne précision sur des domaines de concentration élevée.

En solvant mixte, le modèle des états correspondants constitue une méthode facile à mettre en œuvre, cependant l'étude de nouveaux modèles, "non primitifs" de préférence, s'avère nécessaire.

BIBLIOGRAPHIE

A

Abe [1911]

Tokyo Chem. Soc. 32, 380-

Abrams D.S., Prausnitz J.M. [1975]

Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.

AIChE J. 21, 116.

Achard C., Dussap C.G., Gros J.B. [1994]

Representation of vapour-liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method.

Fluid Phase Equilib. 98, 71-89;

Atkins P. [1992]

Chimie Générale.

Interéditions, Paris.

Austgen D.M., Rochelle G.T., Peng X., Chen C.C. [1989]

Model of vapor-liquid equilibria acid gas-alkanolamine systems using electrolyte-NRTL equation.

Ind. Eng. Chem. Res. 28, 1060-1073.

B

Bechtold M.F., Newton R.F. [1940]

The vapor pressures of salt solutions.

J. Amer. Chem. Soc. 62(6), 1390-1393.

Berthet J. et Counioux J.-J. [1992]

Analyse conductimétrique automatisée des équilibres solide / liquide.

Thermochimica Acta 192, 137-147.

Berthet J. et Counioux J.-J. [1992]

Analyse conductimétrique automatisée des équilibres solide / liquide.

Thermochimica Acta 192, 137-147

Bloomingburg G.F., Simonson J.M., Moore R.C., Cochran H.D., Messmer R.E. [1995]

Aqueous electrolyte modelling in ASPEN plus. Properties of water and steam: physical chemistry of aqueous systems meeting the needs of industry.

Begell House Inc., New-York (Etats Unis), 497-504.

Bouaziz R., Basset J.-Y. [1966]

Recherche des hydrates de sels. Cas du système binaire eau - acétate de potassium.

C. R. Acad. Sci. Paris 263, 581-584.

Bousfield W.R. [1918]

Isopiestic Solutions.

Trans. Faraday Soc. 13, 401.

Bradley et Pitzer [1979]

Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1KBar.

J. Phys. Chem. 83(12), 1599-1603.

Bromley L.A. [1973]

Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions.

AIChE J. 19, 313-320.

Brönsted [1923]

Some remarks on the concept of acids and bases.

Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 42, 718-728;

Burns J.A., Furter W.F. [1979]

Salt effect in vapor-liquid equilibrium at fixed liquid composition.

Adv. Chem. Ser. 177, 11-26.

Busey R.H., Holmes H.F., Mesmer R.E. [1984]

The enthalpy of dilution of aqueous sodium chloride to 673K using a heat-flow and liquid-flow microcalorimeter. Excess thermodynamic properties and their pressure coefficients.

J. Chem. Thermodyn. 16, 343-372.

Butler J.N., Roy R.N. [1991]

Experimental methods: potentiometric in Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2nd edn.

ed. Pitzer K.S., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (Etats Unis).

C

Calvet E., Prat H. [1956]

Microcalorimétrie

Masson et Cie, Paris.

Castronuovo G., Elia V., Niccoli M., Velleca F. [1998]

Simultaneous determination of solubility, dissolution and dilution enthalpies of a substance from a single calorimetric experiment.

Thermochim. Acta 320, 13-22.

Chen C.C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B. [1982]

Local composition model for the excess Gibbs energy of electrolyte systems.

AIChE J. 28, 588-596.

Chen C.C., Evans L.B. [1986]a

A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems.

AIChE J. 32(3), 444-454.

Chen C.C. [1986]b

Representation of solid-liquid equilibrium of aqueous electrolytes with the Electrolyte NRTL model.

Fluid Phase Equilib. 27, 457-474.

Christensen C., Sander B., Fredenslund A.A., Rasmussen P. [1983]

Towards the extension of UNIFAC to mixtures with electrolytes.
Fluid Phase Equilib. 13, 297-309.

Coen C.J., Blanch H.W., Prausnitz J.M. [1995]

Salting out of proteins: phase equilibria and intermolecular potentials.
AIChE J. 41(4), 996.

Cruz J.-L., Renon H. [1978]

A new thermodynamic representation of binary electrolyte solutions nonideality in the whole range of concentration.
AIChE J., 24, 817.

Culberson C.H., Latham G., Bates R.G. [1978]

Solubility and activity coefficients of calcium and strontium sulfates in synthetic seawater at 0.5 and 25°C.
J. Phys. Chem. 82(25), 2693-2699.

D

Dahl S., Macedo E.A. [1992]

The MHV2 model: A UNIFAC-based equation of state model for vapor-liquid and liquid-liquid equilibria of mixtures with strong electrolytes.
Ind. Eng. Chem. Res. 31, 1195-1201.

Debye P., Hückel E. [1923]

Zur Theorie der Elektrolyte.
Phys Zeitschrift. 24, 185-206 / 305-324.

Dholabrai P.D., Parent J.S. Bishnoi P.R. [1996]

Carbon dioxide hydrate equilibrium conditions in aqueous solutions containing electrolytes and methanol using a new apparatus.
Ind. Eng. Chem. Res. 35, 819-823.

Dobrokhotova Z., Berezovskaya Y., Kubyohkina E., Yashchenko S., Burtsev Y. [1992]

Thermophysical properties of potassium acetate solutions over a wide concentration range.
Russian J. Phys. Chem. 66(4), 597-598.

E

Eong W. [1997]

Optimization of monoclonal antibody production: combined effects potassium acetate and perfusion in stirred tank bioreactor.
Cyclotechnology 24(1), 47-54.

F

Ferloni P., Sanesi M., Franzosini P. [1975]

Phase transitions in the alkali C₁-nC₄ alkanooates
Z. Naturforsch. 30A, 1447-1457.

- Ferloni P., Franzosini P. [1975]
Calorimetric study of sodium and potassium n-butyrate.
Gazz. Chim. Ital. 105, 391-401.
- Fernandez-Lozano J.A. [1996]
Sodium sulphate from bittern by methanol.
Chem. Eng. Comm. 154, 87-99.
- Filippov L.P. [1970]
Studies on thermal conductivities of liquids.
Izd. Moskov. Gos. Univ., Moscow.
- Franck F. [1973]
Water, a comprehensive treatise vol.2, chap.7.
Plenum Press Ed., New-York.
- Franzosini P., Ngeyi S.P., Westrum E.F. [1987]
Thermodynamics of metal alkanoates. VII. Heat capacities and thermodynamics properties of potassium n-butanoate.
J. Chem. Thermodynam. 19, 113-123.
- Franzosini P., Westrum E.F. [1984]
Thermodynamics of metal alkanoates. III. Heat capacities and thermodynamics properties of lithium and potassium propanoate.
J. Chem. Thermodynam. 16, 81-90.
- Frost R.L., Kristof J., Klopprogge T., Horvath E. [2000]
Rehydration of potassium acetate – intercalated Kaolinite at 298K.
Langmuir 16, 5402-5408
- Furter W.F. [1977]
Salt effect in distillation : a literature review II.
Can. J. Chem. Eng. 55, 229-239.
- G
-
- Gigson R.E., Adam L.H. [1933]
Changes of Chemical potential in concentrated solutions of certain salts.
J. Amer. Chem. Soc. 55(7), 2679-2695.
- Gillenwater K.E., Ray C.R. [1988]
Potassium acetate adds flexibility to drilling muds.
Oil and Gas Journal 87(12), 99-102.
- Greve A., Kula M.R. [1990]
Recycling of salts in partition protein extraction processes
J. Chem. Tech. Biotechnol. 50, 27-42.
- Guetchew T., Ye S., Mokbel I., Jose J., Xans P. [1996]
Study of NaCl solutions in mixed solvent H₂O-CH₃OH: experimental densities and comparison with calculated values obtained with a modified Pitzer's model.
J. Solution Chem. 25(9), 895-903.

Gupta A.R. [1979]

Thermodynamics of electrolytes in mixed solvents. Application of Pitzer's thermodynamic equations to activity coefficients of 1-1 electrolytes in methanol-water mixtures.
J. Phys. Chem. 83(23), 2986-2990.

H

Hála E. [1983]

Vapor-liquid equilibria of strong electrolytes in systems containing mixed solvent.
Fluid Phase Equilib. 13, 311-319

Harned H.S. et Owens B.B. [1958]

The physical Chemistry of Electrolyte Solutions.
Reinhold Ed., New-York

Hubert N., Solimando R., Pere A., Schuffenecker L. [1997]

Dissolution enthalpy of NaCl in water at 25°C, 45°C and 60°C. The determination of Pitzer's parameters of the [H₂O-NaCl] system and the molar dissolution enthalpy at infinite dilution of NaCl in water between 25 and 100°C.
Thermochimica Acta 294, 157-163.

J

Jaques D., Furter W. [1974]

Effect of dissolved salt on vapour-liquid equilibrium with liquid composition held constant
Ind. Eng. Chem. Fundam. 13(3), 238-241.

K

Kawaguchi Y., Kamar H., Kasiwara H., Arai Y. [1981]

Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solution using ASOG model.
J. Chem. Eng. Japan 14, 243-246.

Kawaguchi Y., Tashima Y., Arai Y. [1984]

Supplement to "Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solution using ASOG model."
J. Chem. Eng. Japan 15, 62-63.

Koh D.S.P., Khoo K.H., Chan C.Y. [1985]

The application of Pitzer equations to 1-1 electrolytes in mixed solvents.
J. Solution Chem. 14, 635-651.

Kolker A. De Pablo J. [1996]

Thermodynamic modelling of the solubility of salts in mixed aqueous-organic solvents.
Ind. Eng. Chem. Res. 35, 228-233.

Krumgalz B.S. [1994]

Mineral solubility in water at various temperatures.
Israel Oceanographic and Limnological Research Ltd., Haifa

L

Lebowitz J.L., Percus J.K. [1966]

Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids
Phys. Rev., 144(1), 251-258.

Legrand J. [1835]

Recherche sur les variations que les sels dissous en diverse proportion produisent dans le point d'ébullition de l'eau.

Ann. Chim. Phys. (2) 59, 423-440.

Lohmann J., Joh R., Gmehling J. [1997]

Solid-liquid equilibria of viscous binary mixtures with alcohols.

J. Chem. Eng. Data 42(6), 1170-1175.

Lopes A., Farelo F., Ferra M.I.A. [1999]

Activity coefficients of potassium chloride in water-ethanol mixtures

J. Solution Chem. (2), 117-131.

Li J., Polka H., Gmehling J. [1994]

A gE model for single and mixed solvent electrolyte systems. 1. Model and results for strong electrolytes.

Fluid Phase Equilib. 94, 89-114.

Liu Y., Zhang L., Watanasiri S. [1999]

Representing vapor-liquid equilibrium for an aqueous MEA-CO₂ system using the Electrolyte Non Random-Two-Liquid model.

Ind. Eng. Chem. Res. 38, 2080-2090.

Lynd L.R., Grethlein H.E. [1984]

IHOSR/extractive distillation for ethanol separation.

Chem. Eng. Prog. 80(11), 59-62.

M

Macedo E.A., Skovborg P., Rasmussen P. [1990]

Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures.

Chem. Eng. Sci. 45(4), 875-882.

Marliacy P., Hubert N., Schuffenecker L., Solimando R. [1998]

Use of Pitzer's model to calculate thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions of Na₂SO₄+NaCl between 273.15K and 373.15K.

Fluid Phase Equilib. 148, 95-106.

Marliacy P., [1999]

Modélisation thermodynamique des solutions d'électrolytes dans les solvants aqueux et mixtes.

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Marliacy P., Bourdet J.B., Schuffenecker L., Solimando R. [2002a]

Dissolution enthalpy of anhydrous sodium sulphate in water. Experimental measurements and treatment with electrolyte-NRTL model.

J. Chem. Thermodynamics {sous presse}

Marliacy P., Schuffenecker L., Solimando R. [2002b]

Vapor pressure and dissolution enthalpy measurements in ternary {H₂O+NaCl+Na₂SO₄} system between 288K and 363K. Representation with Pitzer and NRTL electrolyte models.

J. Chem. Eng. Data {sous presse}

- Marsh K.N., O'Hare P.A.G. [1994]
Solution Calorimetry.
Blackwell Science Ltd., Oxford (Royaume Uni).
- Maurer G.[1983]
Electrolyte solutions.
Fluid Phase Equilibria 13, 269-296.
- Meissner H.P. [1980]
Prediction of activity coefficients of aqueous systems with industrial applications.
SA Newman Ed. ACS S. Serie, Washington D.C. 133, 495-511.
- Meissner H.P., Kusik C.L. [1972]
Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions.
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dept., 11; 128-133
- Mesmer R.E., Palmer D.A., Simonson J.M., Holmes H.F., Ho P.C., Wesolowski D.J., Gruszkiewicz M.S. [1997]
Experimental studies in high temperature aqueous chemistry at Oak Ridge National Laboratory.
Pure & Appl. Chem. 69(5), 905-914.
- Mock B., Evans L.B., Chen C.C. [1986]
Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems.
AIChE J. 32(10), 1655-1664.
- More J.J., Garbow B.S., Hillstrom K.E.. [1980]
User's guide to minpack
Argonne National Laboratory Ed.
- P
-
- Parker V.B. [1965]
Thermal properties of aqueous uni-univalent electrolytes in National Standard Reference Data Series.
National Bureau of Standards.
- Percus J.K., Yevick G.J. [1958]
Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates.
Phys. Rev. 110(1), 1-13.
- Pinho S.P., Macedo E.A. [1996]
Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models.
Chem. Eng. Sci. 116, 209-216.
- Pitzer K.S. [1973]
Thermodynamics of electrolytes I.: Theoretical basis and general equations.
J. Phys. Chem. 77(2), 268-277.
- Pitzer K.S. [1975]
Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms.
J. Solution. Chem. 4(3), 249-265.
- Pitzer K.S. [1977]
Electrolyte theory-improvements since Debye and Hückel.
Acc. Chem. Res., 10(10), 372-377.

