



Gestion INIS
Doc. Enreg. le 25/3/89
N° TRN F. R. 9904682

**DÉTERMINATION DES ACTIVITÉS DES ESPÈCES
EN PHASE ORGANIQUE.**

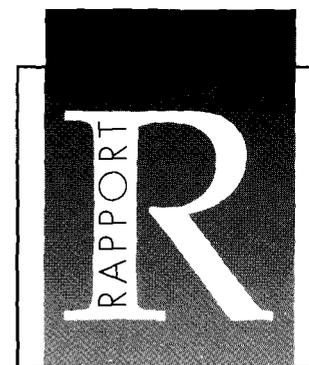
**APPLICATION D'UNIQUEAC ET UNIFAC À LA
MODÉLISATION DES SYSTÈMES D'EXTRACTION
LIQUIDE-LIQUIDE**

par
Béatrice RAT

DIRECTION DU CYCLE DU COMBUSTIBLE
DÉPARTEMENT DE RECHERCHE EN RETRAITEMENT
ET EN VITRIFICATION

SERVICE D'ÉTUDES ET DE MODÉLISATION
DES PROCÉDÉS

Centre d'études de la vallée du Rhône
site de Marcoule



**RAPPORT
CEA-R-5824**

DIRECTION DE L'INFORMATION
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

CEA/SACLAY 91191 GIF-SUR-YVETTE CEDEX FRANCE

DIRECTION DU CYCLE DU COMBUSTIBLE

1998

**Please be aware that all of the Missing Pages in this document were
originally blank pages**

**“DÉTERMINATION DES ACTIVITÉS DES ESPÈCES EN PHASE ORGANIQUE;
APPLICATION D'UNQUAC ET UNIFAC À LA MODÉLISATION DES
SYSTÈMES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE”**

Résumé -.Le retraitement des combustibles irradiés nucléaires usés a pour objectif de séparer les éléments réutilisables, l'uranium et le plutonium des autres éléments, produits de fissions et actinides mineurs. Le procédé industriel de retraitement, dénommé procédé PUREX, met en oeuvre l'extraction liquide-liquide comme méthode de séparation. Les codes numériques simulant les opérations d'extraction du procédé PUREX utilisent un modèle semi-empirique pour représenter le partage des différentes espèces mises en jeu. Dans le but d'accroître la précision et le caractère prédictif des modèles, nous avons recherché un outil théorique qui permette de quantifier précisément les effets de milieu, en particulier pour la phase organique pour laquelle peu de modèles sont disponibles. Le modèle de Sergievskii-Dannus permet de quantifier les écarts à l'idéalité dans les phases organiques saturées d'eau, mais avec, pour l'instant, des jeux de paramètres fonctions de la proportion extractant/diluant. Nous avons décidé d'explorer la voie offerte par les modèles UNQUAC et UNIFAC qui permettent d'évaluer les coefficients d'activité dans les phases non-électrolytiques en tenant compte des interactions mutuelles des molécules et de leur morphologie. UNIFAC est basé UNQUAC mais considère les molécules comme des assemblages de groupes structuraux. Avant d'appliquer ces modèles aux systèmes d'extraction, nous avons voulu tester les capacités de ces modèles sur des systèmes simples, systèmes binaires et ternaires. La modélisation des mélanges TBP/diluant avec UNQUAC a montré que des interactions de nature et de force très différentes pouvaient être représentées. L'application du concept de contribution de groupes (UNIFAC) aux mélanges TBP/alcane permet de représenter l'effet d'un allongement de la chaîne de l'alcane mais pas les effets de ramification. Dans les systèmes d'extraction d'eau TBP/diluant/H₂O/sel non extractible, UNQUAC ne permet pas de traduire la compétition entre le diluant et l'eau auprès de TBP lorsque l'interaction TBP-diluant est forte. Pour pallier ce défaut, nous avons utilisé le modèle Chem-UNIFAC qui tient compte de la formation de complexes en phases organiques et décrits ces complexes à l'aide de la contribution de groupes. Nous disposons avec Chem-UNIFAC d'un modèle qui prend en compte l'effet du diluant et qui permet de représenter des isothermes d'extraction avec le même jeu de paramètres quel que soit le titre en TBP. Chem-UNIFAC devrait pouvoir s'appliquer aux systèmes d'extraction d'acide nitrique et de nitrates métalliques.

“DETERMINATION OF SPECIES ACTIVITIES IN ORGANIC PHASE. MODELLING OF LIQUID-LIQUID EXTRACTION SYSTEM USING UNIQUAC AND UNIFAC MODELS”

Summary - The aim of nuclear fuel reprocessing is to separate reusable elements, uranium and plutonium from the other elements, fission products and minor actinides. PUREX process uses liquid-liquid extraction as separation method. Numerical codes for modelling the extraction operations of PUREX process use a semi-empirical model to represent the partition of species. To improve the precision and predictive nature of the models, we looked for a theoretical tool which permits to quantify medium effects, especially in the organic phase, for which few models are available. The Sergeivskii-Dannus model permits to quantify deviations from ideality in organic phase equilibrated with aqueous phase, but with parameters depending on extractant/diluent ratio. We decided to investigate UNIQUAC and UNIFAC models which permit to estimate activity coefficients in non-electrolytic phases taking account of the mutual interactions of molecules and their morphology. UNIFAC is based on UNIQUAC but molecules are considered as structural groups assemblies. Before applying these model to extraction systems, we investigate their abilities to describe simple systems, binary and ternary systems. UNIQUAC has been applied to TBP/diluent mixtures and permits to estimate activity coefficients for diluents whose interactions with TPB are very different in nature and strength. Group contribution (UNIFAC) applied to TBP/alkane mixtures permits to represent the effect of lengthening alkane chain but not the effect of branching. UNIQUAC fails to describe the TBP/diluent/water/non-extractible-salt systems in case of strong TBP diluent interactions. In order to obtain a correct description of these systems, we used the Chem-UNIFAC model, where the UNIFAC equation is supplemented with chemical equilibria allowing explicitly for complexes formation and where group contribution is used to describes complexes. We have with Chem-UNIFAC a model available which can take the effect of the diluent into account and permits to represent partition isotherms with the same parameters whichever is TBP/diluent ratio. Chem-UNIFAC proves to be potentially interesting for the description of extraction systems.

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité :
CHIMIE ANALYTIQUE

présentée par
Béatrice RAT

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

**DETERMINATION DES ACTIVITES DES ESPECES
EN PHASE ORGANIQUE
Application d'UNIQUAC et UNIFAC à la modélisation
des systèmes d'extraction liquide-liquide**

Soutenue le 9 septembre 1998 devant le jury composé de :

M. C. MADIC

Président

M. J.-P. MOULIN

Rapporteurs

M. G. COTE

M. B. DINH

M. P. DANNUS

M. P. TURQ

- Rapport CEA-R-5824 -

Centre d'Études de la Vallée du Rhône
Site de Marcoule

Direction du Cycle du Combustible
Département de Recherche en Retraitement et en Vitrification
Service d'Études et de Modélisation des Procédés

DÉTERMINATION DES ACTIVITÉS DES ESPÈCES EN PHASE ORGANIQUE.
APPLICATION D'UNQUAC ET UNIFAC À LA MODÉLISATION
DES SYSTÈMES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

par

Béatrice RAT

- Novembre 1998 -

AVANT PROPOS

Ces travaux ont commencé dans les laboratoires du Centre de Fontenay-aux-Roses du Commissariat à l'Energie Atomique et se sont achevés dans ceux du Centre de la Vallée du Rhône (Marcoule).

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur B. BOULLIS qui m'a accueillie au sein du Service d'Etudes et de Modélisation des Procédés.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur P. BARON qui m'a proposé ce sujet. Je le remercie de l'intérêt qu'il a manifesté pour mes travaux.

Monsieur B. DINH a suivi le déroulement de mes travaux. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour son soutien et la confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Je suis reconnaissante à Monsieur C. POITRENAUD, Professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, d'avoir dirigé mes travaux de recherche, ainsi qu'à Monsieur P. DANNUS qui s'est intéressé à ce travail.

Je remercie Messieurs G. COTE, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et J. P. MOULIN, Professeur à l'Ecole Centrale de Paris, d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie Messieurs P. TURQ, Professeur à l'Université P. & M. Curie et C. MADIC, Professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Monsieur A. BERES, Mesdames I. BISEL et L. BERTHON m'ont accueillie au sein de leurs laboratoires, je les remercie ainsi que tous les membres de ces laboratoires, Messieurs J.-M. MOREL, M. FAUCON, G. BONNEVILLE, Mesdames O. LEBOUILLE, D. SANS, C. GIMENEZ.

Enfin je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire de Modélisation des Procédés et du Laboratoire de Chimie Théorique et Structurale, et en particulier Monsieur H. ROUSSEL et Mademoiselle S. DURAND pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE - MODÉLISATION PHYSICO- CHIMIQUE DES SYSTÈMES D'EXTRACTION

I- INTRODUCTION.....	19
II- PHYSICO-CHIMIE DES SYSTÈMES D'EXTRACTION.....	19
II.1- INTRODUCTION	19
II.2- LES SOLUTIONS - LES SYSTÈMES D'EXTRACTION	19
II.2.1- <i>Interactions dans les liquides</i>	19
II.2.2- <i>Extraction liquide-liquide</i>	21
II.2.3- <i>Conclusion</i>	22
II.3- RAPPELS THERMODYNAMIQUES - EFFETS DE MILIEU	23
II.3.1- <i>Introduction</i>	23
II.3.2- <i>Enthalpie libre - potentiel chimique [17]</i>	23
II.3.3- <i>Activité [17, 43, 44]</i>	24
II.3.4- <i>Loi d'action de masse [45, 46]</i>	28
II.4- CONCLUSION.....	28
III- MODÈLES POUR LES PHASES ORGANIQUES	28
III.1- INTRODUCTION	28
III.2- MODÈLE DE SERGIEVSKII-DANNUS	29
III.2.1- <i>Introduction</i>	29
III.2.2- <i>Modèle de Sergievskii</i>	29
III.2.3- <i>Modification de Dannus</i>	30
III.2.4- <i>Application à l'extraction d'eau et d'acide nitrique par le TBP dilué</i>	31
III.2.5- <i>Discussion</i>	34
III.3- PRINCIPAUX MODÈLES POUR LES PHASES NON-ÉLECTROLYTIQUES	34
III.3.1- <i>Introduction</i>	34
III.3.2- <i>Discussion</i>	36
III.3.3- <i>Modèles UNIQUAC et UNIFAC</i>	36
III.3.3.1- <i>Introduction</i>	36
III.3.3.2- <i>Base théorique du modèle UNIQUAC</i>	37
III.3.3.2.1- <i>Théorie des deux fluides</i>	37
III.3.3.2.2- <i>De l'énergie interne à l'enthalpie libre</i>	38
III.3.3.3- <i>Concept de contribution de groupe, modèle UNIFAC</i>	40
III.3.3.4- <i>Utilisation d'UNIQUAC et UNIFAC</i>	42
IV- ETUDES PRÉCÉDENTES CONCERNANT L'UTILISATION DES MODÈLES UNIQUAC ET UNIFAC POUR DÉCRIRE LES SYSTÈMES D'EXTRACTION RENCONTRÉS DANS LE RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES NUCLÉAIRES	43
IV.1- INTRODUCTION.....	43

IV.2.- TRAVAUX DE ROZEN ET AL.	43
IV.2.1- Introduction.....	43
IV.2.2- Etude des mélanges TBP/diluant.....	43
IV.2.3- Solubilité mutuelle des phosphates de trialkyle et de l'eau.....	44
IV.2.4- Utilisation des paramètres de Yurkin et al.....	45
IV.2.5- Conclusions.....	45
IV.3- TRAVAUX DE LI ET AL.	46
IV.3.1- Introduction.....	46
IV.3.2- Modélisation des mélanges TBP/diluant.....	46
IV.3.2.1- Modélisation de Li et al.....	46
IV.3.2.2- Utilisation des paramètres de Li et al.....	46
IV.3.3- Modélisation des systèmes d'extraction.....	51
IV.3.3.1- Présentation des travaux.....	51
IV.3.3.2- Utilisation des paramètres de Chen et al.....	55
IV.3.3.3- Discussion	56
IV.3- CONCLUSION	56