Pitzer K.S. [1979]

Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 1st. Edn.
CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, (Etats Unis).

Pitzer K.S. [1980]

Electrolytes. From dilute solutions to fused salts.
J. Am. Chem. Soc. 102(9), 2902-2906.

Pitzer K.S. [1983]

Thermodynamics of unsymmetrical electrolyte mixtures. Enthalpy and heat capacity.
J. Phys. Chem. 87(13), 2360-2364.

Pitzer K.S. [1991]

Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2nd edn.
CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (Etats Unis).

Planche H., Renon H. [1981]

Mean spherical approximation applied to a simple but nonprimitive model of interaction for electrolyte solutions and polar substances.
J. Phys. Chem. 85(25), 3924-3929.

Potter R.W. II, Clyne M.A. [1978]

Solubility of highly soluble salts in aqueous media-part 1, NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄, K₂SO₄ solubilities to 100°C.
J. Res. U.S. Geol. Surv. 6(6), 701-705.

R

Ranasinghe M., Wickemasinghe R.L. [1988]

Use potassium acetate to induce host resistance to Xyleborus Formicatus (Coleoptera : Scolytidae) attacking tea.
Proc. Br. Crop. Prot. Conf., Pests. Dis. 1, 251-256.

Renon H. [1986]

Electrolyte solutions.
Fluid Phase Equilib. 30, 181-195.

Robinson R.A., Stokes R.H. [1959]

Electrolyte Solutions 2nd edn.
Butterworths, London.

Robinson R.A. [1935]

The activity coefficients of alkali nitrates, acetates and p-toluene sulfonates in aqueous solution from vapour pressure measurements.
J. Amer. Chem. Soc. 57(7), 1165-1168.

Rousseau R.W., Boone J.E. [1978]

Vapor-liquid equilibrium for salt containing systems. Correlation of binary solvent data and prediction of behavior in multicomponent solvents.
AIChE J. 24, 718-725.

S

Silvester L.F., Pitzer K.S. [1977]

Thermodynamics of electrolytes. 8. High-temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride.

J. Phys. Chem. 81(19), 1822-1828.

Stokes R.H., Robinson R.S. [1948]

Ionic hydration and activity in electrolyte solutions.

J. Amer. Chem. Soc. 70(5), 1870-1878.

Sada E., Ohno T., Kito S. [1948]

Salt effect on vapor-liquid equilibria for acetone-water system.

J. Chem. Eng. Jap. 5(3), 215-218.

Sander B., Fredenslund A., Rasmussen P. [1986]

Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation.

Chem. Eng. Sci. 41(5), 1171-1183.

Schmitt D., Vogelpohl A. [1982]

Prediction of the salt effect on the vapor-liquid equilibrium of binary mixtures.

Fluid Phase Equilib. 9, 167-176.

Seidell [1910]

The solubilities of pharmacopoeial organic acids and their salts.

Treasury Depart. Public Health U.S. Hygien. Labor Bl.67, 19.

Shim Y.S., Lee C.S. [1991]

Solubilities of mixed strong 1:1 electrolytes in water and water+methanol mixtures.

Kor. J. Chem. Eng. 8, 227-234.

T

Tan T.G. [1990]

A modified NRTL model for predicting the effect of dissolved solute on VLE of solvent mixtures.

Trans. Inst. Chem. Eng. 68, 93-97.

Tan T.G., Ng B.H. [1993]

Effect of mixed dissolved solutes on the vapour liquid equilibrium of the ethanol-water system: Prediction and experimental verification.

Trans. Inst. Chem. Eng. 71, 53-61.

Tavares E.C., Chiavone-Filho O., Souza C.P., Marcelino S.I.S. [1998]

Representation of solid-liquid diagram for the system $\text{NiCl}_2 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15K using thermometry.

15th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics. Porto (Portugal), 26 Juillet-1er Août 1998.

Thomsen K., Rasmussen P., Gani R. [1996]

Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems.

Chem. Eng. Sci. 51(14), 3675-3683.

W

Weidong Y., Topp hoff M., Rose C., Gmehling J.. [1999]

Prediction of vapour-liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept.

Fluid Phase Equilib. 162, 97-113;

Weingaertner D.A., Lynn S., Hanson D.N. [1991]

Extractive crystallization of salts from concentrated aqueous solution.

Ind. Eng. Chem. Res. 30, 490-501.

Wyatt D.K., Grady L.T. [1996]

Determination of solubility, physical methods of chemistry, vol. VI. Determination of thermodynamic properties 2nd edn.

Rossiter B.W., Baetzold R.C. Eds., John Wiley&Sons, New York (Etats Unis).

Y

Yang S.O., Lee C.S. [1998]

Vapor-liquid equilibria of water+methanol in the presence of mixed salts.

J. Chem. Eng. Data 43, 558-561.

Ye S., Xans P., Lagourette B. [1994]

Modification of the Pitzer model to calculate the mean activity coefficients of electrolytes in a water-alcohol mixed solvent solution.

J. Solution Chem. 23(12), 1301-1315.

Z

Zemaitis J.F., Clark D.M., Rafal M., Scrivner N.C. [1986]

Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics - Theory and Application.

AICHE - NSRDS - DIPPR. New York (Etats Unis).

Zerres H., Prausnitz J.M. [1994]

Thermodynamics of phase equilibria in aqueous-organic systems with salt.

AICHE J. 40(4), 676-691.

Zhang L., Gui Q., Lu X., Wang Y., Shi J., Lu B.C.Y. [1998]

Measurement of solid-liquid equilibria by a flow-cloud-point method.

J. Chem. Eng. Data 43, 32-37.

Zuo Y. X., Fürst W. [1998]

Use of an electrolyte equation of state for the calculation of vapor-liquid equilibria and mean activity coefficients in mixed solvent electrolyte systems.

Fluid Phase Equilib. 150-151 (0), 267-275.

ANNEXES

DESCRIPTION DÉTAILLÉE ET ÉTALONNAGE DU CALORIMÈTRE C80 (SETARAM)

I Enceinte calorimétrique

Le calorimètre C80 de Setaram se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant un socle rectangulaire (Figure D.1). L'ensemble est associé à un bâti fixe, par l'intermédiaire d'un axe tubulaire. Des roulements permettent à l'axe tubulaire de tourner dans le bâti, lequel l'entraîne dans son mouvement de rotation le calorimètre ; un taquet limite l'amplitude de rotation.

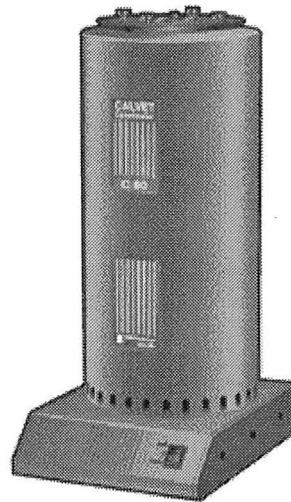


Figure A. 1: Calorimètre C80

Le cœur de l'appareil comprend le bloc calorimétrique (15) jouant le rôle de thermostat, et à l'intérieur duquel se trouvent deux fluxmètres (5 et 14) et une sonde à résistance (6) mesurant la température du bloc. C'est dans ce bloc que viennent se placer les cellules dans des puits cylindriques (4) prévus à cet effet.

L'appareil est muni d'un élément chauffant périphérique (13) et une gaine (11) entourant le bloc. Dans la gaine peut circuler de l'air de refroidissement pulsé par un ventilateur situé dans le socle. Un calorifuge de forme cylindrique (10) entoure la gaine. En bas de la paroi externe de ce calorifuge se trouve des ouïes par lesquelles s'échappe l'air de ventilation.

Sur la partie supérieure du bloc calorimétrique sont fixées deux canons (3) qui constituent une prolongation thermostatée de la zone utile occupée par les cellules. Ils servent de garde thermique et définissent une zone de préchauffage lors de l'introduction des cellules. L'ensemble est fermé par un couvercle (12). Un bouchon calorifuge (9) surmonté d'un flasque (7) vient s'emboîter dans la gaine cylindrique afin d'isoler thermiquement le bloc calorimétrique. Ce bouchon est fixé sur l'ensemble à l'aide de quatre vis (8). Deux puits (2) relient directement le flasque aux canons, dans lesquels on place des bouchons allongés. Deux

arrêteurs (1) pouvant obturer partiellement les puits, immobilisent les tiges ou les tubes de liaisons aux cellules.

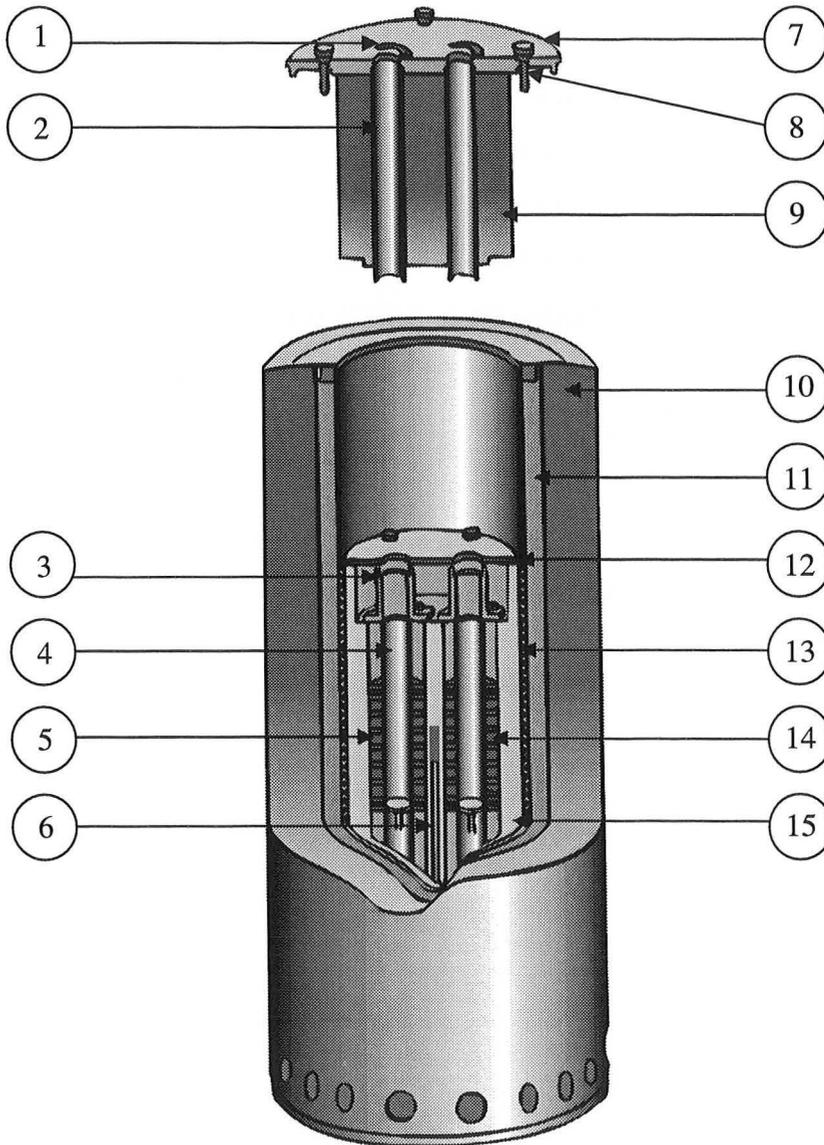


Figure A. 2 Vue interne du calorimètre C80 de Setaram

II Cellule calorimétrique

Les cellules de mélange sont représentées schématiquement sur la Figure A. 3. La cellule de mesure et la cellule de référence sont identiques. Chaque cellule se présente sous la forme d'un corps cylindrique (1) comportant une partie médiane limitée par deux sièges pour joints (7) et deux extrémités filetées. Le corps est symétrique et peut être utilisé indifféremment dans un sens ou l'autre. Cette partie médiane reçoit l'un des réactifs (généralement le solvant). Le couvercle (6) est maintenu fermé à l'aide du bouchon fileté (5) solidaire d'une tige métallique creuse permettant l'introduction de la cellule dans le calorimètre. Le creuset (3) contient le second réactif (le sel en général), il est fixé au corps à l'aide d'un bouchon fileté (4). Un clapet métallique (2) posé sur le creuset sépare les deux réactifs ; une petite quantité de mercure (8) joue le rôle de joint liquide. Lorsque le calorimètre effectue une rotation, le clapet (2) tombe, permettant le mélange des deux réactions. Par le mouvement pendulaire du calorimètre, le mercure assure le mélange des deux réactifs.

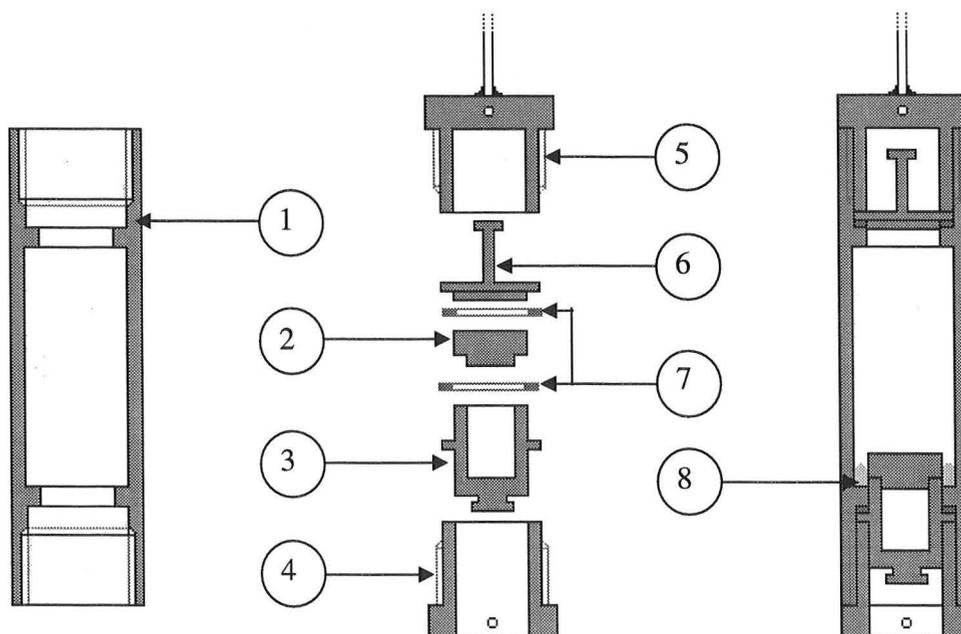


Figure A. 3 Cellule de mélange par retournement. Éléments et montage.

III Principe de fonctionnement et étalonnage du calorimètre

III.1 Principe de fonctionnement

Lorsque la cellule de mesure est le siège d'effet thermique, une puissance P^{mes} est mise en jeu. Une fraction P_a de cette puissance est absorbée par la cellule dont la température T^{mes} évolue suivant la loi de Fourier :

$$P_a = C_L^{mes} \cdot \frac{dT^{mes}}{dt} \quad (\text{A. 1})$$

C_L^{mes} est la capacité thermique de la cellule de mesure.

La température de la cellule devenant différente de celle de l'enceinte calorimétrique (T_E), un flux thermique va s'établir entre ces deux éléments. La différence de température ($T^{mes} - T_E$) entre la cellule et l'enceinte restant généralement faible, la puissance P_e échangée va lui être sensiblement proportionnelle :

$$P_e = K_L^{mes} \cdot (T^{mes} - T_E) \quad (\text{A. 2})$$

K_L^{mes} étant le coefficient de dissipation thermique de la cellule en mW.K^{-1} . Le fluxmètre entourant la cellule de mesure fournit un signal électrique exprimé par :

$$S^{mes} = \varepsilon \cdot (T^{mes} - T_E) \quad (\text{A. 3})$$

ε est le pouvoir thermoélectrique des couples constituants chacun des fluxmètres en $\mu\text{V.K}^{-1}$. En combinant les expressions (A. 2) et (A. 3), on obtient la relation :

$$P_e = \frac{K_L^{mes}}{\varepsilon} \cdot S^{mes} \quad (\text{A. 4})$$

Le rapport (ε/K_L^{mes}) est associé à la sensibilité σ du calorimètre, exprimée en $\mu\text{V.mW}^{-1}$. Cette grandeur est déterminée par étalonnage.

Si on néglige les fuites vers l'extérieur, le bilan thermique pour la cellule de mesure s'écrit :

$$P^{mes} = P_a + P_e = C_L^{mes} \cdot \frac{dT^{mes}}{dt} + \frac{K_L^{mes}}{\varepsilon} \cdot S^{mes} \quad (\text{A. 5})$$

De même pour la cellule de référence, nous avons :

$$P^{réf} = P_a + P_e = C_L^{réf} \cdot \frac{dT^{réf}}{dt} + \frac{K_L^{réf}}{\varepsilon} \cdot S^{réf} \quad (\text{A. 6})$$

Les deux cellules étant identiques, elles ont le même coefficient de dissipation thermique :

$$K_L^{mes} = K_L^{réf} = K_L \quad (\text{A. 7})$$

La cellule de référence n'étant pas le siège d'effet thermique, la valeur de $P^{réf}$ est nulle, dès lors :

$$P^{mes} = C_L^{mes} \cdot \frac{dT^{mes}}{dt} - C_L^{réf} \cdot \frac{dT^{réf}}{dt} + \frac{K_L}{\varepsilon} \cdot (S^{mes} - S^{réf}) \quad (\text{A. 8})$$

La différence entre les signaux électriques ($S^{mes} - S^{réf}$) est la force électromotrice S délivrée par les piles thermoélectriques. Elle est proportionnelle à la différence de température entre les deux cellules :

$$S = \varepsilon \cdot (T^{mes} - T_E) - \varepsilon \cdot (T^{réf} - T_E) = \varepsilon \cdot (T^{mes} - T^{réf}) \quad (\text{A. 9})$$

A partir de la relation (A. 8), il est possible de donner une autre expression de S :

$$S = \frac{K_L}{\varepsilon} \cdot P^{mes} - \frac{\varepsilon}{K_L} \cdot (C_L^{mes} - C_L^{réf}) \cdot \frac{dT^{réf}}{dt} - \frac{C_L^{mes}}{K_L} \cdot \frac{dS}{dt} \quad (\text{A. 10})$$

L'intégration de la relation (A. 10) permet de déterminer l'énergie développée lors de la thermogénèse :

$$\int_{t_1}^{t_2} S \cdot dt = \sigma \cdot \int_{t_1}^{t_2} P^{mes} \cdot dt - \sigma \cdot \int_{t_1}^{t_2} (C_L^{mes} - C_L^{réf}) \cdot \frac{dT^{réf}}{dt} \cdot dt - \int_{t_1}^{t_2} \frac{C_L^{mes}}{K_L} \cdot \frac{dS}{dt} \cdot dt \quad (\text{A. 11})$$

Les bornes t_1 et t_2 représentent respectivement le début et la fin de la thermogénèse.

$\int_{t_1}^{t_2} S \cdot dt$ représente le signal calorimétrique brut.

$\int_{t_1}^{t_2} P^{mes} \cdot dt$ correspond à la transformation chimique (i.e. l'enthalpie de dissolution)

$\sigma \cdot \int_{t_1}^{t_2} (C_L^{mes} - C_L^{réf}) \cdot \frac{dT^{réf}}{dt} \cdot dt$ est dû au changement de la ligne de base du signal. Ce terme peut être négligé en régime isotherme ($dT^{réf}/dt = 0$) ou si les capacités thermiques des cellules de mesure et de référence sont identiques (résultant d'une construction et d'un remplissage symétrique des cellules).

$\int_{t_1}^{t_2} \frac{C_L^{mes}}{K_L} \cdot \frac{dS}{dt} \cdot dt$ représente la dérive du signal ; elle est pratiquement nulle en régime isotherme pour un calorimètre bien équilibré.

Ainsi, dans le cas d'un mélange isotherme, la variation d'enthalpie correspondante s'exprime à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta E_{\text{exp}} = \int_{t_1}^{t_2} P^{mes} \cdot dt = \frac{1}{\sigma} \cdot \int_{t_1}^{t_2} S \cdot dt \quad (\text{A. 12})$$

III.2 Étalonnage par effet Joule

L'étalonnage est obtenu en produisant un effet thermique de valeur connue à l'intérieur du calorimètre. Cet étalonnage, effectué par effet Joule, est réalisé par le constructeur. La sensibilité du calorimètre σ , appelée aussi coefficient d'étalonnage est estimée à l'aide de la relation :

$$\int_1^2 P_e \cdot dt = \frac{1}{\sigma} \cdot \int_1^2 S_d \cdot dt \quad (\text{A. 13})$$

Ici P_e est la puissance de l'effet Joule produit et S_d le signal calorimétrique différentiel. La sensibilité résultante s'exprime en fonction de la température selon l'expression suivante :

$$\sigma = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + a_3 \cdot t^3 + a_4 \cdot t^4 \quad (\text{A. 14})$$

t désigne la température en °C. La sensibilité σ s'exprime en $\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$. Les valeurs des coefficients sont données dans le tableau A.1.

a_0	3,10867
a_1	$1,75482 \cdot 10^{-2}$
a_2	$-3,66225 \cdot 10^{-4}$
a_3	$1,15962 \cdot 10^{-6}$
a_4	$-1,46655 \cdot 10^{-9}$

Tableau A.1 Coefficients pour la sensibilité

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau à 25°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,1327	2,7046	0,500	-19,26333	-14,2464	-7,1224	24,57
0,3849	3,9219	1,000	-54,13479	-13,8030	-13,8032	24,57
0,4525	2,3052	2,000	-60,56673	-13,1360	-26,2740	24,62
0,4297	1,4595	3,000	-54,82126	-12,5207	-37,5617	24,57
0,2123	0,5407	4,001	-25,79204	-11,9229	-47,7012	25,04
0,2183	0,4487	4,957	-24,98591	-11,2328	-55,6851	24,70
0,2035	0,3458	5,996	-21,78065	-10,5039	-62,9863	25,26
0,2571	0,3744	6,997	-26,13965	-9,9780	-69,8174	25,54
0,2587	0,3295	8,000	-24,58236	-9,3255	-74,6050	24,57
0,2854	0,3229	9,006	-25,17036	-8,6553	-77,9509	24,82
0,2736	0,2787	10,003	-22,03988	-7,9057	-79,0810	25,11
0,2446	0,2265	11,004	-18,73254	-7,5160	-82,7044	24,57
0,2878	0,2444	11,999	-20,23776	-6,9011	-82,8059	24,87
0,2881	0,2258	13,001	-18,89676	-6,4371	-83,6880	24,57
0,2634	0,1917	14,001	-15,75215	-5,8691	-82,1708	24,57
0,3228	0,2193	14,999	-17,51086	-5,3238	-79,8489	24,59
0,3325	0,2117	16,004	-16,59917	-4,8994	-78,4089	25,03
0,3432	0,2057	17,001	-15,92794	-4,5547	-77,4329	25,43
0,3386	0,1916	18,007	-14,50497	-4,2041	-75,7044	24,57
0,3458	0,1854	19,005	-13,44102	-3,8146	-72,4974	24,65
0,3522	0,1793	20,015	-12,46791	-3,4742	-69,5366	24,97
0,3603	0,1749	20,991	-11,74808	-3,2000	-67,1703	24,57
0,3716	0,1721	22,001	-11,11976	-2,9367	-64,6122	24,57
0,3654	0,1619	22,997	-9,69157	-2,6030	-59,8614	24,81
0,3920	0,1664	24,004	-9,38125	-2,3487	-56,3777	24,57
0,3356	0,1367	25,015	-7,09893	-2,0760	-51,9307	24,57
0,3954	0,155	25,993	-7,38316	-1,8325	-47,6333	24,57
0,3413	0,1288	27,001	-5,74110	-1,6508	-44,5737	24,57
0,3831	0,1395	27,983	-5,69519	-1,4590	-40,8257	24,57
0,3759	0,132	29,017	-5,18119	-1,3527	-39,2515	24,57
0,8619	0,2927	30,005	-11,63147	-1,3244	-39,7385	24,57
0,3936	0,1295	30,970	-5,50645	-1,3730	-42,5208	24,57
0,4023	0,1281	32,000	-5,75571	-1,4041	-44,9314	24,57
0,4654	0,1437	33,001	-6,99457	-1,4750	-48,6748	24,57
0,4288	0,1285	34,002	-6,89578	-1,5782	-53,6636	24,57
0,4165	0,1213	34,987	-7,20672	-1,6981	-59,4123	24,57
0,4047	0,1145	36,015	-7,32346	-1,7759	-63,9604	24,57

0,4406	0,1213	37,012	-7,67869	-1,7104	-63,3033	24,57
0,4429	0,1187	38,020	-7,69489	-1,7051	-64,8264	24,57

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau à 37°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,4315	4,3967	1,000	-62,26323	-14,1611	-14,1614	37,43
0,4441	2,2628	2,000	-60,96370	-13,4721	-26,9417	37,39
0,4428	1,5037	3,001	-58,00952	-12,8569	-38,5779	37,39
0,4379	1,1155	4,000	-53,17256	-11,9168	-47,6670	37,43
0,4867	0,9918	5,000	-55,69571	-11,2307	-56,1562	37,43
0,4877	0,8289	5,995	-52,40809	-10,5461	-63,2261	37,43
0,4532	0,6596	7,001	-45,20920	-9,7900	-68,5403	37,43
0,4841	0,6165	8,001	-44,96493	-9,1156	-72,9358	37,40
0,4675	0,4763	10,001	-36,60056	-7,6834	-76,8435	37,43
0,4970	0,4221	11,998	-33,50309	-6,6157	-79,3724	37,43
0,4741	0,345	14,002	-26,81939	-5,5517	-77,7374	37,40
0,4605	0,2934	15,993	-21,76254	-4,6379	-74,1736	37,43
0,4987	0,2823	18,000	-19,60892	-3,8589	-69,4613	37,43
0,4810	0,245	20,005	-15,29670	-3,1210	-62,4355	37,43
0,4804	0,2225	22,000	-12,15884	-2,4839	-54,6465	37,43
0,4673	0,1984	24,000	-9,01475	-1,8932	-45,4373	37,42
0,4877	0,191	26,018	-7,35949	-1,4810	-38,5314	37,43
0,4641	0,169	27,982	-5,30736	-1,1223	-31,4045	37,42
0,4677	0,1593	29,916	-3,73131	-0,7830	-23,4231	37,43
0,4755	0,1499	32,322	-2,67304	-0,5517	-17,8322	37,43
0,5071	0,1515	34,106	-2,80524	-0,5429	-18,5164	37,43
0,4893	0,1386	35,972	-2,34387	-0,4701	-16,9110	37,43
0,5194	0,1392	38,020	-2,29432	-0,4335	-16,4822	37,43
0,4996	0,1264	40,274	-2,59196	-0,5092	-20,5060	37,43
0,5005	0,1162	43,889	-2,30507	-0,4520	-19,8371	37,43