CHAPITRE 2 : ETUDE DES MÉLANGES BINAIRES TBP/DILUANT

I- INTRODUCTION.....	59
I.1- INTERROGATIONS À PROPOS DES MODÈLES UNIQUAC ET UNIFAC	59
I.2- RECHERCHE D'ÉLÉMENTS DE RÉPONSE	59
II- ANALYSE DU COMPORTEMENT DES MÉLANGES TBP/DILUANT.....	60
II.1- INTRODUCTION - GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE MÉLANGE.....	60
II.2- INTERACTIONS DANS LES MÉLANGES TBP/DILUANT	61
II.2.1- Interactions entre les molécules de TBP.....	61
II.2.2- Mélanges TBP/alcane.....	61
II.2.3- Mélange TBP/chloroforme.....	62
II.2.4- Mélange TBP/tétrachlorure de carbone.....	62
II.3- ASSOCIATION DANS LES MÉLANGES TBP/DILUANT.....	62
III- DONNÉES EXPÉRIMENTALES DE LA LITTÉRATURE	62
III.1- INTRODUCTION	62
III.2- LES COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ	63
III.2.1- Les sources et les données.....	63
III.2.2- Commentaires - comparaison des données expérimentales.....	68
III.3- LES ENTHALPIES DE MÉLANGES	69
III.4- LES CONSTANTES DE FORMATION DE COMPLEXES.....	72
III.5- CONCLUSION	74
IV- ETUDE EXPÉRIMENTALE COMPLÉMENTAIRE DES MÉLANGES TBP/ALCANE	74
IV.1- INTRODUCTION.....	74

IV.2- RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE	75
IV.2.1- Pression de vapeur.....	75
IV.2.2- Pression osmotique.....	76
IV.2.3- Température de vaporisation.....	76
IV.3- TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES - CHOIX ET MISE EN ŒUVRE DE LA MÉTHODE DE DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DES PHASES GAZEUSES ET DES PRESSIONS PARTIELLES CORRESPONDANTES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE	77
IV.3.1- Techniques expérimentales associées à chaque type de mesure	77
IV.3.2- Mesures de pressions de vapeur et de concentrations en phase vapeur	78
IV.3.2.1- Introduction	78
IV.3.2.2- Mesure de pression.....	78
IV.3.2.2.1- Isoténiscopie	78
IV.3.2.2.2- Tonométrie	79
IV.3.2.3- Mesure de concentration en phase vapeur	79
IV.3.2.3.1- Chromatographie en phase gazeuse	79
IV.3.2.3.2- Spectrophotométrie infrarouge.....	80
IV.3.2.4- Conclusion.....	80
IV.4- ETUDE EXPÉRIMENTALE	80
IV.4.1- Introduction.....	80
IV.4.2- Montage expérimental.....	81
IV.4.2.1- Choix de la cuve infrarouge à gaz.....	81
IV.4.2.2- Le réacteur, la circulation de la phase gaz	81
IV.4.2.3- Améliorations du montage	81
IV.4.3- Méthodologie	82
IV.4.3.1- Préparation des mélanges.....	82
IV.4.3.2- Mise à l'équilibre.....	82
IV.4.3.3- Modification de la composition du mélange.....	83
IV.4.3.4- Difficultés rencontrées	83
IV.4.4- Résultats expérimentaux	84
IV.4.4.1- Conditions opératoires particulière à chaque type de mélange TBP/diluant.....	84
IV.4.4.2- Les coefficients d'activité.....	85
IV.4.4.3- Les volumes d'excès.....	86
V- CONCLUSIONS	89

CHAPITRE 3 :

EXAMEN DES MODÈLES UNIQUAC ET UNIFAC AU TRAVERS DE L'ÉTUDE DES MÉLANGES TBP/DILUANT

I- INTRODUCTION.....	91
II- APPLICATION DES MODÈLES UNIQUAC ET UNIFAC AUX MÉLANGES TBP/DILUANT	91
II.1- DESCRIPTION DES MÉLANGES EN TERMES DE COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ	91
II.1.1-Introduction.....	91
II.1.2- Modèle UNIQUAC appliqué à un mélange binaire TBP/diluant.....	91
II.1.3- Modèle UNIFAC.....	92

II.2- DESCRIPTION DES MÉLANGES EN TERMES DE COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ ET D'ÉQUILIBRES DE COMPLEXATION	93
III- ANALYSE DES RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION RÉALISÉE DANS CE TRAVAIL.....	95
III.1- MODÈLE UNIQUAC.....	95
<i>III.1.1- Résultats de la modélisation - Signification physique des paramètres d'interaction obtenus</i>	<i>95</i>
<i>III.1.2- Comparaison des parties combinatoire et résiduelle des coefficients d'activité en fonction des diluants</i>	<i>100</i>
<i>III.1.3- Aptitude du modèle à représenter les coefficients d'activité et les enthalpies de mélanges.....</i>	<i>101</i>
<i>III.1.4- Capacité prédictive d'UNIQUAC vis-à-vis d'un changement de température.....</i>	<i>104</i>
<i>III.1.5- Conclusion.....</i>	<i>110</i>
III.2- MODÈLE UNIFAC.....	110
<i>III.2.1- Introduction</i>	<i>110</i>
<i>III.2.2- Application du concept de contribution de groupes aux alcanes et au TBP.....</i>	<i>111</i>
III.2.2.1- Ajustement des paramètres d'interaction.....	111
III.2.2.2- Capacité prédictive d'UNIFAC vis-à-vis d'un changement du nombre d'atome de carbone de l'alcane pour les mélanges TBP/n-alcane.....	111
III.2.2.3- Capacité prédictive d'UNIFAC vis-à-vis d'un changement du nombre d'atomes de carbone de l'alcane et du phosphate de trialkyle.....	113
<i>III.2.2.3.1- Prévion de la miscibilité des mélanges phosphate de trialkyle/alcane</i>	<i>113</i>
<i>III.2.2.3.2- Vérification expérimentale des zones de démixtion</i>	<i>115</i>
III.2.2.4- Capacité prédictive d'UNIFAC vis-à-vis de la ramification de l'alcane et du phosphate de trialkyle.....	116
III.2.2.5- Conclusion.....	118
<i>III.2.3- Examen des termes combinatoire et résiduel des coefficients d'activité UNIFAC.....</i>	<i>118</i>
III.2.3.1- Introduction	118
III.2.3.2- Variation du terme résiduel du coefficient d'activité avec la longueur de chaîne ou le degré de ramification.....	119
III.2.3.3- Variation du terme combinatoire avec la longueur de chaîne ou le degré de ramification	119
III.2.3.4- Modification du terme combinatoire.....	122
III.2.3.5- Conclusion.....	123
III.3- DESCRIPTION DES MÉLANGES EN TENANT COMPTE DE LA FORMATION D'UN COMPLEXE DU TBP AVEC LE DILUANT.....	124
<i>III.3.1- Introduction</i>	<i>124</i>
<i>III.3.2- Résultats de la modélisation.....</i>	<i>124</i>
<i>III.3.3- Variation des termes résiduels et combinatoires des coefficients d'activité avec la prise en compte de complexes.....</i>	<i>127</i>
<i>III.3.4- Apport des équilibres de complexation dans la description des mélanges TBP/diluant.....</i>	<i>129</i>
III.4- CONCLUSIONS	129

CHAPITRE 4 : ELABORATION D'UN MODÈLE D'EXTRACTION D'EAU DANS LES SYSTÈMES TBP/DILUANT/H₂O/SEL NON EXTRACTIBLE

I- INTRODUCTION.....	131
II- DONNÉES EXPÉRIMENTALES	131
II.1- INTRODUCTION	131
II.2- ETUDE EXPÉRIMENTALE DE L'EXTRACTION DE L'EAU DANS LES SYSTÈMES TBP/DILUANT/H ₂ O/SEL NON EXTRACTIBLE	132
II.2.1- Introduction.....	132
II.2.2- Les phases aqueuses	132
II.2.3- Les mélanges organiques.....	133
II.2.4- Mise à l'équilibre des phases organique et aqueuse.....	133
II.2.5- Caractérisation des phases à l'équilibre.....	133
II.2.5.1- Phase aqueuse	133
II.2.5.2- Phase organique	134
II.2.6- Comportement des systèmes d'extraction pour les fortes concentrations de LiCl.....	134
II.2.6.1- Observations et commentaires.....	134
II.2.6.2- Expériences complémentaires.....	135
II.2.6.3- Bibliographie	135
II.2.6.4- Conclusion	135
II.3- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	136
II.3.1- Isothermes d'extraction d'eau dans les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/LiCl.....	136
II.3.2- Isothermes d'extraction d'eau dans d'autres systèmes TBP/diluant/H ₂ O/LiCl.....	139
II.3- CONCLUSION.....	142
III- MODÉLISATION.....	142
III.1- INTRODUCTION	142
III.2- L'EAU EN PHASE ORGANIQUE	143
III.3- MODÉLISATION AVEC UNIQUAC ET UNIFAC	143
III.3.1- Extraction de l'eau dans les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/LiCl.....	143
III.3.1.1- Introduction	143
III.3.1.2- Modèle UNIQUAC	145
III.3.1.3- Modèle UNIFAC.....	151
III.3.1.3.1- Introduction.....	151
III.3.1.3.2- Modèle "UNIFAC groupe phosphate" appliqué au système TBP/H ₂ O/sel non extractible	152
III.3.1.3.3- Modèle "UNIFAC groupe TBP".....	154
III.3.2- Extraction de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H ₂ O/LiCl dans le cas d'interactions TBP-diluant fortes.....	158
III.3.2.1- Introduction	158
III.3.2.2- Système TBP/CCl ₄ /H ₂ O/LiCl.....	158
III.3.2.3- Système TBP/HCCl ₃ /H ₂ O/LiCl.....	160
III.3.3- Comparaison des résultats - discussion	161
III.3.3.1- Cas d'interactions faibles TBP-diluant (alcane).....	161
III.3.3.2- Cas d'interactions fortes TBP-diluant (HCCl ₃ , CCl ₄)	162
III.4- MODÉLISATION AVEC CHEM-UNIFAC	162

III.4.1- Introduction	162
III.4.2- Les équilibres chimiques - Mise en équation du système	162
III.4.4- Résultats de la modélisation	165
III.4.4.1- Extraction de l'eau pour le système TBP/H ₂ O/sel non extractible.....	165
III.4.4.2- Extraction de l'eau dans les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/sel non extractible.....	168
III.4.4.3- Extraction de l'eau pour le système TBP/CCl ₄ /H ₂ O/LiCl.....	172
III.4.4.3- Extraction de l'eau pour le système TBP/HCCl ₃ /H ₂ O/LiCl.....	174
III.4.4.4- Discussion	175
III.5- CONCLUSIONS	176

CONCLUSION

ANNEXES

ANNEXE A : MODÈLES UNIQAC ET UNIFAC	185
<i>Annexe A.1 Evaluation des paramètres structuraux r et q.....</i>	<i>185</i>
<i>Annexe A.2 Expressions de l'enthalpie libre, de l'enthalpie et des coefficients d'activité.....</i>	<i>186</i>
ANNEXE B : RELATIONS THERMODYNAMIQUES	189
<i>Annexe B.1 Conditions de stabilité d'un mélange [17].....</i>	<i>189</i>
<i>Annexe B.2 Grandeurs de mélanges et grandeurs d'excès</i>	<i>191</i>
<i>Annexe B.3 Utilisation de la relation de Gibbs-Duhem pour déterminer les coefficients d'activités du TBP dans les mélanges TBP/Diluant.....</i>	<i>192</i>
<i>Annexe B.4 Relation entre coefficients apparents et réels dans un mélange A/B où les molécules s'associent [17]</i>	<i>193</i>
ANNEXE C : ANNEXE EXPÉRIMENTALE	195
<i>Annexe C.1 Mesure des pressions de vapeur - Isoténiscope</i>	<i>195</i>
<i>Annexe C.2 Mesure des coefficients dans les mélanges TBP/diluant - Montage.....</i>	<i>197</i>
<i>Annexe C.3 Préparation des mélanges TBP/diluant et calcul des coefficients d'activité.....</i>	<i>199</i>
<i>Annexe C.4 Mesure des masses volumiques</i>	<i>202</i>
<i>Annexe C.5 Dosage de l'eau en phase organique - Méthode Karl Fischer.....</i>	<i>204</i>
<i>Annexe C.6 Préparation des mélanges organiques à partir de TBP saturé d'eau.....</i>	<i>205</i>
<i>Annexe C.7 Détermination des fractions molaires et des molalités dans les phases organiques d'extraction à l'équilibre</i>	<i>206</i>
ANNEXE D : BILANS DE MATIÈRE DANS LES SYSTÈMES TBP (E)/DILUANT (D)/H₂O (W)/SEL NON EXTRACTIBLE.....	207
ANNEXE E : TABLEAUX DE DONNÉES EXPÉRIMENTALES	209

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 :