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau à 50°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,4697	4,7859	1,000	-69,30560	-14,4808	-14,4812	49,25
0,4712	3,2009	1,500	-67,53065	-14,0651	-21,0974	49,26
0,4425	2,2545	2,000	-60,90686	-13,5082	-27,0157	49,31
0,4418	1,5005	3,000	-57,07703	-12,6789	-38,0387	49,25
0,4357	1,11	4,000	-52,41672	-11,8067	-47,2223	49,31
0,4454	0,7567	5,998	-46,52813	-10,2521	-61,4882	49,32
0,4374	0,5571	8,000	-38,98532	-8,7472	-69,9790	49,33
0,4436	0,4519	10,002	-33,98670	-7,5191	-75,2085	49,33
0,4708	0,3998	11,999	-30,13707	-6,2822	-75,3804	49,23
0,3963	0,2885	13,997	-21,55944	-5,3390	-74,7294	49,25
0,4242	0,27	16,009	-18,91400	-4,3758	-70,0518	49,24
0,4826	0,2731	18,006	-17,68375	-3,5961	-64,7519	49,10
0,4416	0,225	19,999	-12,67232	-2,8163	-56,3214	49,26
0,4378	0,2077	21,478	-10,60553	-2,3774	-51,0618	49,24
0,4293	0,1823	23,995	-7,41795	-1,6958	-40,6909	49,23
0,4372	0,1713	26,006	-5,29469	-1,1885	-30,9089	49,24
0,4558	0,1659	27,995	-3,56397	-0,7674	-21,4826	49,26
0,4564	0,155	30,003	-2,48853	-0,5351	-16,0550	49,32
0,5260	0,1678	31,941	-0,75883	-0,1416	-4,5222	49,33
0,4929	0,1477	34,004	-0,76371	-0,1521	-5,1707	49,24
0,4795	0,1359	35,952	-0,58842	-0,1204	-4,3298	49,23
0,4764	0,1277	38,013	-0,64376	-0,1326	-5,0412	49,33
0,4890	0,1256	39,671	-0,55703	-0,1118	-4,4349	49,33

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau à 62°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,4019	4,0949	1,000	-61,06734	-14,9120	-14,9130	62,10
0,3903	1,9876	2,001	-55,04603	-13,8412	-27,6947	62,10
0,4270	1,0842	4,013	-52,92027	-12,1630	-48,8104	62,10
0,4852	0,8239	6,001	-52,03395	-10,5248	-63,1557	62,10
0,5193	0,6609	8,006	-45,89900	-8,6742	-69,4492	62,10
0,4758	0,4848	10,000	-36,63363	-7,5562	-75,5644	62,10
0,4918	0,418	11,989	-31,20211	-6,2265	-74,6462	62,10
0,5002	0,3639	14,006	-25,32582	-4,9690	-69,5955	62,10
0,4834	0,3077	16,008	-20,25272	-4,1117	-65,8197	62,10
0,5117	0,2896	18,004	-17,10190	-3,2800	-59,0535	62,10
0,4848	0,2469	20,008	-12,60455	-2,5516	-51,0512	62,15
0,4660	0,216	21,983	-9,12165	-1,9210	-42,2299	62,16
0,4886	0,2069	24,063	-6,82210	-1,3703	-32,9729	62,10
0,4959	0,1944	25,993	-4,53216	-0,8969	-23,3136	62,10
0,4988	0,181	28,080	-2,40087	-0,4724	-13,2645	62,10
0,5269	0,1791	29,977	-0,86435	-0,1610	-4,8261	62,10
0,4856	0,1549	31,943	0,35464	0,0717	2,2895	62,09
0,5597	0,1677	34,008	1,24760	0,2188	7,4395	62,10
0,4911	0,1388	36,052	1,53298	0,3063	11,0445	62,10
0,5049	0,1354	37,996	1,52839	0,2971	11,2880	62,10
0,5014	0,1274	40,102	1,45299	0,2844	11,4049	62,10

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau/éthanol 33,2% à 25°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,4789	4,9137	0,99	-11,44106	-2,3446	-2,3284	25
0,4882	2,4293	2,05	-12,89195	-2,5916	-5,3069	25
0,4844	1,2831	3,85	-14,17246	-2,8714	-11,0455	25
0,4659	0,7935	5,98	-11,78435	-2,4823	-14,8511	25
0,4826	0,6134	8,02	-9,08941	-1,8484	-14,8181	25
0,4839	0,4934	9,99	-6,41401	-1,3008	-12,9996	25
0,4638	0,3836	12,32	-2,72329	-0,5762	-7,0993	25
0,4724	0,345	13,95	-0,57742	-0,1200	-1,6737	25
0,4816	0,3061	16,03	0,85469	0,1742	2,7922	25
0,4738	0,2667	18,10	3,08759	0,6395	11,5770	25
0,4894	0,2493	20,00	4,00551	0,8032	16,0670	25
0,5136	0,2362	22,16	1,24614	0,2381	5,2758	25
0,5416	0,2273	24,28	-1,43674	-0,2603	-6,3209	25

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau/éthanol 66,0% à 25°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,4697	4,7655	1,00	-8,96679	-1,8735	-1,8816	25
0,4917	2,5189	1,99	-8,80678	-1,7578	-3,4963	25
0,4921	1,3186	3,80	-4,57186	-0,9118	-3,4672	25
0,5490	0,9266	6,04	0,80527	0,1440	0,8691	25
0,5277	0,6701	8,02	3,95049	0,7347	5,8954	25
0,5329	0,544	9,98	6,39668	1,1780	11,7586	25
0,5151	0,4369	12,01	8,12286	1,5476	18,5920	25
0,5410	0,3893	14,16	9,99574	1,8133	25,6762	25
0,5391	0,3449	15,93	8,98073	1,6349	26,0386	25
0,5480	0,3112	17,94	8,00917	1,4343	25,7364	25

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'éthanol à 25°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,1381	2,829	0,50	0,50	4,44197	3,1567	25
0,4722	4,2183	1,14	1,14	17,21375	3,5776	25
0,4662	3,1676	1,50	1,50	18,35556	3,8640	25
0,4710	2,3946	2,00	2,00	14,43714	3,0082	25
0,5059	1,7106	3,01	3,01	10,03276	1,9463	25

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau/éthanol 33,2% à 37°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,4388	4,4697	1,00	-19,08919	-4,2694	4,2708	37
0,4639	2,3728	1,99	-19,35854	-4,0954	8,1585	37
0,4859	1,237	4,00	-18,65452	-3,7678	15,0805	37
0,5012	0,853	5,99	-15,80514	-3,0948	18,5289	37
0,3499	0,4452	8,01	-8,20847	-2,3023	18,4377	37
0,4527	0,4591	10,05	-7,29088	-1,5806	15,8808	37
0,4701	0,3974	12,05	-4,28764	-0,8951	10,7892	37
0,5074	0,3674	14,07	-1,69739	-0,3283	4,6200	37
0,4807	0,3042	16,10	0,63885	0,1304	-2,1001	37
0,5058	0,2861	18,01	2,40027	0,4657	-8,3896	37
0,4918	0,2509	19,97	4,13256	0,8247	-16,4709	37
0,5290	0,244	22,09	5,24997	0,9740	-21,5163	37
0,4902	0,2065	24,19	6,00150	1,2015	-29,0630	37
0,4340	0,1694	26,11	5,67585	1,2835	-33,5056	37
0,4724	0,1713	28,10	5,34677	1,1108	-31,2129	37

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau/éthanol 66,0% à 37°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,4968	4,7345	1,07	-16,33687	-3,2273	3,4506	37
0,4568	2,3363	1,99	-12,64528	-2,7167	5,4125	37
0,4657	1,1549	4,11	-6,83837	-1,4411	5,9212	37
0,4822	0,7828	6,28	-1,01352	-0,2063	1,2947	37
0,5376	0,7227	7,58	3,29149	0,6009	-4,5544	37
0,4839	0,4917	10,03	6,97748	1,4151	-14,1905	37
0,5350	0,4459	12,23	10,53895	1,9333	-23,6352	37
0,5099	0,3704	14,03	11,13742	2,1436	-30,0686	37
0,5054	0,3197	16,11	9,15655	1,7780	-28,6411	37
0,5163	0,2938	17,91	10,49919	1,9957	-35,7358	37

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'éthanol à 37°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\Delta \bar{H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,1714	3,4835	0,50	7,23786	4,1442	2,0778	37
0,3332	3,3765	1,01	14,92039	4,3946	4,4189	37
0,4918	3,3439	1,50	20,98464	4,1875	6,2755	37
0,4216	2,1179	2,03	15,71495	3,6581	7,4201	37
0,4562	1,5504	3,00	11,63956	2,5040	7,5075	37

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau/éthanol 33,2% à 50°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\overline{\Delta H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,3503	3,5817	1,00	-20,9367	-5,865634	-59,7680	50
0,5094	2,5599	2,03	-28,9405	-5,575622	-56,8129	50
0,4755	1,2871	3,76	-23,5577	-4,862151	-49,5430	50
0,4814	0,8111	6,05	-18,1234	-3,69471	-37,6473	50
0,5238	0,6626	8,06	-14,7089	-2,755873	-28,0810	50
0,5214	0,5314	10,00	-9,3778	-1,765126	-17,9858	50
0,5141	0,4346	12,05	-5,3655	-1,024258	-10,4367	50
0,5168	0,3799	13,86	-2,2730	-0,431646	-4,3983	50
0,5312	0,3388	15,98	0,5149	0,0951359	0,9694	50
0,5343	0,3005	18,12	3,1331	0,5754791	5,8639	50
0,5212	0,2655	20,00	4,7583	0,8959677	9,1295	50
0,5300	0,2455	22,00	6,8159	1,2621067	12,8603	50
0,5120	0,2185	23,88	7,7627	1,4879548	15,1616	50
0,5168	0,203	25,94	7,7607	1,4737607	15,0169	50
0,5069	0,1835	28,15	6,5596	1,2699998	12,9407	50

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'eau/éthanol 66,0% à 50°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\overline{\Delta H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,2156	2,205	1,00	-9,6063	-4,372726	-44,5560	50
0,5334	2,7179	2,00	-19,6879	-3,622369	-36,9102	50
0,5315	1,352	4,01	-10,9445	-2,020872	-20,5917	50
0,5170	0,8823	5,97	-3,1810	-0,603838	-6,1528	50
0,5136	0,6715	7,79	4,0000	0,7643302	7,7882	50
0,5279	0,5684	9,46	5,9452	1,1052423	11,2619	50
0,5094	0,4314	12,03	8,7104	1,6781273	17,0993	50
0,5107	0,3708	14,03	9,9852	1,9188372	19,5520	50
0,5144	0,3257	16,09	11,0186	2,102184	21,4203	50
0,5160	0,2936	17,91	10,2638	1,952113	19,8911	50

Enthalpie de dissolution de l'acétate de potassium dans l'éthanol à 50°C

m_{sel} {g}	$m_{solvant}$ {g}	m {mol/kg}	ΔH {J}	$\overline{\Delta H}$ {kJ.mol ⁻¹ }	$\Delta \hat{H}$ {kJ.kg ⁻¹ }	t {°C}
0,1842	3,7738	0,50	8,5295	4,5444169	2,2602	50
0,3650	3,6861	1,01	18,2196	4,8988388	4,9428	50
0,4692	3,185	1,50	21,3321	4,46192	6,6977	50
0,3572	1,8198	2,00	16,1597	4,4398401	8,8799	50
0,4922	1,6777	2,99	15,0995	3,0106882	9,0001	50

ANNEXE B

DENSIMÉTRIE ET VOLUMES MOLAIRES APPARENTS**I Description du densimètre DMA601 (Anton Paar)**

Le densimètre de haute précision Anton Paar est constitué d'une unité de contrôle et une cellule de mesure DMA601 (Figure B. 1). Le densimètre fournit une réponse en seconde qui correspond à la période T des oscillations de la cellule vibrante.



Figure B. 1 Unité de mesure

La cellule de mesure, un diapason, est placée dans une enceinte remplie de gaz conducteur (argon) dont la double paroi est parcourue par un fluide thermostaté. Ce dispositif assure une mise en équilibre thermique en quelques minutes ; la température est contrôlée par une sonde à résistance placée dans un puits thermométrique. Un dispositif en téflon est raccordé à la cellule pour permettre les injections de produits. L'enceinte de la cellule est pourvue d'un éclairage pour contrôler toutes les opérations de remplissage du diapason. La figure Figure B. 2 décrit les éléments d'acquisition et de contrôle du densimètre.

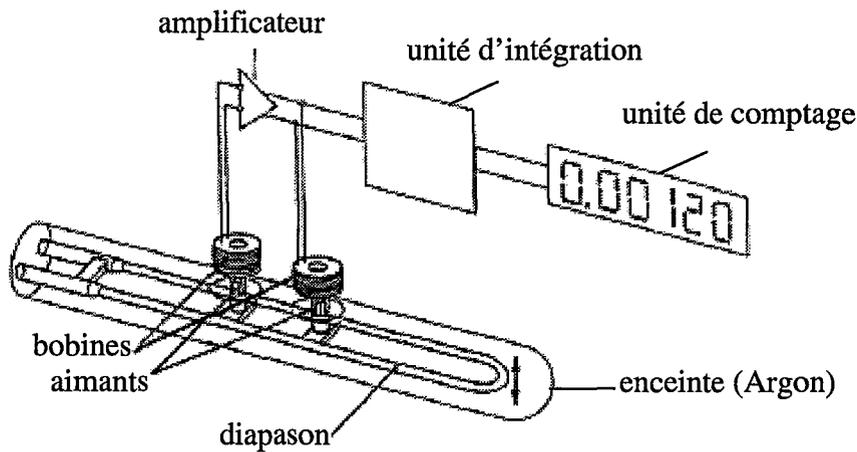


Figure B. 2 Chaîne d'acquisition de la période d'oscillation

II Principe de fonctionnement

Le densimètre est électriquement excitée et dont on mesure la fréquence d'oscillation qui est reliée à la masse volumique du fluide occupant le diapason. La réponse du densimètre est associée à un pendule pesant non amorti dont la fréquence propre d'oscillation du système est :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_0 + V_0 \cdot \rho}} \quad (\text{B. 1})$$

La fréquence d'oscillation est alors reliée à la masse volumique du fluide par :

$$T^2 = 4\pi^2 \frac{M_0 + V_0}{C} \rho = A\rho + B \quad (\text{B. 2})$$

avec $A = \frac{4\pi^2 V_0}{C}$ et $B = \frac{4\pi^2 M_0}{C}$

A partir de composés connus, on procède à des mesures différentielles d'oscillations en remplissant successivement la cellule de corps purs (étalon) : on établit ainsi l'étalonnage de l'appareil en déterminant les paramètres de fonctionnement A et B .