Bibliographie générale - modélisation physico-chimique des systèmes d'extraction

Figure 1- 1 :	Isothermes expérimentales et calculées d'extraction d'acide nitrique par le TBP dilué dans du dodécane en fonction de la molalité d'acide nitrique de la phase aqueuse à 25°C [11, 12] (molalité en phase organique par rapport au TBP pour le TBP pur et par rapport au dodécane pour le TBP dilué)	33
Figure 1- 2 :	Isothermes expérimentales et calculées d'extraction d'eau par le TBP dilué dans du dodécane en fonction de la molalité d'acide nitrique de la phase aqueuse à 25°C [11, 12] (molalité en phase organique par rapport au TBP pour le TBP pur et par rapport au dodécane pour le TBP dilué)	33
Figure 1- 3 :	Illustration de la théorie des deux fluides pour un mélange binaire	37
Figure 1- 4 :	Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/hexane à 25°C Valeurs expérimentales [36] et comparaison entre les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li <i>et al.</i> [36] ou de ces paramètres permutés.....	47
Figure 1- 5 :	Coefficients d'activité dans les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C Valeurs expérimentales [36] et comparaison entre les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li <i>et al.</i> [36] ou de ces paramètres permutés <i>les courbes avec les paramètres de Li et al. (—) et ceux de Li et al. (.....) permutés se superposent</i>	48
Figure 1- 6 :	Coefficients d'activité dans les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C Valeurs expérimentales [36] et comparaison entre les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li <i>et al.</i> [36] ou de ces paramètres permutés.....	48
Figure 1- 7 :	Enthalpies des mélanges TBP/hexane à 25°C Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et valeurs calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li <i>et al.</i> [36] permutés ...	49
Figure 1- 8 :	Enthalpies des mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et valeurs calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li <i>et al.</i> [36] permutés ...	50
Figure 1- 9 :	Enthalpies des mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et valeurs calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li <i>et al.</i> [36] permutés ...	50
Figure 1- 10 :	Isothermes de partage expérimentales et calculées à l'aide d'UNIFAC d'eau et d'acide nitrique [27] Système TBP(66%vol) / n-C ₇ H ₁₆ / HNO ₃ / H ₂ O (25°C)	54
Figure 1- 11 :	Isothermes de partage expérimentales et calculées à l'aide d'UNIFAC d'eau et de nitrate d'uranyle [27] Système TBP(66%vol) / n-C ₇ H ₁₆ / UO ₂ (NO ₃) ₂ / H ₂ O (25°C)	54

CHAPITRE 2 :

Etude des mélanges binaires TBP/diluant

Figure 2- 1 :	Coefficients d'activité de l'alcane dans les mélanges TBP/alcane à 25°C Données expérimentales de Rozen <i>et al.</i> [38] et de Li <i>et al.</i> [36].....	64
Figure 2- 2 :	Coefficients d'activité du TBP dans les mélanges TBP/alcane à 25°C Données expérimentales de Rozen <i>et al.</i> [38] et de Li <i>et al.</i> [36].....	64
Figure 2- 3 :	Coefficients d'activité dans les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C Données expérimentales de Rozen <i>et al.</i> [38] et de Li <i>et al.</i> [36].....	65
Figure 2- 4 :	Coefficients d'activité dans les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C Données expérimentales de Rozen <i>et al.</i> [38] et de Li <i>et al.</i> [36].....	65
Figure 2- 5 :	Coefficients d'activité de l'heptane dans les mélanges TBP/heptane pour des températures de 20 à 60°C à partir des pressions partielles expérimentales de Karchenko [85].....	66

Figure 2- 6 :	Coefficients d'activité du tétrachlorure de carbone dans les mélanges TBP/CCl ₄ pour des températures de 20 à 60°C à partir des pressions partielles expérimentales de Karchenko [85].....	67
Figure 2- 7 :	Coefficients d'activité du chloroforme dans les mélanges TBP/HCCl ₃ pour des températures de 20 à 50°C à partir des pressions partielles expérimentales de Karchenko [85].....	68
Figure 2- 8 :	Enthalpie de mélange (TBP/hexane) [77, 87].....	70
Figure 2- 9 :	Enthalpie de mélange (TBP/décane) à 25°C [77, 86, 88].....	70
Figure 2- 10 :	Enthalpies de mélanges [77] - TBP/alcane (25°C).....	71
Figure 2- 11 :	Enthalpie de mélange des systèmes TBP/ HCCl ₃ (25°C) [77, 88].....	71
Figure 2- 12 :	Enthalpie de mélange des systèmes TBP/ CCl ₄ (25°C) [77, 86, 88].....	72
Figure 2- 13 :	Coefficients d'activité expérimentaux du diluant dans les mélanges binaires TBP/octane [36], TBP/décane, TBP/ <i>isooctane</i> et TiBP/octane à 25°C.....	85
Figure 2- 14 :	Volume d'excès des mélanges TBP/octane, TBP/ <i>isooctane</i> et TiBP/octane à 25°C.....	88

CHAPITRE 3 :

Examen des modèles UNIQUAC et UNIFAC au travers de l'étude des mélanges TBP/Diluant

Figure 3- 1 :	Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/alcane à 25°C Comparaison entre les valeurs expérimentales de Li <i>et al.</i> [36] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail, c. f. Tableau 3- 4).....	96
Figure 3- 2 :	Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C Comparaison entre les valeurs expérimentales de Li <i>et al.</i> [36] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail, c. f. Tableau 3- 5).....	96
Figure 3- 3 :	Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C Comparaison entre les valeurs expérimentales de Li <i>et al.</i> [36] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail, c. f. Tableau 3- 5).....	97
Figure 3- 4 :	Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/hexane à 25°C Comparaison entre les valeurs expérimentales de Rozen <i>et al.</i> [38] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur ces valeurs.....	98
Figure 3- 5 :	Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C Comparaison entre les valeurs expérimentales de Rozen <i>et al.</i> [38] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur ces valeurs.....	98
Figure 3- 6 :	Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C Comparaison entre les valeurs expérimentales de Rozen <i>et al.</i> [38] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur ces valeurs.....	99
Figure 3- 7 :	Enthalpies des mélanges TBP/hexane à 25°C. Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et calculées par nous-mêmes à l'aide du modèle UNIQUAC (paramètres d'interaction ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen <i>et al.</i> [38]).....	103
Figure 3- 8 :	Enthalpies des mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C. Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et calculées par nous-mêmes à l'aide du modèle UNIQUAC (paramètres d'interaction ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen <i>et al.</i> [38]).....	103
Figure 3- 9 :	Enthalpies des mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C. Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et calculées par nous-mêmes à l'aide du modèle UNIQUAC (paramètres d'interaction ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen <i>et al.</i> [38]).....	104
Figure 3- 10 :	Coefficients d'activité expérimentaux [85] et calculés (ce travail) de l'heptane pour les mélanges TBP/heptane pour des températures variant de 20°C à 50°C.....	105
Figure 3- 11 :	Coefficients d'activité expérimentaux [85] et calculés (ce travail) du tétrachlorure de carbone dans les mélanges TBP/CCl ₄ pour des températures variant de 20°C à 50 °C.....	106
Figure 3- 12 :	Coefficients d'activité expérimentaux [85] et calculés (ce travail) du chloroforme pour les mélanges TBP/HCCl ₃ pour des températures variant de 20°C à 50°C.....	107
Figure 3- 13 :	Coefficients d'activité expérimentaux et calculés du diluant en fonction de la température pour une fraction molaire de TBP de 0,7 pour les mélanges TBP/heptane, TBP/CCl ₄ et TBP/HCCl ₃	108

Figure 3- 14 :	Coefficients d'activité expérimentaux et calculés à l'aide d'UNIFAC pour les mélanges TBP/alcane à 25°C Les paramètres d'interaction ont été ajustés sur les données expérimentales de Rozen et al. [38] pour les mélanges TBP/hexane	112
Figure 3- 15 :	Enthalpies expérimentales et calculées à l'aide d'UNIFAC (ce travail) pour les mélanges TBP/alcane à 25°C Les paramètres d'interaction ont été ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen et al. [38] pour les mélanges TBP/hexane.....	113
Figure 3- 16 :	Enthalpies libres de mélange des systèmes phosphate de tripropyle/nonane et phosphate de tripropyle/hexadécane calculées à l'aide d'UNIFAC (ce travail) à 25°C	114
Figure 3- 17 :	Enthalpies libres de mélange des systèmes phosphate de triéthyle/hexane, phosphate de triéthyle/heptane et phosphate de triéthyle/octane calculées calculées à l'aide d'UNIFAC (ce travail) à 25°C.....	115
Figure 3- 18 :	Coefficients d'activité expérimentaux et calculés à l'aide d'UNIFAC (ce travail) de l'alcane pour les mélanges TBP/octane, TiBP/octane et TBP/isooctane Les paramètres d'interaction ont été ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen et al. [38] pour les mélanges TBP/hexane.....	117
Figure 3- 19 :	Coefficients d'activité apparents, expérimentaux [38] et calculés à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C	125
Figure 3- 20 :	Diagramme de répartition des espèces dans les mélanges TBP/CCl ₄	125
Figure 3- 21 :	Coefficients d'activité apparents, expérimentaux [38] et calculés à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C	126
Figure 3- 22 :	Diagramme de répartition des espèces dans les mélanges TBP/HCCl ₃	126

CHAPITRE 4 :

Elaboration d'un modèle d'extraction d'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible

Figure 4- 1:	Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 8,5) à 25°C	137
Figure 4- 2 :	Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/LiCl (%TBP volumique 30) à 25°C	137
Figure 4- 3 :	Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 45,5) à 25°C.....	138
Figure 4- 4 :	Données expérimentales de Roddy et al. [105] concernant la solubilité de l'eau dans le TBP à 25°C	138
Figure 4- 5 :	Nombre de moles d'eau par mole de TBP en phase organique pour les systèmes TBP/alcane/H ₂ O.....	139
Figure 4- 6 :	Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/diluant/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 8,5) à 25°C	140
Figure 4- 7 :	Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/diluant/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 20,4) à 25°C.....	140
Figure 4- 8 :	Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 45,5) à 25°C.....	141
Figure 4- 9 :	Solubilités de l'eau dans le TBP, expérimentale (Roddy et al. [105]) et calculée à l'aide d'UNIUQUAC (ce travail) en fonction de l'activité d'eau à 25°C	146
Figure 4- 10 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIUQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Hexane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,6 ; 20,4 et 45,4) à 25°C	148
Figure 4- 11 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIUQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Octane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,5) à 25°C	148
Figure 4- 12 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIUQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Isooctane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,6 et 45,5) à 25°C	149
Figure 4- 13 :	Coefficients d'activité de l'alcane dans les mélanges TBP/alcane à 25°C - Valeurs expérimentales pour l'hexane, l'heptane, l'octane et le décane, valeurs calculées avec UNIUQUAC pour le dodécane.....	150

Figure 4- 14 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Dodécane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 26,4 et 45,5) à 25°C	151
Figure 4- 15 :	Solubilités de l'eau dans le TBP, expérimentale (Roddy <i>et al.</i> [105]) et calculée à l'aide d'"UNIFAC groupe phosphate" (ce travail) en fonction de l'activité d'eau à 25°C	153
Figure 4- 16 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentale et calculée à l'aide d'"UNIFAC groupe TBP" pour les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 8,5) à 25°C	156
Figure 4- 17 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentale et calculée à l'aide d'"UNIFAC groupe TBP" pour les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 20,4) à 25°C	156
Figure 4- 18 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentale et calculée à l'aide d'"UNIFAC groupe TBP" pour le système TBP/Dodécane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 26,35) à 25°C	157
Figure 4- 19 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentale et calculée à l'aide d'"UNIFAC groupe TBP" pour les systèmes TBP/alcane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaire 45,5) à 25°C	157
Figure 4- 20 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/CCl ₄ /H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,2) à 25°C	159
Figure 4- 21 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/HCCl ₃ /H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,5) à 25°C	161
Figure 4- 22 :	Solubilités de l'eau dans le TBP, expérimentale (Roddy <i>et al.</i> [105]) et calculée à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) à 25°C	165
Figure 4- 23 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Hexane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,6 ; 20,4 et 45,4) à 25°C	170
Figure 4- 24 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Octane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,5) à 25°C	170
Figure 4- 25 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Isooctane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,6 et 45,5) à 25°C	171
Figure 4- 26 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Dodécane/H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 26,4 et 45,5) à 25°C	171
Figure 4- 27 :	Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées (ce travail) à l'aide d'UNIQUAC et de Chem-UNIFAC pour les systèmes TBP/CCl ₄ /H ₂ O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,2) à 25°C	173

ANNEXES

ANNEXE C : ANNEXE EXPERIMENTALE

Figure C.1- 1 :	Appareil de mesure des pressions de vapeurs totales.....	196
Figure C.1- 2 :	Isoténiscope	196
Figure C.2- 1 :	Cuve gaz infrarouge avec manchon chauffant et contrôleur de température.....	197
Figure C.2- 2 :	Schémas de la cuve de mesure IR.....	197
Figure C.2- 3 :	Schéma du montage expérimental pour la mesure de concentration en phase vapeur	198

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1 :

Bibliographie générale - modélisation physico-chimique des systèmes d'extraction

Tableau 1- 1: Principaux modèles thermodynamiques pour les phases liquides non électrolytiques [17]	35
Tableau 1- 2: Valeurs des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés par Li <i>et al.</i> [36] pour les mélanges TBP/hexane, TBP/CCl ₄ et TBP/HCCl ₃ <i>Les valeurs des paramètres d'interaction dans le tableau ci-dessus sont celles ajustées par Li et al. après permutation du paramètre adiluant, TBP avec le paramètres aTBP, diluant</i>	47
Tableau 1- 3: Valeur des paramètres de volume R et de surface Q des groupes [27]	53
Tableau 1- 4: Valeur des paramètres d'interaction a _{nm} [27]	53

CHAPITRE 2 :

Étude des mélanges binaires TBP/diluant

Tableau 2- 1: Constantes apparentes de formation des complexes TBP.CCl ₄ et TBP.HCCl ₃ (échelle des concentrations) à 20°C en présence d'hexane (ou de cyclohexane dans le cas des mesures RMN) [80, 81]	73
Tableau 2- 2: Constante apparente de formation du complexe TBP.HCCl ₃ (échelle des fractions molaires) [80, 81]	74
Tableau 2- 3: Techniques expérimentales pour atteindre les coefficients d'activité	77
Tableau 2- 4: Pression de vapeur et concentration en phase vapeur des alcanes à 25°C [91]	78
Tableau 2- 5: Caractéristiques des mesures de concentration de diluant en phase vapeur au-dessus des mélanges TBP/diluant	84

CHAPITRE 3 :

Examen des modèles UNIQUAC et UNIFAC au travers de l'étude des mélanges TBP/Diluant

Tableau 3- 1: Matrice des paramètres d'interaction UNIQUAC pour un mélange TBP/diluant	92
Tableau 3- 2: Paramètres stoechiométriques $v_k^{(i)}$ $v_k^{(i)}$ nombre de groupe k dans une molécule i	92
Tableau 3- 3: Matrice des paramètres d'interaction UNIFAC pour un système TBP/diluant	93
Tableau 3- 4: Paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur les données expérimentales de Li <i>et al.</i> [36] concernant les mélanges TBP/hexane, TBP/heptane et TBP/octane	95
Tableau 3- 5: Paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés sur les données expérimentales Li <i>et al.</i> [36] concernant les mélanges TBP/CCl ₄ et TBP/HCCl ₃	95
Tableau 3- 6: Paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur les données expérimentales de Rozen <i>et al.</i> [38] concernant les mélanges TBP/hexane, TBP/CCl ₄ et TBP/HCCl ₃	97
Tableau 3- 7: Ecarts quadratiques moyens et écarts moyens entre les coefficients d'activité expérimentaux [38] et ceux calculés à l'aide d'UNIQUAC pour les mélanges TBP/hexane, TBP/CCl ₄ et TBP/HCCl ₃ * E_{quad} et E_{moy} calculés sans tenir compte des points $x_{TBP}=0,99$ pour $\gamma_{diluant}$ et $x_{TBP}=0,01$ pour γ_{TBP}	100

Tableau 4- 20 : Ecart moyen et écart quadratique moyen entre les concentrations d'eau expérimentales (ce travail) et celle calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) et de Chem-UNIFAC (ce travail).....	173
Tableau 4- 21 : Paramètres d'interaction Chem-UNIFAC (TBP/HCCl ₃ /H ₂ O).....	175
Tableau 4- 22 : Rapport des concentrations calculées d'eau complexée et d'eau libre pour les systèmes TBP/CCl ₄ /H ₂ O avec prise en compte ou non d'un complexe TBP.CCl ₄	175

ANNEXES

Tableau E- 1 : Coefficients d'activité expérimentaux de Rozen <i>et al.</i> [38] pour les mélanges TBP/Hexane à 25°C.....	209
Tableau E- 2 : Coefficients d'activité expérimentaux de Li <i>et al.</i> [36] pour les mélanges TBP/Hexane à 25°C.....	210
Tableau E- 3 : Coefficients d'activité expérimentaux de Li <i>et al.</i> [36] pour les mélanges TBP/Heptane à 25°C.....	210
Tableau E- 4 : Coefficients d'activité expérimentaux de Karchenko <i>et al.</i> [85] pour les mélanges TBP/Heptane pour des températures variant de 20 à 60°C.....	211
Tableau E- 5 : Coefficients d'activité expérimentaux de Li <i>et al.</i> [36] pour les mélanges TBP/Octane à 25°C.....	211
Tableau E- 6 : Coefficients d'activité expérimentaux (ce travail) pour les mélanges TBP/Octane à 25°C.....	212
Tableau E- 7 : Coefficients d'activité expérimentaux (ce travail) pour les mélanges TBP/Décane à 25°C.....	212
Tableau E- 8 : Coefficients d'activité expérimentaux (ce travail) pour les mélanges TBP/Isooctane à 25°C.....	213
Tableau E- 9 : Coefficients d'activité expérimentaux (ce travail) pour les mélanges TBP/Octane à 25°C.....	213
Tableau E- 10 : Coefficients d'activité expérimentaux de Rozen <i>et al.</i> [38] pour les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C.....	214
Tableau E- 11 : Coefficients d'activité expérimentaux de Li <i>et al.</i> [36] pour les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C.....	214
Tableau E- 12 : Coefficients d'activité expérimentaux de Karchenko <i>et al.</i> [85] pour les mélanges TBP/CCl ₄ pour des températures variant de 20 à 60°C.....	215
Tableau E- 13 : Coefficients d'activité expérimentaux de Rozen <i>et al.</i> [38] pour les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C.....	216
Tableau E- 14 : Coefficients d'activité expérimentaux de Li <i>et al.</i> [36] pour les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C.....	216
Tableau E- 15 : Coefficients d'activité expérimentaux de Karchenko <i>et al.</i> [85] pour les mélanges TBP/HCCl ₃ pour des températures variant de 20 à 60°C.....	217
Tableau E- 16 : Enthalpies de mélange expérimentales de Pyartman <i>et al.</i> [77] pour les mélanges TBP/alcane à 25°C (valeurs obtenues à partir de courbes expérimentales).....	217
Tableau E- 17 : Enthalpies de mélange expérimentales de Tsimering <i>et al.</i> [87] pour les mélanges TBP/Hexane à 30°C.....	218
Tableau E- 18 : Enthalpies de mélange expérimentales de Fomin <i>et al.</i> [86] pour les mélanges TBP/Décane à 25°C.....	218
Tableau E- 19 : Enthalpies de mélange expérimentales de Afanas'ev <i>et al.</i> [88] pour les mélanges TBP/Décane à 25°C.....	219
Tableau E- 20 : Enthalpies de mélange expérimentales de Pyartman <i>et al.</i> [77] pour les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C.....	219
Tableau E- 21 : Enthalpies de mélange expérimentales de Fomin <i>et al.</i> [86] pour les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C.....	220
Tableau E- 22 : Enthalpies de mélange expérimentales de Afanas'ev <i>et al.</i> [88] pour les mélanges TBP/CCl ₄ à 25°C.....	220
Tableau E- 23 : Enthalpies de mélange expérimentales de Pyartman <i>et al.</i> [77] pour les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C.....	221
Tableau E- 24 : Enthalpies de mélange expérimentales de Afanas'ev <i>et al.</i> [88] pour les mélanges TBP/HCCl ₃ à 25°C.....	221
Tableau E- 25 : Solubilités de l'eau dans le TBP en fonction de l'activité d'eau à 25°C Données expérimentales de Roddy <i>et al.</i> [105].....	222
Tableau E- 26 : Données expérimentales à l'équilibre (θ=25°C) de Mokili [11, 12] Système d'extraction TBP/Dodécane/H ₂ O/LiCl.....	223

Tableau E- 27 : Données expérimentales à l'équilibre (ce travail) Système d'extraction TBP/Hexane/H ₂ O/LiCl ($\theta=25^{\circ}\text{C}$)	224
Tableau E- 28 : Données expérimentales à l'équilibre (ce travail) Système d'extraction TBP/Octane/H ₂ O/LiCl ($\theta=25^{\circ}\text{C}$)	224
Tableau E- 29 : Données expérimentales à l'équilibre (ce travail) Système d'extraction TBP/ <i>Iso</i> octane/H ₂ O/LiCl ($\theta=25^{\circ}\text{C}$)	225
Tableau E- 30 : Données expérimentales à l'équilibre (ce travail) Système d'extraction TBP/Dodécane/H ₂ O/LiCl ($\theta=25^{\circ}\text{C}$)	225
Tableau E- 31 : Données expérimentales à l'équilibre (ce travail) Système d'extraction TBP/CCl ₄ /H ₂ O/LiCl ($\theta=25^{\circ}\text{C}$)	226
Tableau E- 32 : Données expérimentales à l'équilibre (ce travail) Système d'extraction TBP/HCCl ₃ /H ₂ O/LiCl ($\theta=25^{\circ}\text{C}$)	226

INTRODUCTION

Le retraitement des combustibles nucléaires usés a deux objectifs. D'une part, séparer les éléments réutilisables (Uranium et Plutonium). D'autre part, conditionner les déchets ultimes, produits de fission et actinides mineurs, sous une forme apte au stockage pendant des milliers d'années. Le procédé industriel de retraitement, dénommé procédé PUREX, met en œuvre l'extraction liquide - liquide comme méthode de séparation. Notre objectif est de simuler les opérations de séparation. La simulation présente un grand intérêt pour l'industriel car elle lui permet, notamment, de conduire les opérations d'extraction et de réaliser l'analyse de sûreté de celles-ci.

L'extraction liquide - liquide est basée sur les limites de miscibilité et la distribution de solutés entre deux phases non miscibles. Les compositions des phases à l'équilibre dépendent de nombreuses variables comme la température, la nature chimique et les concentrations des constituants des phases. Le travail de modélisation a pour objet de relier de façon quantitative les variables qui décrivent chacune des phases à l'équilibre.

La première approche englobe les modèles empiriques. Dans ce cas, le but est de décrire les résultats expérimentaux par des formules mathématiques dont les paramètres n'ont pas toujours un sens chimique. Ces formules ne peuvent ensuite être utilisées que dans des conditions proches de celles qui ont servi à la détermination des valeurs numériques des paramètres. Une seconde approche semi-empirique consiste à écrire les équilibres de partage et à décrire les constantes d'équilibres comme des fonctions de la composition [1-6]. En effet, dans les systèmes d'extraction liés au retraitement du combustible nucléaire, il y a d'une part une phase aqueuse électrolytique, d'autre part une phase organique contenant une espèce solvatante. Les solutés, acide nitrique ou nitrates métalliques se trouvent sous des formes chimiques différentes dans les deux phases. L'extraction d'une espèce se fait grâce à une réaction de solvation. Les codes de calculs modélisant les opérations du procédé PUREX utilisent cette approche semi-empirique. Le formalisme utilisé consiste à supposer que les constantes des équilibres de partage sont des fonctions de la concentration des ions nitrate de la phase aqueuse, fonctions qui sont déterminées en exploitant des mesures de coefficients de distribution appropriées.

Une autre approche, celle que nous avons choisie de poursuivre par la suite, procède d'une démarche thermodynamique :

- La thermodynamique définit un certain nombre de grandeurs, énergie, enthalpie libre, entropie, potentiel chimique et établit des relations différentielles entre elles. Ces grandeurs sont des fonctions de la température, de la pression et de la composition des phases. Les relations établies entre ces grandeurs et notamment entre les potentiels chimiques permettent d'apporter une réponse exacte mais abstraite (mathématique) au problème des équilibres. Il faut en outre noter que, dans nos systèmes, les espèces se trouvant sous des formes chimiques différentes dans les deux phases, la relation d'égalité des potentiels chimiques d'une espèce dans toutes les phases ne suffit pas. Il est nécessaire d'utiliser la loi d'action de masse associée aux équilibres d'extraction.
- La thermodynamique classique ne peut à elle seule déterminer les valeurs numériques des enthalpies libres, constantes thermodynamiques d'équilibres et potentiels chimiques. La première étape pour établir des relations numériques entre le potentiel chimique d'une espèce et les variables température, pression et composition, est d'introduire une fonction

auxiliaire : le coefficient d'activité. On définit une solution liquide idéale et on décrit les déviations par rapport à ce comportement idéal en termes de fonctions d'excès. Les coefficients d'activité donnent une mesure quantitative de l'écart au comportement idéal.