En toute rigueur, les paramètres A et B sont définis à partir d'un couple étalon. Toutefois le coefficient d'élasticité C n'est véritablement constant que dans un domaine restreint de masse volumique : il s'avère donc nécessaire d'utiliser des étalons de masse volumique aussi proches que possible de celle des produits utilisés. De plus les valeurs des paramètres de fonctionnement varient avec la température : ce fait implique de connaître les valeurs des paramètres A et B pour chaque température étudiée.

III Étalonnage

Comme précédemment évoqué, les masses volumiques des couples de corps purs utilisés se doivent d'être au plus près des masses volumiques étudiées : dans le cas des solutions aqueuses d'acétate de potassium (et par extension, de carboxylates de potassium), l'eau est forcément le corps pur qui encadre au mieux la borne inférieure des masses volumiques étudiées. L'acétate de potassium étant particulièrement soluble, le tétrachlorure de carbone a été choisi comme second étalon.

Les valeurs des paramètres de fonctionnement A et B ont été calculées pour restituer, à partir de la période relevée (B.2), la masse volumique des étalons, issues des travaux de Gildseth et al. [1972] et Steckel et al. [1963] pour l'eau (tableau B.1) et Lumsden [1907], Lagemann et al. [1949] et Reisler et al. [1972] pour le tétrachlorure de carbone (tableau B.2).

T {K}	Gildseth et al. [1972] {g.cm ⁻³ }	Steckel et al. [1963] {g.cm ⁻³ }	moyenne
298,15	0,997036	0,997077	0,997057
310,58	0,993206	0,993242	0,993224
322,38	0,988401	0,988420	0,988411

Tableau B.1 Volume massique de l'eau en fonction de la température de travail

T {K}	Lumsden [1907] {g.cm ⁻³ }	Lagemann et al. [1949] {g.cm ⁻³ }	Reisler et al. [1972] {g.cm ⁻³ }	moyenne
298,15	1,584560536	1,584505	1,584273458	1,584446
310,58	1,560604698	1,560136855	1,559948321	1,560230
322,38	1,537886092	1,536717867	1,536638376	1,537081

Tableau B.2 Volume massique du tétrachlorure de carbone en fonction de la température de travail

$$A = \frac{T_{\text{CCl}_4}^2 - T_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\rho_{\text{CCl}_4} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ et } B = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T_{\text{CCl}_4}^2 - \rho_{\text{CCl}_4} \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{CCl}_4}}$$

Les valeurs de A et B sont données dans le tableau suivant :

Température	24,99°C	37,43°C	49,23°C
A	1,477172	1,474805	1,472699
B	1,622615	1,620315	1,618530

Tableau B.3 Valeurs des paramètres de fonctionnement en fonction de la température

Volumes apparents de l'acétate de potassium en solution aqueuse à 25°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
20,0872	7,8736	26,00	0,319	0,681	1,922458	1,403513	31,0442	58,7513
19,4996	7,9517	24,99	0,310	0,690	1,920618	1,398726	30,6618	58,6374
19,5643	8,3058	24,00	0,302	0,698	1,918721	1,393796	30,2787	58,5175
19,1273	8,4838	22,97	0,293	0,707	1,916558	1,388180	29,8732	58,3962
19,6484	9,1010	22,00	0,284	0,716	1,914443	1,382695	29,4763	58,2616
19,0881	9,2631	21,00	0,274	0,726	1,912091	1,376602	29,0612	58,1218
18,9553	9,6967	19,92	0,264	0,736	1,909391	1,369617	28,6025	57,9584
18,1113	9,7135	19,00	0,255	0,745	1,906928	1,363254	28,2021	57,8091
17,2797	9,7903	17,98	0,245	0,755	1,903936	1,355535	27,7548	57,6513
18,1006	10,8446	17,01	0,235	0,765	1,900898	1,347710	27,3109	57,4762
16,3574	10,4363	15,97	0,223	0,777	1,897451	1,338846	26,8273	57,2700
17,6634	11,9994	15,00	0,213	0,787	1,893918	1,329778	26,3656	57,0711
14,9895	10,9160	13,99	0,201	0,799	1,889984	1,319701	25,8742	56,8406
14,6176	11,4527	13,01	0,190	0,810	1,885736	1,308843	25,3848	56,6115
14,1108	11,9887	11,99	0,178	0,822	1,880991	1,296743	24,8710	56,3551
13,1198	12,1580	11,00	0,165	0,835	1,875873	1,283727	24,3533	56,0803
12,5585	12,8042	9,99	0,153	0,847	1,870204	1,269350	23,8234	55,7875
11,6555	13,2049	8,99	0,139	0,861	1,863936	1,253505	23,2847	55,4783
10,7662	13,7269	7,99	0,126	0,874	1,856693	1,235262	22,7477	55,2480
9,8630	14,3588	7,00	0,112	0,888	1,849328	1,216784	22,1790	54,7787
8,8996	15,1212	6,00	0,098	0,902	1,840681	1,195184	21,6099	54,3892
7,7600	15,8333	4,99	0,083	0,917	1,831007	1,171138	21,0299	53,9464
6,6482	16,9375	4,00	0,067	0,933	1,820192	1,144406	20,4477	53,4685
4,9465	16,8012	3,00	0,051	0,949	1,807938	1,114309	19,8541	52,8937
3,5200	17,9476	2,00	0,035	0,965	1,793933	1,080159	19,2562	52,2456
1,8584	18,9386	1,00	0,018	0,982	1,777961	1,041538	18,6580	51,3874
Corps pur : Eau H ₂ O					1,759386	0,997057	18,0685	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,990757	1,584446		

Volumes apparents de l'acétate de potassium en solution aqueuse à 37°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ϕV {cm ³ .mol ⁻¹ }
11,0276	3,7452	30,00	0,351	0,649	1,923930	1,411163	32,6880	59,6068
9,5657	3,3658	28,96	0,343	0,657	1,922428	1,407248	32,3222	59,5102
10,6821	3,8880	28,00	0,335	0,665	1,920967	1,403438	31,9770	59,4163
10,0102	3,7785	26,99	0,327	0,673	1,919372	1,399285	31,6103	59,3125
20,0872	7,8736	26,00	0,319	0,681	1,917696	1,394925	31,2354	59,2017
19,4996	7,9517	24,99	0,310	0,690	1,915942	1,390366	30,8462	59,0764
19,5643	8,3058	24,00	0,302	0,698	1,914062	1,385484	30,4603	58,9579
19,1273	8,4838	22,97	0,293	0,707	1,912030	1,380213	30,0456	58,8168
19,6484	9,1010	22,00	0,284	0,716	1,909927	1,374762	29,6464	58,6849
19,0881	9,2631	21,00	0,274	0,726	1,907641	1,368845	29,2259	58,5375
18,9553	9,6967	19,92	0,264	0,736	1,904981	1,361967	28,7632	58,3724
18,1113	9,7135	19,00	0,255	0,745	1,902529	1,355639	28,3605	58,2266
17,2797	9,7903	17,98	0,245	0,755	1,899632	1,348169	27,9064	58,0558
18,1006	10,8446	17,01	0,235	0,765	1,896640	1,340467	27,4584	57,8778
16,3574	10,4363	15,97	0,223	0,777	1,893161	1,331528	26,9747	57,6875
17,6634	11,9994	15,00	0,213	0,787	1,889633	1,322478	26,5111	57,4972
14,9895	10,9160	13,99	0,201	0,799	1,885863	1,312827	26,0096	57,2369
14,6176	11,4527	13,01	0,190	0,810	1,881547	1,301802	25,5221	57,0372
14,1108	11,9887	11,99	0,178	0,822	1,876742	1,289557	25,0095	56,8124
13,1198	12,1580	11,00	0,165	0,835	1,871583	1,276445	24,4922	56,5685
12,5585	12,8042	9,99	0,153	0,847	1,865923	1,262102	23,9603	56,2970
11,6555	13,2049	8,99	0,139	0,861	1,859719	1,246429	23,4169	55,9960
10,7662	13,7269	7,99	0,126	0,874	1,852865	1,229175	22,8603	55,6587
9,8630	14,3588	7,00	0,112	0,888	1,845337	1,210298	22,2979	55,2872
8,8996	15,1212	6,00	0,098	0,902	1,836656	1,188625	21,7292	54,9667
7,7600	15,8333	4,99	0,083	0,917	1,827139	1,164982	21,1410	54,5176
6,6482	16,9375	4,00	0,067	0,933	1,816428	1,138520	20,5534	54,0736
4,9465	16,8012	3,00	0,051	0,949	1,804284	1,108706	19,9544	53,5601
3,5200	17,9476	2,00	0,035	0,965	1,790589	1,075325	19,3427	52,7998
1,8584	18,9386	1,00	0,018	0,982	1,774802	1,037158	18,7368	51,9695
Corps pur : Eau H ₂ O					1,756453	0,994296	18,1187	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,980240	1,562300		

Volumes apparents de l'acétate de potassium en solution aqueuse à 50°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ϕV {cm ³ .mol ⁻¹ }
10,9674	3,3875	32,99	0,3728	0,6272	1,924006	1,414592	33,8498	60,1374
9,9727	3,1766	31,99	0,3656	0,6344	1,922745	1,411298	33,5216	60,0620
11,1023	3,6498	31,00	0,3583	0,6417	1,921595	1,408296	33,1784	59,9551
11,0276	3,7452	30,00	0,3509	0,6491	1,919932	1,403958	32,8557	59,9215
9,5657	3,3658	28,96	0,3428	0,6572	1,918461	1,400124	32,4867	59,8205
10,6821	3,8880	28,00	0,3353	0,6647	1,916919	1,396109	32,1449	59,7419
10,0102	3,7785	26,99	0,3272	0,6728	1,915418	1,392203	31,7711	59,6224
20,0872	7,8736	26,00	0,3189	0,6811	1,913481	1,387167	31,4101	59,5608
19,4996	7,9517	24,99	0,3104	0,6896	1,911669	1,382460	31,0226	59,4485
19,5643	8,3058	24,00	0,3019	0,6981	1,909769	1,377529	30,6363	59,3364
19,1273	8,4838	22,97	0,2927	0,7073	1,907654	1,372048	30,2244	59,2142
19,6484	9,1010	22,00	0,2838	0,7162	1,905528	1,366543	29,8247	59,0903
19,0881	9,2631	21,00	0,2745	0,7255	1,903220	1,360574	29,4036	58,9514
18,9553	9,6967	19,92	0,2641	0,7359	1,900575	1,353742	28,9380	58,7880
18,1113	9,7135	19,00	0,2550	0,7450	1,898144	1,347471	28,5324	58,6427
17,2797	9,7903	17,98	0,2447	0,7553	1,895240	1,339991	28,0767	58,4791
18,1006	10,8446	17,01	0,2345	0,7655	1,892270	1,332353	27,6256	58,3026
16,3574	10,4363	15,97	0,2234	0,7766	1,888805	1,323457	27,1393	58,1168
17,6634	11,9994	15,00	0,2127	0,7873	1,885419	1,314779	26,6664	57,9001
14,9895	10,9160	13,99	0,2013	0,7987	1,881457	1,304645	26,1727	57,6968
14,6176	11,4527	13,01	0,1898	0,8102	1,877293	1,294017	25,6756	57,4691
14,1108	11,9887	11,99	0,1777	0,8223	1,872635	1,282157	25,1539	57,2161
13,1198	12,1580	11,00	0,1653	0,8347	1,867595	1,269357	24,6289	56,9499
12,5585	12,8042	9,99	0,1526	0,8474	1,862065	1,255352	24,0891	56,6508
11,6555	13,2049	8,99	0,1394	0,8606	1,855923	1,239846	23,5413	56,3427
10,7662	13,7269	7,99	0,1259	0,8741	1,849079	1,222628	22,9828	56,0181
9,8630	14,3588	7,00	0,1120	0,8880	1,841611	1,203912	22,4162	55,6430
8,8996	15,1212	6,00	0,0975	0,9025	1,833142	1,182780	21,8365	55,2506
7,7600	15,8333	4,99	0,0825	0,9175	1,823545	1,158950	21,2511	54,8691
6,6482	16,9375	4,00	0,0672	0,9328	1,812916	1,132705	20,6589	54,4178
4,9465	16,8012	3,00	0,0513	0,9487	1,800887	1,103188	20,0542	53,8726
3,5200	17,9476	2,00	0,0348	0,9652	1,787185	1,069804	19,4426	53,2194
1,8584	18,9386	1,00	0,0177	0,9823	1,771547	1,032017	18,8302	52,3418
Corps pur : Eau H ₂ O					1,753329	0,988411	18,2265	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,970327	1,537081		