Différentes théories des solutions et de méthodes de corrélation semi-empirique sont utilisées pour exprimer la non-idéalité des solutions. La première approche, globale, tente de mettre en équation la variation du coefficient d'activité d'un composé en fonction d'un ou plusieurs paramètres physico-chimiques de la solution. Une deuxième approche consiste à dire que les propriétés thermodynamiques, macroscopiques, d'un mélange sont, en définitive, déterminées par les forces intermoléculaires qui agissent entre les espèces qu'il contient.

De nombreuses théories permettent de décrire le comportement des phases aqueuses électrolytiques, elles relèvent soit d'une approche globale comme la méthode de Zdanovskii-Stokes-Robinson [7] soit d'une approche analytique comme le modèle de Debye-Hückel. La méthode de Zdanovskii-Stokes-Robinson est basée sur la comparaison du comportement des mélanges complexes de plusieurs constituants avec celui des solutions binaires (eau/soluté) de chacun de ses constituants. Il ne nécessite pas de connaître la nature des interactions. Le modèle de Debye-Hückel met en équation les interactions électrostatiques à longue distance que les ions exercent les uns sur les autres. Des expressions plus complexes comme celle de Pitzer [8, 9] ajoutent des termes empiriques pour tenir compte des interactions à courte distance.

Concernant les phases organiques, là encore, deux approches peuvent être envisagées :

- Le modèle de Sergievskii-Dannus [10-15] constitue une approche globale dans laquelle le paramètre physico-chimique choisi, pour mettre en équation la variation des coefficients d'activité des espèces dans les phases organiques d'extraction, est l'activité d'eau. Ce modèle suppose que l'écart à l'idéalité dans ces phases est dû essentiellement aux phénomènes d'hydratation et de solubilisation de l'eau. Ce modèle permet de représenter de façon correcte les isothermes de partage des espèces. Cependant, un certain nombre de sources de non-idéalité, notamment les interactions entre les espèces chimiques et le diluant et les effets entropiques non-idéaux, ne sont pas exprimées de façon explicite, mais regroupées dans un terme supposé constant le long d'une isotherme, *i. e.* pour une proportion extractant /diluant constante. Ce modèle présente plusieurs inconvénients : en premier lieu, ses paramètres ne s'appliquent qu'à une proportion extractant/diluant, en second lieu, les coefficients d'activité ne sont pas entièrement évalués mais seulement leur variation avec l'activité d'eau, la variation des isothermes avec la température ne peut être prévue et enfin la nature du diluant n'est pas prise en compte de façon explicite.
- Les modèles UNIQUAC [16, 17] et UNIFAC [18, 19], qui font partie des modèles basés sur la thermodynamique statistique (Wilson, NRTL (Non-Random between Two Liquids), UNIQUAC (Universal Quasi-chemical), UNIFAC (Universal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficients). UNIQUAC permet d'évaluer les coefficients d'activité des espèces chimiques dans les phases non-électrolytiques en tenant compte de leurs interactions mutuelles et de leur morphologie. UNIFAC reprend UNIQUAC mais considère les molécules comme des assemblages de groupes structuraux. Ce type de modèle permet d'évaluer l'enthalpie libre d'excès, l'enthalpie et les coefficients d'activité à l'aide de paramètres structuraux sur les molécules et de paramètres d'interaction binaires. Ce type de modèle a été utilisé avec succès pour des solutions non-électrolytiques binaires ou ternaires contenant des molécules organiques courantes

(hydrocarbures, alcools, cétones ...). Ce type de modèle est également désormais utilisé en association avec des modèles de type Debye-Hückel pour décrire les interactions à courtes distances dans les solutions électrolytiques [20-24] et décrire le comportement de solutions qui contiennent à la fois des électrolytes et des molécules neutres. Des essais d'application à des systèmes d'extraction d'acides et d'espèces métalliques ont été réalisés récemment [25-29].

Nous avons choisi d'explorer la voie offerte par les modèles UNIQUAC et UNIFAC car leur structure devrait permettre de pallier certains défauts du modèle Sergievskii-Dannus. En particulier, l'effet du diluant doit être pris en compte. Ce dernier point est important, notamment pour la raison suivante. Les opérations d'extraction liquide - liquide sont basées sur les limites de solubilité. Pour les systèmes qui nous intéressent, les espèces que l'on cherche à séparer se distribuent entre une phase aqueuse et une phase organique. Cependant, dans certaines conditions, la phase organique elle-même se scinde en deux phases, l'une riche en diluant, l'autre riche en extractant. Ce phénomène, dit de "troisième phase", est notamment sensible à la nature du diluant [30-35]. Pour espérer prévoir un tel phénomène, le modèle utilisé pour décrire la non-idéalité des phases organiques doit, d'une part prendre en compte l'effet du diluant, d'autre part évaluer entièrement les coefficients d'activité.

L'objet de cette thèse a été de faire un bilan des travaux relatifs à l'utilisation du modèle UNIFAC dans le domaine du nucléaire [25, 27, 36-39] puis de reprendre et poursuivre ces travaux afin d'examiner les possibilités des modèles UNIQUAC et UNIFAC à l'égard de la description des systèmes d'extraction rencontrés dans le retraitement des combustibles nucléaires usés.

Le travail d'évaluation de ces modèles a débuté pour les mélanges TBP/diluant puis pour les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible. Ces systèmes sont relativement simples du point de vue du nombre de constituants (systèmes binaires et ternaires) mais complexes et variés du point de vue des tailles et des formes des molécules et des interactions entre elles. Ces systèmes permettent, d'une part de tester la prise en compte de la nature du diluant par les modèles UNIQUAC et UNIFAC, d'autre part, en particulier pour les mélanges TBP/diluant, d'examiner les possibilités de ces modèles à la prédiction de plusieurs propriétés thermodynamiques (coefficients d'activité, enthalpies de mélanges). En outre, même en l'absence d'acide ou de nitrate métallique, nous sommes déjà confrontés à la formation de complexes en phase organique.

Nous avons sélectionné des diluants couvrant un large domaine de nature et de force d'interaction avec le phosphate de tributyle : chloroforme, tétrachlorure de carbone, alcanes avec des longueurs de chaîne et des degrés de ramification différents. Nous avons été amenés à compléter les données expérimentales disponibles dans la littérature. Pour cela nous sommes intéressés aux techniques de mesures des coefficients d'activité et nous avons mis au point une méthode basée sur la mesure de la concentration en phase vapeur du diluant par spectrophotométrie infrarouge. Cela a permis de comparer les comportements des mélanges phosphate de trialkyle/alcane en fonction des longueurs de chaîne et de la ramification du phosphate de trialkyle et de l'alcane.

Après avoir étudié le comportement des mélanges phosphate de trialkyle/diluant, l'aptitude du modèle UNIQUAC à décrire chaque type de comportement rencontré a été testée. Nous avons également évalué les limites d'application de la contribution de groupes sur les alcanes. Dans le cas d'interaction forte TBP-diluant, nous avons testé le modèle Chem-UNIFAC qui tient compte d'une non-idéalité chimique des mélanges avec la formation

d'espèces nouvelles (complexes du TBP avec le diluant) et d'une non-idéalité physique due aux interactions de ces espèces formées avec UNIFAC. Nous avons ainsi pu évaluer les modèles UNIQUAC et UNIFAC, identifier les limites de ces modèles, notamment dans l'application de la contribution de groupes, et de vérifier la cohérence entre les paramètres d'interaction ajustés et le comportement connu des systèmes binaires TBP/diluant.

Nous avons poursuivi ce travail par l'étude de l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible. De même que pour l'étude des mélanges phosphate de trialkyle/diluant, la base de données expérimentales a dû être complétée. L'étude expérimentale a porté sur les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible, les diluants étant ceux étudiés précédemment et le sel non extractible étant présent pour fixer l'activité d'eau et donc la quantité d'eau en phase organique. Les modèles UNIQUAC et UNIFAC ont ensuite été appliqués. Dans le cas d'interactions fortes TBP-diluant, nous avons mis en évidence l'incapacité de décrire l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible en tenant compte uniquement d'interactions physiques. Dans ce cas, l'utilisation du modèle Chem-UNIFAC s'est avéré nécessaire pour traduire la compétition du diluant et de l'eau auprès du TBP.

CHAPITRE 1 :

Bibliographie générale - modélisation physico-chimique des systèmes d'extraction

I- Introduction

Nous avons choisi une approche thermodynamique pour modéliser le partage des espèces dans les systèmes d'extraction liquide - liquide. S'il est indispensable de définir toutes les grandeurs thermodynamiques et les relations qu'elles peuvent avoir entre elles, il est cependant clair que la thermodynamique classique ne permet pas de déterminer les valeurs numériques de ces grandeurs. En effet, la thermodynamique ne décrit pas les effets de milieu et c'est l'examen des forces intermoléculaires qui agissent au sein des différentes phases de nos systèmes d'extraction qui va nous permettre de décrire les effets de milieu.

II- Physico-chimie des systèmes d'extraction

II.1- Introduction

La théorie de l'extraction est liée à la thermodynamique, la théorie des solutions, la chimie de coordination et les bases théoriques de la liaison chimique.

L'amélioration de la modélisation du partage des espèces lors de l'extraction liquide-liquide, passe par la recherche de l'ensemble des équilibres qui gouvernent les systèmes et par la quantification de l'effet de milieu. Celle-ci nécessite la recherche des causes possibles d'écarts à l'idéalité dans les phases aqueuse et organique.

II.2- Les solutions - les systèmes d'extraction

II.2.1- Interactions dans les liquides

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre toutes les molécules du mélange. Pour construire un modèle, il est nécessaire de comprendre la nature de ces forces.

Les forces intermoléculaires peuvent être classées en cinq groupes [17, 40] :

1. Les forces électrostatiques entre deux ions et entre un ion et un dipôle,
2. Les forces d'orientation ou forces de Keesom entre les dipôles (quadrupôle) permanents,
3. Les forces "d'induction" entre un dipôle permanent et un dipôle induit,
4. Les forces de dispersion ou forces de London entre un dipôle induit et un autre dipôle induit,

Les forces de van der Waals regroupent les forces entre dipôles permanents, entre dipôle permanent et dipôle induit et entre dipôles induits.

Remarques sur l'origine des dipôles :

- une molécule peut être dissymétrique, du point de vue chimique, à cause des effets inductifs . Cela se traduit également par une dissymétrie du point de vue

électrique. La molécule possède alors un moment dipolaire. Exemple TBP $\mu=3.07$ D, H_2O $\mu=1.83$ D, $HCCl_3$ $\mu=1.15$ D [41]. Le moment dipolaire d'une molécule varie avec la polarité du milieu.

- Lorsqu'une molécule est symétrique, son nuage électronique peut être déformé sous l'influence d'un champ électrique : la molécule possède alors un moment dipolaire induit. Le moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique et à la polarisabilité de la molécule. Le champ électrique peut être dû à la présence de molécules polaires.
 - En l'absence de tout champ extérieur, il existe des fluctuations dans le temps de la répartition spatiale des charges électriques autour des noyaux. Cette hétérogénéité crée momentanément un moment dipolaire.
5. Les forces spécifiques chimiques qui peuvent conduire à la formation de complexes, *i. e.* à la formation de liaisons chimiques faibles (liaison donneur-accepteur et liaison hydrogène)

Exemple des effets des forces spécifiques : l'acétone est un meilleur solvant pour l'acétylène que pour l'éthylène, car il peut former des liaisons hydrogène avec l'acétylène.

Les effets chimiques sont habituellement classés en association et solvation. L'association est la tendance qu'ont des molécules identiques à former des dimères voire des polymères. La solvation est la tendance qu'ont des molécules de nature différente à former des complexes. L'aptitude d'une molécule à la solvation ou à l'association est reliée à sa structure électronique.

Dans la catégorie des interactions spécifiques, on trouve d'une manière générale les interactions de type donneur-accepteur de doublet électronique. Ces interactions correspondent à la formation de liaisons de coordination entre molécules de solvant "donneur" et solutés "accepteurs" (cations métalliques notamment) ou entre molécules de solvant "accepteur" et solutés "donneurs" (anions notamment). La force de ces interactions n'a pas été exprimée et évaluée au moyen d'une relation mathématique comme dans le cas des interactions électrostatiques. Des classements empiriques de pouvoir donneur, d'une part, et de pouvoir accepteur, d'autre part, ont été établis pour quelques solvants. Qualitativement ces pouvoirs se classent de la façon suivante :

pouvoir donneur :

NH_3 et amines aliphatiques > DMSO (CH_3SOCH_3) > méthanol > H_2O > acétone > benzène

pouvoir accepteur :

H_2O > CH_3CO_2H > alcools, amides > DMSO > dichloroéthane > acétone > benzène > CCl_4 > n-hexane

La liaison hydrogène existe pour les couples (X-H, X-H) où X est un atome électronégatif lié de façon covalente à l'hydrogène, ainsi que pour les couples (X-H, =X). L'existence de cette liaison permet d'expliquer les propriétés de certains matériaux.

La liaison hydrogène est notablement plus forte que les autres interactions dipôle-dipôle (forces de Keesom). Il y correspond des énergies de 8 à 40 kJ/mol. Il s'y ajoute, d'autre part, les forces de dispersion (forces de London), a priori du même ordre de grandeur que dans les composés de masses molaires comparables. De telles énergies restent cependant encore faibles par rapport aux énergies des liaisons covalentes, qui se situent entre 200 et 400 kJ/mol.

Les forces intermoléculaires interviennent de la façon suivante lorsque l'on considère un mélange de molécules A et B. Pour réaliser ce mélange, il faut vaincre les forces d'attraction A-A et B-B. Cela nécessite de fournir de l'énergie ($\Delta H > 0$). L'apparition d'interaction A-B est exothermique ($\Delta H < 0$). L'enthalpie de mélange est donc liée à la différence d'énergies d'interaction entre les différentes molécules dans le mélange et les molécules dans leur liquide pur respectif (AB-AA et AB-BB). Il faut ajouter à cela un facteur entropique, l'entropie du système augmente lors du mélange, ce qui est favorable au mélange.

Les forces intermoléculaires dépendent non seulement de leur distance centre à centre, mais aussi de l'orientation relative des molécules. Les effets de forme sont particulièrement sensibles lorsque les molécules sont proches ce qui est le cas dans les liquides.

Les différences de point d'ébullition entre des alcanes ayant un même nombre de carbone mais des degrés de ramification différents mettent en évidence ces effets : l'alcane ramifié a une température d'ébullition inférieure à celle d'un alcane linéaire à même nombre de carbone (exemple : température d'ébullition d'alcane à six carbone : n-hexane 69°C, 2-méthylpentane 60°C, 2,2-diméthylpropane 50°C). Lorsque le degré de ramification augmente, la forme de la molécule se rapproche de la sphère, la surface par molécule décroît. Cela conduit à une diminution de l'attraction intermoléculaire.

Cet effet est également observable au niveau des enthalpies de mélange. Si l'on considère les mélanges cyclohexane/n-décane et cyclohexane/2,6-diméthyl-octane, on observe une enthalpie de mélange positive, celle-ci est plus grande dans le cas du mélange avec le n-décane.

II.2.2- Extraction liquide-liquide

Les équilibres d'extraction liquide-liquide peuvent être subdivisés de la façon suivante [41, 42] :

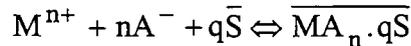
1. ceux qui s'établissent suivant un mécanisme physique (interaction soumise aux forces de van der Waals, par exemple, lors de l'extraction des non-électrolytes),
2. ceux qui s'établissent grâce à un mécanisme de solvatation,
3. ceux qui s'effectuent par un mécanisme d'échange.

Un mécanisme mixte est également possible.

Le premier mécanisme est un mécanisme physique et concerne l'extraction de molécules simples, covalentes, non chargées. C'est le cas, par exemple, de l'extraction des halogénures d'arsenic (III), d'antimoine (III), de germanium (III), et de mercure (II) par des solvants organiques, tels que le tétrachlorure de carbone. Il n'y a pas d'interactions spécifiques chimiques entre les espèces métalliques et les molécules de solvant qui conduisent à la formation de complexes dans la phase organique.

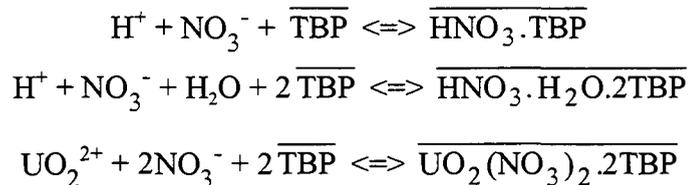
Le deuxième mécanisme a lieu, lorsqu'il y a solvatation d'une molécule de la substance extraite par une ou plusieurs molécules de l'agent d'extraction (interaction donneur-accepteur,

liaison hydrogène). Par solvation, la solubilité des espèces inorganiques dans la phase organique est grandement accrue. Ce mécanisme est caractéristique de l'extraction des éléments métalliques et des acides par des composés organiques neutres. Deux groupes principaux d'extractants donnent lieu à ce mécanisme : ceux contenant un atome d'oxygène lié à un atome de carbone comme les éthers (C-O-C), les esters (-COOR), les alcools (C-OH), les cétones (C=O) et les amides (N-C=O), et ceux contenant un atome d'oxygène lié à un atome de phosphore comme les phosphates, les phosphonates et les oxydes de phosphine. Ce mécanisme est le plus répandu. Dans ces systèmes d'extraction, sont présents un électrolyte dans la phase aqueuse et un non-électrolyte dans la phase organique. Au cours de l'extraction, il se forme des complexes de solvation et d'hydratation.

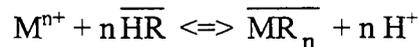


Les espèces en phase aqueuse sont souvent hydratées et leur passage en phase organique libère des molécules d'eau.

C'est le cas, par exemple, de l'extraction de l'acide nitrique et des nitrates métalliques par le phosphate de tributyle.



Le troisième mécanisme est caractéristique de l'extraction par des acides et des bases organiques (amines), lorsqu'il se produit soit un échange de cations et l'ion métallique se substitue à l'hydrogène de l'acide (extraction par des acides organo-phosphoriques et carboxyliques), soit un échange d'anions. L'équation la plus simple illustrant le mécanisme d'échange cationique est la suivante :



Dans le mécanisme de solvation, comme dans celui par échange, il se produit une restructuration de la sphère de coordination de l'ion extrait. Le mécanisme d'échange se distingue par le rôle plus important des interactions électrostatiques et par le fait que le ligand est représenté non pas par la molécule entière de l'agent d'extraction, mais une partie de celui-ci.

II.2.3- Conclusion

Les sources de non-idéalité possibles dans les systèmes d'extraction sont :

- L'effet athermique (accroissement de l'entropie de la solution, par suite du mélange de molécules de dimensions différentes),
- Les interactions de van der Waals,
- Les interactions spécifiques (interaction du type donneur-accepteur et liaisons hydrogène),
- Les interactions électrostatiques.

II.3- Rappels thermodynamiques - effets de milieu

II.3.1- Introduction

Les grandeurs thermodynamiques permettent de caractériser les équilibres entre les différentes phases d'un système chimique. Elles établissent des relations entre les propriétés de ce système, en particulier, la température, la pression et la composition.

II.3.2- Enthalpie libre - potentiel chimique [17]

L'état d'un système chimique, homogène contenant N constituants, peut être caractérisé par une fonction thermodynamique des paramètres indépendants T, P et n_j ($1 < j < N$; n_j nombre de moles du constituant j) : l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs), G.

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (1.II-1)$$

$$G = H - TS \quad (1.II-2)$$

L'état de ce système peut également être caractérisé par l'énergie libre (ou énergie de Helmholtz), A, qui est une fonction des paramètres indépendants T, V et n_j ($1 < j < N$; n_j nombre de moles du constituant j) :

$$A = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (1.II-3)$$

$$A = U - TS \quad (1.II-4)$$

où

U : énergie totale du système,

H=U+PV : enthalpie du système,

S : entropie du système,

T : température du système,

V : volume du système,

P : pression du système.

G dépend non seulement de T et P mais aussi du nombre de moles de chacun des constituants. La variation de G qui résulte de la variation de ces paramètres est donnée par :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.II-5)$$

Ainsi,
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1.II-6)$$

Le potentiel chimique du constituant i, μ_i , représente la variation d'enthalpie libre du système ramenée à une mole du constituant i, à T, P, n_j ($j \neq i$) constants, lorsque l'on ajoute une quantité infinitésimale de i.

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \sum_i n_i \mu_i \quad (1.II-7)$$

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) \quad (1.II-8)$$

D'après (1.II-5), à température et pression constantes :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.II-9)$$

De (1.II-7) et (1.II-8), il résulte la relation fondamentale de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.II-10)$$

Lorsque le système se trouve dans un état d'équilibre (thermique, mécanique et chimique), $dG=0$.

D'après (1.II-7) et (1.II-10),

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (1.II-11)$$

Pour un système constitué de Φ phases, et contenant N constituants, la condition d'équilibre du système est :

$$\sum_{\varphi=1}^{\Phi} \sum_{i=1}^N \mu_i^{(\varphi)} dn_i^{(\varphi)} = 0 \quad (1.II-12)$$

où $n_i^{(\varphi)}$ est le nombre de moles du constituant i dans la phase φ et $\mu_i^{(\varphi)}$ son potentiel chimique dans cette phase.

Ces relations entraînent que le potentiel chimique global d'un constituant dans un système chimique multiphasé a la même valeur dans toutes les phases du système.

Pour chaque constituant i nous avons donc :

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\Phi)} \quad (1.II-13)$$

Cette relation permet d'étudier la distribution d'un constituant entre plusieurs phases homogènes en équilibre entre elles.

De même que la valeur absolue de G n'est pas accessible, il n'est pas possible de connaître la valeur absolue de μ_i .

II.3.3- Activité [17, 43, 44]

Par convention, on pose :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.II-14)$$

où

μ_i^0 est le potentiel chimique du constituant i dans l'état standard choisi,

a_i est l'activité globale de i.

Le potentiel chimique standard μ_i^0 ne dépend que de la température, de la pression et de l'état standard choisi. Par définition, l'état standard est un état pour lequel l'activité est égale à 1.

On définit un coefficient de proportionnalité entre l'activité d'un constituant i et sa concentration en solution.

- à l'échelle molale : $\gamma_i = a_i / m_i$ soit, $\mu_i = \mu_{i(m)}^0 + RT \ln(\gamma_i m_i)$

- à l'échelle molaire : $\gamma_{c_i} = a_i / c_i$ soit, $\mu_i = \mu_{i(c)}^0 + RT \ln(\gamma_{c_i} c_i)$

- à l'échelle rationnelle (fractions molaires) : $f_i = a_i / x_i$ soit, $\mu_i = \mu_{i(x)}^0 + RT \ln(f_i x_i)$

m_j , c_j , x_j sont respectivement les concentrations molale, molaire et la fraction molaire du constituant i , *i. e.* n_j divisé par respectivement la masse de solvant, le volume de solution, et le nombre total de moles.

γ_i , γ_{c_i} , f_i sont appelés respectivement coefficients d'activité molal, molaire et rationnel du constituant i .

$\mu_{i(m)}^0$, $\mu_{i(c)}^0$, $\mu_{i(x)}^0$ sont les potentiels chimiques standard correspondant à chacune des échelles considérées. Les états standard étant :

- à l'échelle molale, la solution de i une fois molale ayant le comportement d'une solution de i infiniment diluée,
- à l'échelle molaire, la solution de i une fois molaire ayant le comportement d'une solution de i infiniment diluée,
- à l'échelle rationnelle, le constituant i pur ayant le comportement d'une solution de i infiniment diluée,

L'échelle molale présente l'avantage d'être indépendante de la température et de la pression.

Activité du solvant - coefficient osmotique

Pour le solvant :
$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln a_S \quad (1.II-15)$$

Pour des raisons pratiques, on définit une grandeur ϕ appelée coefficient osmotique par :

$$\phi = - \frac{1000 \ln a_S}{M_S \left(\sum_i \nu_i m_i \right)}, \quad \phi=1 \text{ à dilution infinie} \quad (1.II-16)$$

où

M_S : masse molaire du solvant (en g/mol),

m_i : molalité de l'électrolyte i ,

ν_i : nombre de mole d'ions fourni par 1 mole de l'électrolyte i ,

ϕ représente le coefficient de fugacité (équivalent au coefficient d'activité pour les gaz réels) de la pression osmotique.

L'activité du solvant, et donc le coefficient osmotique d'un électrolyte, est souvent mesurable, par exemple par l'intermédiaire de sa pression de vapeur.