Volumes apparents du propionate de potassium en solution aqueuse à 25°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ϕV {cm ³ .mol ⁻¹ }
9,6050	5,0384	17,00	0,234	0,766	1,877043	1,286699	31,1539	73,8923
9,4583	5,2705	16,00	0,224	0,776	1,874647	1,280614	30,5175	73,7099
9,0591	5,3838	15,00	0,213	0,787	1,872310	1,274686	29,8480	73,4361
8,7665	5,5862	13,99	0,201	0,799	1,869935	1,268669	29,1401	73,0676
8,2942	5,6890	13,00	0,190	0,810	1,867059	1,261393	28,4441	72,7549
7,9727	5,9242	12,00	0,178	0,822	1,863945	1,253528	27,7211	72,3799
7,7853	6,3106	11,00	0,165	0,835	1,860189	1,244059	26,9970	72,0590
7,0200	6,2583	10,00	0,153	0,847	1,856605	1,235041	26,2245	71,4969
6,6068	6,5451	9,00	0,140	0,860	1,852166	1,223896	25,4518	70,9936
6,1639	6,8682	8,00	0,126	0,874	1,846834	1,210544	24,6805	70,5536
5,5955	7,1267	7,00	0,112	0,888	1,840865	1,195642	23,8856	70,0170
5,0542	7,5108	6,00	0,098	0,902	1,833923	1,178372	23,0816	69,4665
4,4415	7,9202	5,00	0,083	0,917	1,826122	1,159045	22,2552	68,7401
3,6099	8,0472	4,00	0,067	0,933	1,816758	1,135951	21,4296	68,0814
2,7524	8,1811	3,00	0,051	0,949	1,806039	1,109662	20,5847	67,1516
1,9962	8,9004	2,00	0,035	0,965	1,793185	1,078344	19,7423	66,2091
1,0227	9,1210	1,00	0,018	0,982	1,777884	1,041354	18,8993	65,0354
Corps pur : Eau H ₂ O					1,759386	0,997057	18,0685	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,990757	1,584446		

Volumes apparents du propionate de potassium en solution aqueuse à 37°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	X_{sel}	X_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
9,8548	4,8811	18,00	0,245	0,755	1,874410	1,283626	31,9955	74,7304
9,6050	5,0384	17,00	0,234	0,766	1,872414	1,278555	31,3524	74,5112
9,4583	5,2705	16,00	0,224	0,776	1,870247	1,273055	30,6987	74,2778
9,0591	5,3838	15,00	0,213	0,787	1,868080	1,267562	30,0158	73,9665
8,7665	5,5862	13,99	0,201	0,799	1,865396	1,260768	29,3227	73,6982
8,2942	5,6890	13,00	0,190	0,810	1,862644	1,253811	28,6161	73,3637
7,9727	5,9242	12,00	0,178	0,822	1,859470	1,245801	27,8931	73,0248
7,7853	6,3106	11,00	0,165	0,835	1,855937	1,236900	27,1533	72,6519
7,0200	6,2583	10,00	0,153	0,847	1,852314	1,227791	26,3794	72,1243
6,6068	6,5451	9,00	0,140	0,860	1,847915	1,216754	25,6012	71,6344
6,1639	6,8682	8,00	0,126	0,874	1,842647	1,203571	24,8235	71,2048
5,5955	7,1267	7,00	0,112	0,888	1,836734	1,188819	24,0227	70,6883
5,0542	7,5108	6,00	0,098	0,902	1,830217	1,172615	23,1949	69,9831
4,4415	7,9202	5,00	0,083	0,917	1,822355	1,153144	22,3690	69,3442
3,6099	8,0472	4,00	0,067	0,933	1,812980	1,130035	21,5418	68,7828
2,7524	8,1811	3,00	0,051	0,949	1,802447	1,104214	20,6862	67,8424
1,9962	8,9004	2,00	0,035	0,965	1,789829	1,073479	19,8317	66,8465
1,0227	9,1210	1,00	0,018	0,982	1,774784	1,037115	18,9765	65,5297
Corps pur : Eau H ₂ O					1,756453	0,994296	18,1187	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,980240	1,562300		

Volumes apparents du propionate de potassium en solution aqueuse à 50°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ϕV {cm ³ .mol ⁻¹ }
9,0977	4,2687	19,00	0,255	0,745	1,871753	1,279914	32,8346	75,5113
9,8548	4,8811	18,00	0,245	0,755	1,869995	1,275448	32,2006	75,2958
9,6050	5,0384	17,00	0,234	0,766	1,868007	1,270402	31,5536	75,0811
9,4583	5,2705	16,00	0,224	0,776	1,865875	1,264996	30,8942	74,8455
9,0591	5,3838	15,00	0,213	0,787	1,863290	1,258451	30,2331	74,6612
8,7665	5,5862	13,99	0,201	0,799	1,860978	1,252604	29,5138	74,2971
8,2942	5,6890	13,00	0,190	0,810	1,858071	1,245263	28,8125	74,0219
7,9727	5,9242	12,00	0,178	0,822	1,855131	1,237850	28,0722	73,6242
7,7853	6,3106	11,00	0,165	0,835	1,851620	1,229013	27,3275	73,2599
7,0200	6,2583	10,00	0,153	0,847	1,847885	1,219630	26,5559	72,7903
6,6068	6,5451	9,00	0,140	0,860	1,843408	1,208409	25,7780	72,3569
6,1639	6,8682	8,00	0,126	0,874	1,838153	1,195272	24,9959	71,9602
5,5955	7,1267	7,00	0,112	0,888	1,832251	1,180562	24,1908	71,4883
5,0542	7,5108	6,00	0,098	0,902	1,825797	1,164531	23,3559	70,8167
4,4415	7,9202	5,00	0,083	0,917	1,818090	1,145462	22,5191	70,1793
3,6099	8,0472	4,00	0,067	0,933	1,808929	1,122900	21,6787	69,5936
2,7524	8,1811	3,00	0,051	0,949	1,798517	1,097395	20,8148	68,7152
1,9962	8,9004	2,00	0,035	0,965	1,786141	1,067272	19,9471	67,7120
1,0227	9,1210	1,00	0,018	0,982	1,771328	1,031490	19,0800	66,4758
Corps pur : Eau H ₂ O					1,753329	0,988411	18,2265	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,970327	1,537081		

Volumes apparents du butyrate de potassium en solution aqueuse à 25°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ϕV {cm ³ .mol ⁻¹ }
7,2222	3,5763	16,00	0,224	0,776	1,852700	1,225235	34,4620	91,3283
7,6099	4,0202	15,00	0,213	0,787	1,851180	1,221424	33,5918	91,0392
6,8363	3,8698	14,00	0,201	0,799	1,849490	1,217190	32,7008	90,7236
6,8231	4,1602	13,00	0,190	0,810	1,847638	1,212555	31,7833	90,3622
6,1916	4,0885	12,00	0,178	0,822	1,845519	1,207257	30,8515	89,9822
6,0941	4,3902	11,00	0,165	0,835	1,843125	1,201279	29,8909	89,5533
5,5621	4,4077	10,00	0,153	0,847	1,840475	1,194671	28,9024	89,0445
5,1958	4,5745	9,00	0,140	0,860	1,837402	1,187019	27,8926	88,4831
6,4993	6,4375	8,00	0,126	0,874	1,834132	1,178892	26,8414	87,7125
4,6343	5,2490	7,00	0,112	0,888	1,829662	1,167805	25,7956	87,1048
4,0706	5,3750	6,00	0,098	0,902	1,824975	1,156209	24,7101	86,1442
3,5023	5,5503	5,00	0,083	0,917	1,819162	1,141868	23,6061	85,0823
2,9686	5,8793	4,00	0,067	0,933	1,811912	1,124047	22,4980	83,9526
2,1563	5,6958	3,00	0,051	0,949	1,804089	1,104897	21,3252	81,5869
1,5474	6,1314	2,00	0,035	0,965	1,791119	1,073330	20,2895	81,9384
1,0629	8,4232	1,00	0,018	0,982	1,776868	1,038908	19,1832	81,0673
Corps pur : Eau H ₂ O					1,759386	0,997057	18,0685	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,990757	1,584446		

Volumes apparents du butyrate de potassium en solution aqueuse à 37°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ϕV {cm ³ .mol ⁻¹ }
5,6969	2,6550	17,00	0,234	0,766	1,849350	1,220351	35,5494	92,3918
7,2222	3,5763	16,00	0,224	0,776	1,848009	1,216989	34,6955	92,1299
7,6099	4,0202	15,00	0,213	0,787	1,846490	1,213184	33,8199	91,8536
6,8363	3,8698	14,00	0,201	0,799	1,844840	1,209054	32,9208	91,5397
6,8231	4,1602	13,00	0,190	0,810	1,843089	1,204676	31,9912	91,1602
6,1916	4,0885	12,00	0,178	0,822	1,840967	1,199375	31,0542	90,8002
6,0941	4,3902	11,00	0,165	0,835	1,838555	1,193357	30,0893	90,4011
5,5621	4,4077	10,00	0,153	0,847	1,835949	1,186864	29,0925	89,9028
5,1958	4,5745	9,00	0,140	0,860	1,832927	1,179345	28,0741	89,3539
6,4993	6,4375	8,00	0,126	0,874	1,829309	1,170362	27,0370	88,7816
4,6343	5,2490	7,00	0,112	0,888	1,824913	1,159470	25,9810	88,2082
4,0706	5,3750	6,00	0,098	0,902	1,820415	1,148352	24,8791	87,2320
3,5023	5,5503	5,00	0,083	0,917	1,814672	1,134197	23,7658	86,2404
2,9686	5,8793	4,00	0,067	0,933	1,807695	1,117060	22,6388	85,0782
2,1563	5,6958	3,00	0,051	0,949	1,800078	1,098427	21,4508	82,7465
1,5474	6,1314	2,00	0,035	0,965	1,787503	1,067837	20,3938	83,0041
1,0629	8,4232	1,00	0,018	0,982	1,773656	1,034401	19,2668	81,9195
Corps pur : Eau H ₂ O					1,756453	0,994296	18,1187	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,980240	1,562300		

Volumes apparents du butyrate de potassium en solution aqueuse à 50°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
7,6947	3,3891	17,99	0,245	0,755	1,846211	1,215431	36,6094	93,3276
5,6969	2,6550	17,00	0,234	0,766	1,845109	1,212669	35,7746	93,0639
7,2222	3,5763	16,00	0,224	0,776	1,843609	1,208912	34,9273	92,8595
7,6099	4,0202	15,00	0,213	0,787	1,842086	1,205100	34,0468	92,5931
6,8363	3,8698	14,00	0,201	0,799	1,840451	1,201012	33,1413	92,2840
6,8231	4,1602	13,00	0,190	0,810	1,838604	1,196398	32,2125	91,9497
6,1916	4,0885	12,00	0,178	0,822	1,836663	1,191554	31,2581	91,5383
6,0941	4,3902	11,00	0,165	0,835	1,834187	1,185382	30,2918	91,1794
5,5621	4,4077	10,00	0,153	0,847	1,831580	1,178894	29,2892	90,7010
5,1958	4,5745	9,00	0,140	0,860	1,828513	1,171271	28,2677	90,1964
6,4993	6,4375	8,00	0,126	0,874	1,824882	1,162263	27,2254	89,6645
4,6343	5,2490	7,00	0,112	0,888	1,820977	1,152596	26,1359	88,8919
4,0706	5,3750	6,00	0,098	0,902	1,816153	1,140682	25,0464	88,1298
3,5023	5,5503	5,00	0,083	0,917	1,810482	1,126717	23,9236	87,1693
2,9686	5,8793	4,00	0,067	0,933	1,803506	1,109598	22,7910	86,1174
2,1563	5,6958	3,00	0,051	0,949	1,796030	1,091325	21,5904	83,8349
1,5474	6,1314	2,00	0,035	0,965	1,783611	1,061138	20,5226	84,2548
1,0629	8,4232	1,00	0,018	0,982	1,770204	1,028786	19,3720	82,9598
Corps pur : Eau H ₂ O					1,753329	0,988411	18,2265	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,970327	1,537081		

Volumes apparents du valériate de potassium en solution aqueuse à 25°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
3,9590	3,5299	8,00	0,126	0,874	1,823090	1,151554	29,0102	104,9430
3,5748	3,6422	7,00	0,112	0,888	1,819849	1,143561	27,7203	104,2604
3,1533	3,7482	6,00	0,098	0,902	1,816567	1,135481	26,3638	103,1106
2,6775	3,8204	5,00	0,083	0,917	1,811692	1,123507	25,0199	102,2209
2,2851	4,0763	4,00	0,067	0,933	1,806180	1,110007	23,6264	100,7957
1,7470	4,1533	3,00	0,051	0,949	1,798928	1,092309	22,2289	99,2148
1,2423	4,4291	2,00	0,035	0,965	1,789199	1,068676	20,8351	97,6073
0,6658	4,7456	1,00	0,018	0,982	1,776620	1,038311	19,4345	95,2195
Corps pur : Eau H ₂ O					1,759386	0,997057	18,0685	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,990757	1,584446		

Volumes apparents du valériate de potassium en solution aqueuse à 37°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
4,2639	3,0405	10,00	0,153	0,847	1,823749	1,156589	31,7070	107,0163
4,9596	3,9295	9,00	0,140	0,860	1,821524	1,151090	30,4640	106,4747
3,9590	3,5299	8,00	0,126	0,874	1,819238	1,145447	29,1648	105,6870
3,5748	3,6422	7,00	0,112	0,888	1,815885	1,137183	27,8758	105,0958
3,1533	3,7482	6,00	0,098	0,902	1,812088	1,127842	26,5424	104,2961
2,6775	3,8204	5,00	0,083	0,917	1,807439	1,116433	25,1785	103,3657
2,2851	4,0763	4,00	0,067	0,933	1,801659	1,102288	23,7919	102,2905
1,7470	4,1533	3,00	0,051	0,949	1,794463	1,084741	22,3840	100,9495
1,2423	4,4291	2,00	0,035	0,965	1,785316	1,062539	20,9554	99,1320
0,6658	4,7456	1,00	0,018	0,982	1,773023	1,032878	19,5368	97,1244
Corps pur : Eau H ₂ O					1,756453	0,994296	18,1187	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,980240	1,562300		

Volumes apparents du valériate de potassium en solution aqueuse à 50°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
4,6039	2,9853	11,00	0,165	0,835	1,821758	1,154527	33,1084	108,2167
4,2639	3,0405	10,00	0,153	0,847	1,820474	1,151353	31,8512	107,4707
4,9596	3,9295	9,00	0,140	0,860	1,817463	1,143914	30,6551	107,2997
3,9590	3,5299	8,00	0,126	0,874	1,815071	1,138014	29,3553	106,5865
3,5748	3,6422	7,00	0,112	0,888	1,811546	1,129333	28,0695	106,1257
3,1533	3,7482	6,00	0,098	0,902	1,807706	1,119896	26,7307	105,4096
2,6775	3,8204	5,00	0,083	0,917	1,803360	1,109240	25,3417	104,3614
2,2851	4,0763	4,00	0,067	0,933	1,797562	1,095063	23,9489	103,4004
1,7470	4,1533	3,00	0,051	0,949	1,790757	1,078482	22,5139	101,8486
1,2423	4,4291	2,00	0,035	0,965	1,781572	1,056203	21,0811	100,2954
0,6658	4,7456	1,00	0,018	0,982	1,769576	1,027276	19,6433	98,2416
Corps pur : Eau H ₂ O					1,753329	0,988411	18,2265	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,970327	1,537081		

Volumes apparents du capronate de potassium en solution aqueuse à 25°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
3,1533	3,7482	6,00	0,098	0,902	1,807129	1,112329	28,1221	121,3159
2,6775	3,8204	5,00	0,083	0,917	1,803059	1,102381	26,5489	120,7488
2,2851	4,0763	4,00	0,067	0,933	1,798957	1,092379	24,8653	119,2995
1,7470	4,1533	3,00	0,051	0,949	1,793556	1,079244	23,1533	117,4164
1,2423	4,4291	2,00	0,035	0,965	1,775135	1,034741	19,7393	112,5281
0,6658	4,7456	1,00	0,018	0,982	1,785919	1,060738	21,4475	115,2920
Corps pur : Eau H ₂ O					1,759386	0,997057	18,0685	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,990757	1,584446		

Volumes apparents du capronate de potassium en solution aqueuse à 37°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
3,1533	3,7482	6,00	0,098	0,902	1,802556	1,104480	28,3219	122,7219
2,6775	3,8204	5,00	0,083	0,917	1,798559	1,094721	26,7346	122,2234
2,2851	4,0763	4,00	0,067	0,933	1,794532	1,084909	25,0365	120,8806
1,7470	4,1533	3,00	0,051	0,949	1,789263	1,072106	23,3074	119,1357
1,2423	4,4291	2,00	0,035	0,965	1,771559	1,029360	19,8425	114,4885
0,6658	4,7456	1,00	0,018	0,982	1,781803	1,054042	21,5838	117,2755
Corps pur : Eau H ₂ O					1,756453	0,994296	18,1187	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,980240	1,562300		

Volumes apparents du capronate de potassium en solution aqueuse à 50°C

m_{sel} {g}	m_{eau} {g}	m {mol.kg ⁻¹ }	x_{sel}	x_{eau}	T {s}	ρ {g.cm ³ }	V {cm ³ .mol ⁻¹ }	ΦV {cm ³ .mol ⁻¹ }
3,1533	3,7482	6,00	0,098	0,902	1,798169	1,096545	28,5268	124,0079
2,6775	3,8204	5,00	0,083	0,917	1,794278	1,087053	26,9232	123,5257
2,2851	4,0763	4,00	0,067	0,933	1,790293	1,077354	25,2121	122,2684
1,7470	4,1533	3,00	0,051	0,949	1,785122	1,064800	23,4673	120,6228
1,2423	4,4291	2,00	0,035	0,965	1,767888	1,023222	19,9615	116,3138
0,6658	4,7456	1,00	0,018	0,982	1,777793	1,047069	21,7275	118,9584
Corps pur : Eau H ₂ O					1,753329	0,988411	18,2265	
Corps pur : Tétrachlorure de carbone CCl ₄					1,970327	1,537081		

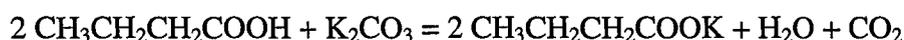
ANNEXE C

ÉLABORATION DES CARBOXYLATES DE POTASSIUM

En dehors du formiate et de l'acétate de potassium, les autres carboxylates sont difficiles à trouver sous forme commerciale, et ont très souvent un degré de pureté faible. Pour nos études de solubilité et densimétrique, les carboxylates de potassium ont été synthétisés au laboratoire.

I Synthèse des carboxylates de potassium

La réaction de synthèse est une réaction acido-basique d'un acide carboxylique sur un carbonate de potassium. Dans le cas du butyrate de potassium, la réaction est, en milieu aqueux :



Pour augmenter le taux de réaction, la solution aqueuse est placée dans un bac à ultrason ; cette procédure permet de libérer le dioxyde de carbone, et donc de déplacer l'équilibre. L'acide carboxylique est en légers excès stoechiométrique par rapport à la quantité de carbonate de potassium. Lorsque le dégagement gazeux de CO₂ est devenu imperceptible, la solution obtenue est placée à l'étuve pour dessiccation.

II Étape de purification

Dans le cas où des traces d'acide carboxylique subsistent dans le solide récupéré, celui-ci est lavé dans de l'éther, puis séché sur Buchner. Les traces de carbonates de potassium sont éliminées par dissolution sélective dans le méthanol : en effet les carboxylates sont solubles dans les alcools contrairement au carbonate de potassium. La solution alcoolique légèrement trouble est filtrée sur Buchner à travers une plaque filtrante de porosité 4

(pores de 10 à 16 μ m). Le carboxylate de potassium est ensuite extrait par évaporation sur évaporateur rotatif.

Le précipité est finalement lavé à l'éther. Selon les caractéristiques visuelles du solide obtenu, les étapes de purification peuvent être réitérées (ayant pour contrepartie une perte de produit).

III Contrôle de la pureté

Pour vérifier la qualité des sels obtenus, une étude calorimétrique a été entreprise pour déterminer le point de fusion, ainsi que les points de transition solide-solide. Les résultats des tests calorimétriques ont été comparés aux points déterminés lors des travaux de Ferloni et al. [1975], Bouaziz et Basset [1966], Ngeyi et al. [1990] et House et al. [1990]. Les études calorimétriques ont été réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (D.S.C.).

III.1 Calorimètre DSC2029 (TA instruments)

III.1.1 Description et principe de mesure

La figure C.1 présente le schéma de principe de la cellule de la DSC2029 ; elle est fondée sur le principe fluxmétrique dans lequel le disque de constantan permet le transfert de chaleur entre le four et les sites échantillon et référence. Le flux de chaleur différentiel entre l'échantillon et la référence est mesuré par des thermocouples de zones formés par l'interface entre le disque de constantan et des disques de chromel couvrant la surface des sites.

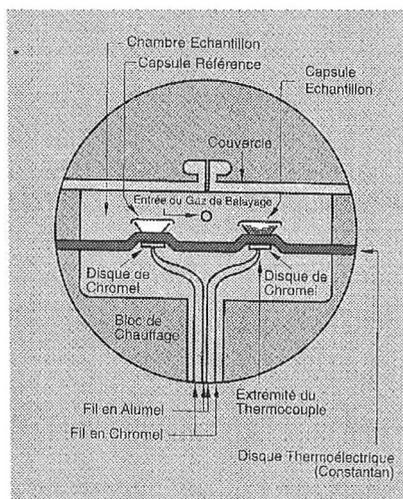


figure C.1 cellule du TA 2029

Les fils chromel et alumel fixés aux disques de chromel forment des thermocouples qui mesurent directement la température échantillon. La sensibilité thermique est maintenue

constante sur toute la plage de température (-150 à 725°C) par linéarisation électronique de la réponse de la cellule.

III.1.2 Résultats des analyses thermiques

Cas du formiate de potassium

KFo	nos travaux			littérature	
	Température {°C}	enthalpie {J.g ⁻¹ }	enthalpie {J.mol ⁻¹ }	Température {°C}	enthalpie {J.mol ⁻¹ }
fusion	155,73	109,26	9190,83	167,85	11704,00
sstr A	131,90	6,68	561,84	144,85	418,00

Cas de l'acétate de potassium

KAc	nos travaux			littérature	
	Température {°C}	enthalpie {J.g ⁻¹ }	enthalpie {J.mol ⁻¹ }	Température {°C}	enthalpie {J.mol ⁻¹ }
fusion	303,94	142,36	13971,21	304,85	15048,00
sstr A	144,87	4,25	417,03	148,85	418,00

Cas du propionate de potassium

KPr	nos travaux			littérature	
	Température {°C}	enthalpie {J.g ⁻¹ }	enthalpie {J.mol ⁻¹ }	Température {°C}	enthalpie {J.mol ⁻¹ }
fusion	362,76	165,11	18520,16	364,85	20064,00
sstr A	169,05	10,61	1190,12		
sstr B	77,23	14,69	1647,78	78,85	1713,80

Cas du butyrate de potassium

KBu	nos travaux			littérature	
	Température {°C}	enthalpie {J.g ⁻¹ }	enthalpie {J.mol ⁻¹ }	Température {°C}	enthalpie {J.mol ⁻¹ }
Cl	403,33	36,31	4581,69	403,85	4598,00
fusion	353,90	74,33	9380,95	352,85	10450,00
sstr A	289,32	27,88	3517,83	288,85	4180,00
sstr B					
sstr C	193,89	8,02	1012,12	193,85	836,00
sstr D					

Les pics de transition solide/solide (sstrA, sstrB) et (sstrC, sstrD) sont des pics dédoublés observés par Ferloni et Franzosini [1975], nos travaux ont mis en évidence l'existence de ces pics doubles, mais nous n'avons caractérisé que le pic principal (figure C.2). L'indication CL désigne la transition liquide- cristaux liquide.

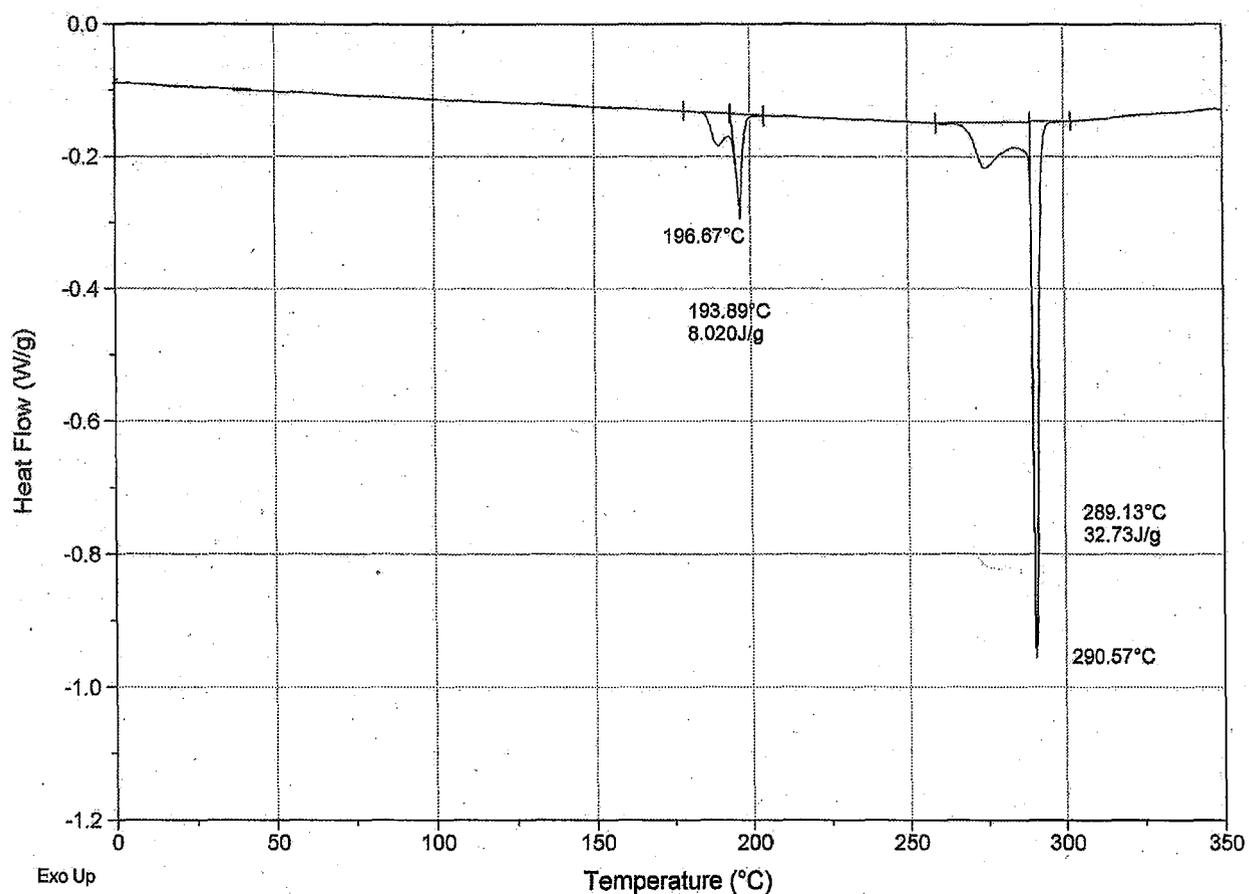


Figure C.2 Analyse du butyrate de potassium – mise en évidence des pics doubles

Cas du valériate et du capronate de potassium

KV _a	nos travaux		
	Température {°C}	enthalpie {J.g ⁻¹ }	enthalpie {J.mol ⁻¹ }
sstr A	314,04	107,62	15090,48
sstr B	124,25	2,44	341,86

KCa	nos travaux		
	Température {°C}	enthalpie {J.g ⁻¹ }	enthalpie {J.mol ⁻¹ }
sstr A	310,35	102,43	15799,06
sstr B	104,49	1,55	238,78

Ces produits ne présentent pas de points de fusion mesurables, leurs dégradations thermiques intervenant bien avant.