Activité des électrolytes

L'activité d'une molécule neutre i dans des solutions binaires solvant- i peut être calculée à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem après avoir mesuré l'activité du solvant dans les solutions.

L'activité d'un ion n'est pas mesurable, car la condition d'électroneutralité des solutions implique la mise en jeu d'au moins deux ions de charges opposées. Seule l'activité d'assemblages globalement neutres d'ions peut être déterminée expérimentalement.

Le potentiel chimique μ_{MX} d'un électrolyte M_pX_q de molalité m , totalement dissocié en solution est une combinaison linéaire des potentiels chimiques de chacun des ions M et X (G et μ étant des grandeurs extensives) :

$$\mu_{MX} = p\mu_M + q\mu_X = (p\mu_M^0 + q\mu_X^0) + RT \ln(a_M^p \cdot a_X^q) \quad (1.II-17)$$

Nous pouvons aussi définir une activité globale de l'électrolyte a_{MX} de l'électrolyte selon :

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + RT \ln(a_{MX}) \quad (1.II-18)$$

ce qui implique que :

$$\mu_{MX}^0 = p\mu_M^0 + q\mu_X^0 \quad (1.II-19)$$

$$a_{MX} = a_M^p \cdot a_X^q = p^p q^q m^{p+q} \gamma_M^p \gamma_X^q \quad (1.II-20)$$

On a défini pour un électrolyte un coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm MX}$ tel que :

$$\gamma_{\pm MX}^{(p+q)} = \gamma_M^p \cdot \gamma_X^q \quad (1.II-21)$$

Finalement, l'activité globale d'un électrolyte s'exprime en fonction du coefficient d'activité moyen par la relation :

$$a_{MX} = p^p \cdot q^q \cdot (m\gamma_{\pm MX})^{p+q} \quad (1.II-22)$$

Dans le cas d'une solution binaire d'un électrolyte M_pX_q de molalité m , dans un solvant S de masse molaire M_S , la relation de Gibbs-Duhem (1.II-10) s'écrit :

$$n_S d\mu_S + n_{MX} d\mu_{MX} = 0 \quad (1.II-23)$$

En reportant (1.II-15), (1.II-18) et (1.II-20) dans (1.II-23) nous obtenons :

$$n_S d \ln a_S + n_{MX} v d \ln (m\gamma_{\pm MX}) = 0 \quad (1.II-24)$$

où $v = p + q$

En divisant la relation (1.II-24) par $n_S \cdot M_S / 1000$ et compte tenu de la relation (1.II-16), nous obtenons :

$$vmd \ln(m\gamma_{\pm MX}) = -\frac{1000}{M_S} d \ln a_S = vd(m\phi) \quad (1.II-25)$$

Par intégration nous obtenons :

$$\ln \gamma_{\pm MX} = \phi - 1 + \int_0^m (\phi - 1) d \ln m \quad \text{quand } m=0, \phi=1 \quad (1.II-26)$$

Grâce aux mesures de l'activité du solvant (a_S) on peut calculer les coefficients osmotiques (ϕ) et ainsi atteindre les coefficients d'activité des électrolytes.

Supposons que l'électrolyte $M_p X_q$ ne soit pas totalement dissocié dans sa solution binaire, son potentiel chimique global est alors égal à :

$$\mu_{MX} = \sum_i \delta_i \mu_i \quad (1.II-27)$$

où i est une espèce libérée en solution par $M_p X_q$ et δ_i le rapport de la concentration m_i de l'espèce à la concentration m de l'électrolyte.

L'activité globale de $M_p X_q$ s'écrit :

$$a_{MX} = \prod_i a_i^{\delta_i} \quad (1.II-28)$$

et comme $a_i = m_i \gamma_i = \delta_i m \gamma_i$, nous obtenons :

$$a_{MX} = \prod_i (\delta_i^{\delta_i} \gamma_i^{\delta_i}) m \quad (1.II-29)$$

Les valeurs de δ_i varient avec la concentration de l'électrolyte et ne sont pas accessibles expérimentalement pour tous les électrolytes non totalement dissociés. Le terme $\prod_i (\delta_i^{\delta_i} \gamma_i^{\delta_i})$ n'est donc généralement pas calculable. Il est cependant possible de considérer un électrolyte hypothétique $M_p X_q$ totalement dissocié en ions M et X tel que :

$$\mu_{MX}^{st} = \mu_{MX} \quad \text{et} \quad a_{MX}^{st} = a_{MX}$$

où μ_{MX}^{st} et a_{MX}^{st} sont le potentiel chimique global et l'activité globale de cet électrolyte.

Cela revient à définir pour l'électrolyte réel un coefficient d'activité stoechiométrique $\gamma_{\pm MX}^{st}$ selon :

$$a_{MX} = p^p \cdot q^q \cdot (m\gamma_{\pm MX}^{st})^{p+q} \quad (1.II-30)$$

$\gamma_{\pm MX}^{st}$ est donc toujours accessible à l'expérience.

Les coefficients d'activité stoechiométriques reflètent deux types de non-idéalité :

- une "non-idéalité physique" due aux interactions physiques entre l'électrolyte et le milieu,
- une "non-idéalité chimique" due à la non prise en compte des réactions chimiques entre les espèces libérées en solution par l'électrolyte.

II.3.4- Loi d'action de masse [45, 46]

Soit le système chimique :



La variation d'enthalpie libre liée à la réaction chimique s'écrit :

$$\Delta G = (r\mu_R + s\mu_S + \dots) - (a\mu_A + b\mu_B + \dots) \quad (1.II-32)$$

Soit :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right) \quad (1.II-33)$$

avec :

$$\Delta G^0 = (r\mu_R^0 + s\mu_S^0 + \dots) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + \dots) \quad (1.II-34)$$

où R, S,... sont les produits de la réaction,

A, B,... sont les réactifs,

r, s,..., a, b,... sont les coefficients stoechiométriques respectifs des espèces.

La condition d'équilibre ($\Delta G=0$) se traduit par :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (1.II-35)$$

La relation (1.II-35) constitue l'expression générale de la loi d'action de masse. K^0 appelé constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (1.II-31), dépend de la température et de la pression. La valeur numérique de ΔG^0 (et donc de K^0) dépend de l'état standard choisi.

II.4- Conclusion

Les grandeurs thermodynamiques qui ont été présentées sont abstraites, non mesurables. La solution mathématique au problème des équilibres de phases est donnée par un résultat simple qui est qu'à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composé doit être le même dans toutes les phases. Cependant aucune réponse pratique n'est apportée et il faut maintenant rechercher les théories qui vont permettre de quantifier ces grandeurs thermodynamiques.

III- Modèles pour les phases organiques

III.1- Introduction

Afin d'effectuer une description quantitative des mélanges, il est pratique de se référer à un comportement idéal décrit par un modèle simplifié. Le comportement réel est décrit par rapport à ce modèle idéal en ajoutant des termes correctifs.

Une solution idéale est une solution dans laquelle à température et pression constantes, la fugacité de chaque composé est proportionnelle à une mesure de sa concentration (fraction molaire par exemple). Les termes de correction qui permettent d'aboutir aux propriétés des solutions réelles en partant des propriétés idéales sont appelés fonctions d'excès. Ces fonctions peuvent être positives ou négatives. Lorsque l'enthalpie libre d'excès est supérieure à zéro, on dit que la solution présente un écart positif à l'idéalité, si elle est inférieure à zéro, l'écart à l'idéalité est dit négatif.

Dans ce chapitre deux approches permettant de quantifier les écarts à l'idéalité vont être examinées.

La première approche, modèle de Sergievskii, concerne uniquement les phases organiques en contact avec une phase aqueuse. Elle est basée sur le rôle important de l'eau dans les phases organiques d'extraction.

La deuxième approche s'applique aux mélanges non-électrolytiques et fait appel à la thermodynamique statistique.

III.2- Modèle de Sergievskii-Dannus

III.2.1- Introduction

Ce modèle s'applique aux phases organiques en équilibre avec des phases aqueuses.

Dans le cas de l'extraction, la phase organique est en contact avec la phase aqueuse. Ainsi, il y a toujours une certaine quantité d'eau dans la phase organique. Cette quantité varie avec la composition des deux phases. Les molécules d'eau sont polaires et très actives dans le milieu organique où elles peuvent solvater les espèces extraites. Le modèle, en suivant ce raisonnement, suppose que l'écart à l'idéalité est dû essentiellement aux phénomènes d'hydratation et de solubilisation de l'eau, principalement dans les systèmes mettant en jeu des réactifs extractants neutres comme le phosphate de tributyle.

III.2.2- Modèle de Sergievskii

Sergievskii [47-54] fait l'hypothèse d'interactions ordonnées entre espèces extraites et extractant ce qui conduit à l'existence de solvates, et d'interactions non ordonnées entre solvates et eau *i. e.* ne donnant pas lieu à la formation d'hydrates de stoechiométrie définie.

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à un système organique contenant un diluant, un extractant et de l'eau, on montre que si la concentration de l'eau varie de façon linéaire avec la concentration du diluant, et si la distribution d'eau suit la loi de Henry (condition d'idéalité), le degré d'hydratation h_i de chaque constituant (*i. e.* le nombre moyen de molécules d'eau présentes dans la solution par molécule *i*) dans la phase organique est proportionnel à l'activité d'eau dans le système :

$$h_i = h_i^* a_{H_2O} \quad (1.III-1)$$

où h_i^* est le degré d'hydratation du constituant *i* pour une activité d'eau égale à 1.

Dans ces conditions :

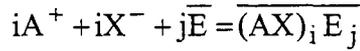
$$\overline{\gamma}_i = \overline{\gamma}_i^* e^{h_i^*(1-a_{H_2O})} \quad (1.III-2)$$

où

$\overline{\gamma}_i$ est le coefficient d'activité du constituant i dans la phase organique,

$\overline{\gamma}_i^*$ est le coefficient d'activité du constituant i dans la même phase organique (même proportion diluant/extractant) mais en équilibre avec de l'eau pure ($a_{H_2O}=1$).

L'équilibre d'extraction peut s'écrire :



Les espèces surlignées se réfèrent à la phase organique.

La loi d'action de masse pour cet équilibre s'écrit :

$$K_{ij}^T = \frac{\overline{m}_{ij} \overline{\gamma}_{ij}}{a_{AX}^i |\overline{E}|^j \overline{\gamma}_E^j} \quad (1.III-3)$$

où

$\overline{\gamma}_{ij}, \overline{m}_{ij}$ sont respectivement le coefficient d'activité et la concentration du solvate ij dans la phase organique,

$\overline{\gamma}_E, |\overline{E}|$ sont respectivement le coefficient d'activité et la concentration de l'extractant libre dans la phase organique.

En supposant le rapport $\overline{\gamma}_E^{-j} / \overline{\gamma}_{ij}^*$ constant le long d'un isotherme d'extraction, *i. e.* pour une proportion constante extractant/diluant, Sergievskii définit pour chaque équilibre de distribution une constante effective d'extraction K_{ij} du solvate ij telle que :

$$K_{ij} = K_{ij}^T \frac{\overline{\gamma}_E^{-j}}{\overline{\gamma}_{ij}^*} = \frac{\overline{m}_{ij} e^{h_{ij}^*(1-a_{H_2O})}}{a_{AX}^i |\overline{E}|^j} \quad (1.III-4)$$

III.2.3- Modification de Dannus

Dannus [10] reprend le modèle de Sergievskii en lui ajoutant des hypothèses. Ce nouveau modèle prend en compte :

- L'écart à l'idéalité de l'extractant lui-même,
- La possibilité pour toute espèce en phase organique d'être associée à deux types de molécules d'eau :
 - de l'eau d'hydratation par formation d'un hydrate stoechiométrique,
 - de l'eau solubilisée résultant d'interactions non ordonnées entre l'espèce et l'eau en phase organique.

Ceci revient à faire varier h_j selon :

$$h_i = \overline{h}_i + s_i^* a_{H_2O} \quad (1.III-5)$$

où

h_i représente le nombre moyen de molécules d'eau sous l'influence d'une molécule de i ,

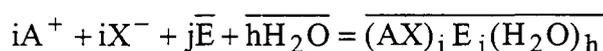
$\overline{h_i}$ est le nombre de molécules d'eau dans l'hydrate qui donne l'espèce i ,

s_i^* est le nombre de molécules d'eau solubilisées par cette espèce pour une activité d'eau égale à 1.