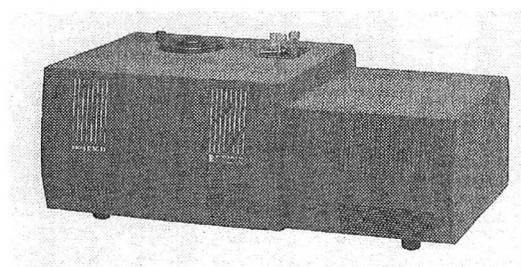
IV Conclusion

Les résultats obtenus sur nos produits synthétisés au laboratoire correspondent à ceux de la littérature, tant en température, qu'en nombre de transition solide/solide (sstr). Ces résultats probants pour les quatre premiers carboxylates permettent de valider le protocole de synthèse. Bien qu'en l'absence de données comparatives, nous pouvons raisonnablement considérer que le valériate et le capronate de potassium possèdent un degré de pureté similaire et satisfaisant.

ANNEXE D

DESCRIPTION DU CALORIMÈTRE μ DSC III (SETARAM)**I Description du calorimètre**

Le bloc calorimétrique du μ DSC III (figure D.1) est constitué d'un cylindre métallique doré possédant une conductivité thermique élevée. Ce montage assure une température très homogène, précisément réglée et contrôlée, qui détermine une très bonne stabilité de la ligne de base du calorimètre.

figure D.1 : μ DCS III

Deux cavités usinées dans le bloc reçoivent les cellules expérimentales (figure D.2). La cellule « mesure » reçoit l'échantillon ; la cellule « référence » contient un témoin inerte pour compenser l'effet thermique lié à l'échauffement de l'échantillon. Chaque cellule est entourée d'un fluxmètre plan de sensibilité très élevée qui assure la liaison thermique avec le bloc calorimétrique. Ces fluxmètres sont de bons conducteurs thermiques qui maintiennent la température des cellules identique à celle du bloc. Le montage en opposition des deux fluxmètres des cellules de mesure et de référence élimine les effets parasites communs aux deux cellules. Le capteur fluxmétrique ainsi défini confère une haute sensibilité au μ DSC III (limite de détection : $0,2\mu\text{W}$).

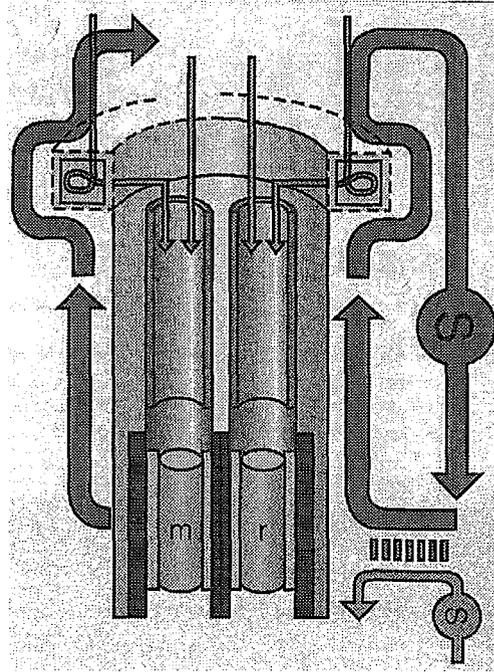


Figure D.2 Vue du bloc calorimétrique

II Analyse des courbes obtenues par DCS

Selon la nature de la transformation, l'analyse de la température est effectuée de façon différente. Ainsi la température de fin de solubilité est déterminée en relevant la valeur de la température au sommet de la courbe caractéristique de ce type de transformation. Une méthode courante de détermination de la température de ce type de transition consiste à prendre les tangentes en amont et aval du sommet de la courbe et le point de concourt définit la température de transition (figure D.3 a)

Dans le cas des invariants, la température de la transition est obtenue en prenant le point de concourt de la pente à la courbe avec la ligne de base. (figure D.3 b).

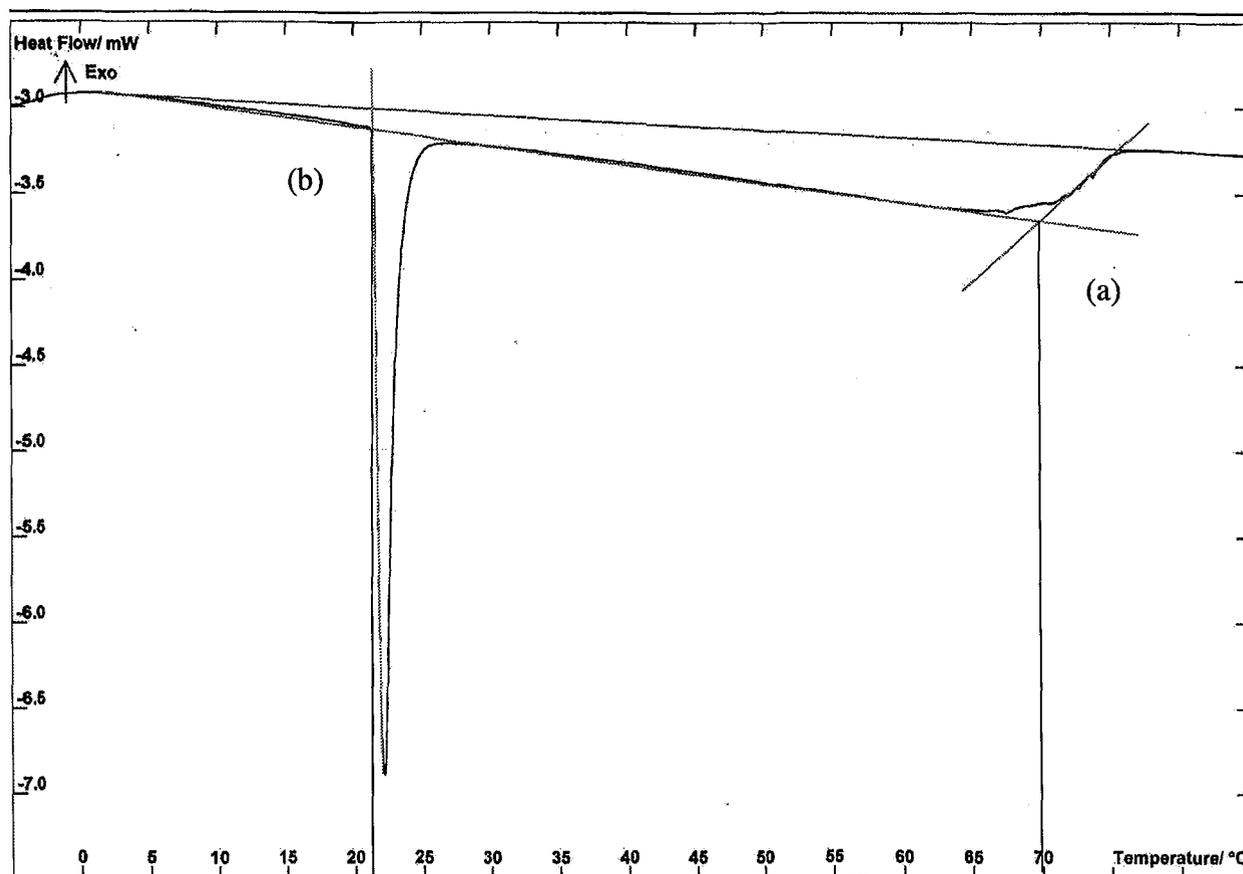


Figure D.3 Détermination des températures de transition : (a) détermination du sommet par concours des tangentes, (b) détermination de la température de l'invariant par concours de la tangente avec la ligne de base (en bleu)

III Présentation des résultats de DCSIII sur les carboxylates

III.1 Étude sur le propionate de potassium

masse KPr {g}	masse H ₂ O {g}	titre en sel	molalité {mol.kg ⁻¹ }	solubilité {°C}	péritectique {°C}
0,0197	0,0077	0,2912	22,80	78,75 *	60
	0,0085	0,2713	20,66	58,32 *	
	0,0093	0,2538	18,88	43,33	
0,2851	0,1145	0,2857	22,19	75 *	60
	0,1270	0,2650	20,01	54	
	0,1415	0,2445	17,96	35	
0,0928	0,0387	0,2780	21,37	68	
	0,0434	0,2556	19,06	45	

La colonne « solubilité » correspond à la température de fin de solubilisation de KPr• $\frac{2}{3}$ H₂O (* de la forme anhydre). La colonne « péritectique » désigne la température du péritectique.

III.2 Étude sur le butyrate de potassium

masse KBu {g}	masse H ₂ O {g}	titre en sel	molalité {mol.kg ⁻¹ }	solubilité {°C}	invariant {°C}
0,0964	0,0376	0,2679	20,31	67,42	21,46
	0,0410	0,2513	18,63	43,47	21,46
	0,0432	0,2416	17,68	32,59	21,4
	0,0448	0,2350	17,05		21,33

La colonne solubilité correspond à la température de fin de solubilisation de KBu•½H₂O.

La colonne « invariant » désigne la température de l'invariant

III.3 Étude sur le valériate de potassium

masse KV _a {g}	masse H ₂ O {g}	titre en sel	molalité {mol.kg ⁻¹ }	Solubilité1 {°C}	Solubilité2 {°C}	Eutectique {°C}
0,0540	0,0260	0,2106	14,81	59,01		42,64
	0,0271	0,2038	14,21	47,13		42,51
	0,0277	0,2003	13,90	42		42
	0,0287	0,1948	13,42	33,21 *	41,6	
	0,0297	0,1894	12,96	19,74 *	45,33	
	0,0306	0,1848	12,58	7,7 *	47,14	
	0,0318	0,1791	12,11		48,59	
	0,0342	0,1686	11,26		47,51	
	0,0352	0,1646	10,94		46,4	
	0,0371	0,1575	10,38		42,68	
	0,0404	0,1466	9,53		31,93	
	0,0413	0,1438	9,32		25,24	
	0,0424	0,1406	9,08		21,29	
	0,0445	0,1349	8,65		7,48	
	0,0465	0,1298	8,28		-6	

La colonne solubilité1 correspond à la température de fin de solubilisation de KV_a•xH₂O puis l'équilibre du solide avec la solution solide (*). La colonne solubilité2 correspond à la température de fin de solubilisation de la solution solide. La colonne « eutectique » désigne la température de l'eutectique.

III.4 Étude sur le capronate de potassium

masse KCa {g}	masse H ₂ O {g}	titre en sel	molalité {mol.kg ⁻¹ }	Solubilité1 {°C}	Eutectique {°C}	Solubilité2 {°C}
masse KCa g	masse H ₂ O g	titre en sel	molalité mol.kg ⁻¹	Solubilité1 °C	Péritectique °C	Solubilité2 °C
0,1410	0,0457	0,2649	20,00	86,1	8,43	
	0,0516	0,2419	17,72	63,7	8,24	
	0,0601	0,2151	15,21	24,76	7,59	
	0,0719	0,1864	12,71	8,11		
	0,0797	0,1712	11,47			89,54
	0,0989	0,1427	9,24			92,7
	0,1094	0,1308	8,36			84,75
	0,1295	0,1128	7,06			58,82
	0,1401	0,1052	6,52			35,08

La colonne solubilité1 correspond à la température de fin de solubilisation de KCa•xH₂O.

La colonne solubilité2 correspond à la température de fin de solubilisation de la solution solide. La colonne « eutectique » désigne la température de l'eutectique.

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

000

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR
Monsieur Jacques JOSE, Professeur, Université Claude Bernard, Villeurbanne
Monsieur Jean-Pierre GROLIER, Professeur, Université Blaise Pascal, Aubières

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur NICOLAS Christophe

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

«**Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions d'acétate de
potassium en solvant aqueux et mixte.**»

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "**GENIE DES PROCÉDES**"

Fait à Vandoeuvre le, 23-Septembre 2002

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Résumé :

Les électrolytes sont rencontrés aussi bien en sciences naturelles, en sciences du génie chimique qu'en sciences de l'environnement où ils interviennent en tant qu'agents polluants ou comme constituants de la biosphère. La description des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes en solvant aqueux ou mixte est d'une importance capitale dans de nombreux procédés de séparation, notamment les procédés de cristallisation ou de distillation. On comprend dès lors l'intérêt à la fois théorique et industriel que représente l'étude de ces systèmes. Parmi les électrolytes, l'acétate de potassium connaît de nombreux développements techniques mais l'absence de données expérimentales limite son exploitation en milieu industriel.

Ce travail constitue une contribution à la détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses et mixtes d'acétate de potassium et à leur représentation. Nous avons mesuré les équilibres liquide/solide à l'aide d'un dispositif mis au point au laboratoire et comparé les résultats avec des mesures en DSC. Nous avons utilisé un calorimètre C80 (SETARAM) afin de déterminer les enthalpies de dissolution dans l'eau et dans les mélanges eau/éthanol à plusieurs températures. Enfin nous avons mesuré les volumes molaires des solutions à l'aide d'un densimètre DMA 601 (ANTON PAAR).

La représentation de ces propriétés thermodynamiques a été obtenue à l'aide des modèles de Pitzer et de Chen. Ce travail établit une méthodologie pour l'étude des sels très solubles et souligne l'importance des données calorimétriques pour l'ajustement des paramètres des modèles thermodynamiques.

Abstract:

Electrolytes can be found in biology, as well as chemical engineering and environmental science in the form of polluting meters or as biosphere components. The description of thermodynamic properties of electrolyte solutions in aqueous or mixed solvents is critical in various separation processes, including crystallization or distillation. Therefore, the study of such systems is of great interest from a theoretical and industrial point of view. Due to a lack of experimental data, very few researches on potassium acetate lead to actual industrial applications.

This work is a contribution to the experimental determination of thermodynamic properties of potassium acetate solutions in aqueous or mixed solvent and to their representation. We have measured liquid/solid equilibrium thanks to an experimental device designed in the laboratory. We have used a C80 calorimeter (SETARAM) for the determination of dissolution enthalpies in water and in water/ethanol mixed solvents at several temperatures. Eventually, we have measured the molar volumes of solutions with a DMA 601 densitometer (ANTON PAAR)

This thermodynamic properties representation was obtained with Pitzer and Chen models. This work provides a methodological approach for study of highly soluble salts, and shows the importance of calorimetric data for parameter fitting of thermodynamic models.