Dans ces conditions, le coefficient d'activité d'une espèce i devient :

$$\overline{\gamma_i} = \overline{\gamma_i^*} e^{s_i^*(1-a_{H_2O})} \quad (1.III-6)$$

L'équilibre d'extraction s'écrit ici :



La constante effective d'extraction devient :

$$K_{ijh} = K_{ijh}^T \frac{\overline{\gamma_E}^j}{\overline{\gamma_{ijh}}^*} = \frac{\overline{m_{ij}} \cdot e^{(s_{ijh}^* - js_E^*)(1-a_{H_2O})}}{a_{AX}^i |\overline{E}|^j a_{H_2O}^h} \quad (1.III-7)$$

La quantité d'eau en phase organique est donnée par :

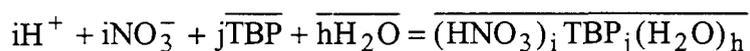
$$\overline{m_{H_2O}} = \sum_{ijh} (\overline{h} + s_{ijh}^* a_{H_2O}) \overline{m_{ijh}} + (\overline{h_E} + s_E^* a_{H_2O}) |\overline{E}| + (\overline{h_{dil}} + s_{dil}^* a_{H_2O}) \overline{m_{dil}} \quad (1.III-8)$$

Les derniers termes relatifs au diluant peuvent être négligés lorsque le diluant est un hydrocarbure non hydraté qui solubilise très peu d'eau.

III.2.4- Application à l'extraction d'eau et d'acide nitrique par le TBP dilué

Le modèle de Sergievskii-Dannus a été appliqué par Mokili [11, 12] à l'extraction d'eau et d'acide nitrique par du TBP dilué dans du dodécane.

L'équilibre d'extraction général d'acide nitrique et d'eau par le TBP peut s'écrire :



La mise en œuvre du modèle nécessite de faire des hypothèses quant à la formation des N solvates. Après en avoir testé plusieurs, celle qui donne le meilleur ajustement dans tout le domaine de mesure est retenue. Ces espèces chimiques apparaissent comme les plus probables, c'est-à-dire qu'elles expliquent les observations expérimentales mais leur existence physique n'est pas prouvée.

Les espèces retenues par Mokili sont : TBP, TBP.H₂O, HNO₃.H₂O, TBP.HNO₃, (TBP)₂.HNO₃.H₂O, TBP.(HNO₃)₂.

Le système est décrit par N+3 équations fournies par :

- la loi d'action de masse appliquée aux équilibres de formation des N espèces (équations du type (1.III-7)),

- les bilans de matières pour l'acide nitrique, l'extractant et l'eau dans la phase organique.

Ces équations relient entre elles $3N+7$ grandeurs que sont :

$2N+1$ paramètres (grandeurs constantes pour un rapport extractant/diluant fixé) :

- les N constantes effectives de formation des solvates,
- les N nombres de moles d'eau solubilisées par chacun des N solvates,
- le nombre de moles d'eau solubilisées par l'espèce monomère d'extractant libre (avant l'étape d'ajustement, il est possible d'ajuster ce paramètre par dosage de l'eau dans des phases organiques ayant la même proportion diluant/extractant avec une activité d'eau fixée en phase aqueuse),

$N+1$ variables inconnues :

- les concentrations de chacun des N solvates,
- la concentration du monomère d'extractant libre,

5 variables expérimentales :

- les concentrations totales d'acide nitrique, d'extractant et d'eau dans la phase organique (variables directes accessibles par dosage analytique),
- les activités des constituants acide et eau dans la phase aqueuse, l'activité de l'eau est la même dans les deux phases (variables indirectes).

En introduisant les N équations fournies par la loi d'action de masse dans les trois équations traduisant les bilans de matières, on obtient trois équations dans lesquelles figurent les $2N+1$ paramètres, dont un peut être ajusté préalablement, et 6 grandeurs variables dont 5 sont accessibles expérimentalement. Il suffit pour ajuster les $2N$ paramètres de réaliser au moins $2N+1$ équilibres en faisant varier les variables expérimentales, ceci correspond à autant de compositions différentes de la phase aqueuse. Un traitement mathématique permet pour une hypothèse de formation des solvates d'ajuster les paramètres et de recalculer certaines grandeurs accessibles à l'expérience (concentrations totales d'acide nitrique, d'extractant et d'eau dans la phase organique).

Dans l'étape suivante, l'étape de prévision, tous les paramètres sont connus. Dans le système des trois équations à six variables, il suffit de donner trois de ces variables, en l'occurrence la composition de la phase organique non chargée et la composition de la phase aqueuse à l'équilibre, pour résoudre le système d'équations et avoir accès aux autres variables. La loi d'action de masse appliquée à chacun des équilibres de formation des solvates permet ensuite d'atteindre la concentration de chaque solvate. Le modèle de Sergievskii-Dannus a permis à Mokili [11, 12] de reproduire les isothermes d'extraction d'acide nitrique (Figure 1-1) et d'eau (Figure 1-2) ainsi que le diagramme de répartition des espèces dans la phase organique.

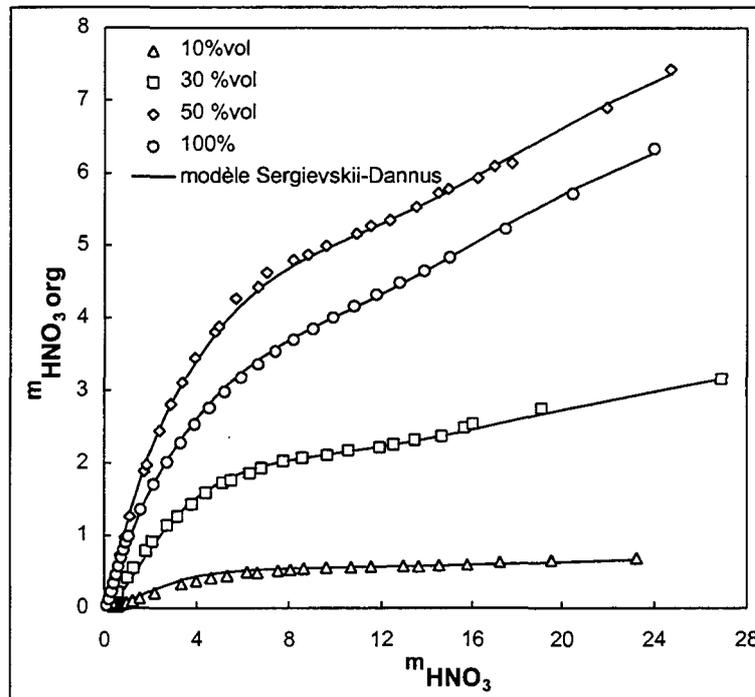


Figure 1- 1 : Isothermes expérimentales et calculées d'extraction d'acide nitrique par le TBP dilué dans du dodécane en fonction de la molalité d'acide nitrique de la phase aqueuse à 25°C [11, 12]

(molalité en phase organique par rapport au TBP pour le TBP pur et par rapport au dodécane pour le TBP dilué)

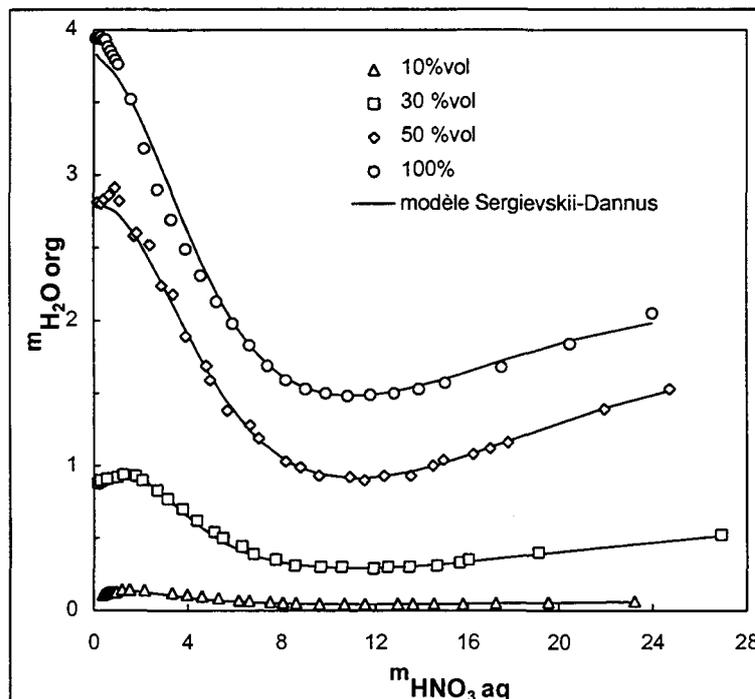


Figure 1- 2 : Isothermes expérimentales et calculées d'extraction d'eau par le TBP dilué dans du dodécane en fonction de la molalité d'acide nitrique de la phase aqueuse à 25°C [11, 12]

(molalité en phase organique par rapport au TBP pour le TBP pur et par rapport au dodécane pour le TBP dilué)

III.2.5- Discussion

Le modèle Sergievskii-Dannus permet d'obtenir une bonne représentation simultanée des isothermes de partage de l'acide nitrique et de l'eau. Le modèle reste valable en présence de sels non extractibles en phase aqueuse (sels qui permettent de fixer l'activité d'eau). Enfin, il peut être étendu à des systèmes d'extraction d'acide et d'un sel.

Ce modèle permet de décrire les résultats expérimentaux à condition de faire sur les espèces extraites des hypothèses qui conduisent à admettre l'existence de solvates vraisemblables et relativement simples, leur existence physique n'est toutefois pas prouvée.

Cependant, le modèle de Sergievskii-Dannus ne prend pas en compte certains événements physico-chimiques susceptibles d'entraîner des écarts à l'idéalité. Par exemple, certains écarts à l'idéalité tels que les interactions non-ordonnées entre les espèces chimiques et le diluant, les effets entropiques non-idéaux, ne sont pas explicités. Le coefficient d'activité d'une espèce en phase organique s'exprime donc sous la forme d'un produit du coefficient d'activité de cette espèce dans un état de référence et d'une fonction de l'activité d'eau. La constante effective de formation d'un équilibre inclut le rapport des coefficients d'activité de référence du solvate concerné et de l'extractant libre. Les coefficients d'activité vont subir des variations voisines le long d'une isotherme, *i. e.* pour une proportion extractant/diluant constante, leur rapport est donc supposé constant le long d'une isotherme. Les paramètres du modèle (nombre de solubilisation et constantes effectives d'extraction) ne s'appliquent qu'à une proportion extractant/diluant. De plus, n'évaluant pas entièrement les coefficients d'activité mais seulement leurs variations avec l'activité d'eau, la prévision d'une troisième phase est impossible.

III.3- Principaux modèles pour les phases non-électrolytiques

III.3.1- Introduction

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit un modèle qui s'applique au cas particulier des phases organiques d'extraction et qui utilise des relations thermodynamiques pour évaluer la variation des coefficients d'activité en phase organique. Le paragraphe qui suit est une revue des principaux modèles pour l'enthalpie libre d'excès et les coefficients d'activité dans les phases non électrolytiques.

Ces modèles s'appuient sur la mécanique statistique. Ils cherchent à exprimer l'enthalpie libre d'excès des mélanges non électrolytiques en fonction de la composition et en faisant intervenir des paramètres morphologiques et/ou des paramètres d'interaction.

Tableau 1- 1: Principaux modèles thermodynamiques pour les phases liquides non électrolytiques [17]

Modèle	Enthalpie libre d'excès (mélange binaire)	Paramètres
Margules (two-suffix)	$g^E = Ax_1x_2$	
Redlich-Kister	$g^E = x_1x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots \right]$	
Wohl	$\frac{g^E}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + 4a_{1112}z_1^3z_2 + 4a_{1222}z_1^2z_2^2 + 6a_{1122}z_1^2z_2^2 \dots$	$z_i = \frac{x_iq_i}{x_1q_1 + x_2q_2}$ q_i : volume effectif de i a : paramètres d'interaction
Van Laar	$\frac{g^E}{RT} = \frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2}$	
Scatchard-Hildebrand Théorie des solutions régulières	$g^E = u^E = (x_1v_1 + x_2v_2)\Phi_1\Phi_2[\delta_1 - \delta_2]^2$	$\delta_i = (\Delta u^{\text{vap}}/v)_i^{1/2}$ paramètre de solubilité $\Phi_i = \frac{x_iv_i}{x_1v_1 + x_2v_2}$ fraction volumique
Flory-Huggins	$g^E = -Ts^E = RT \left[N_1 \ln \Phi_1^* + N_2 \ln \Phi_2^* \right]$	$\Phi_1^* = \frac{N_1}{N_1 + rN_2}$ $\Phi_2^* = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left[-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right]$ $\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left[-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right]$ λ_{ij} : paramètres d'interaction
Renon-Prausnitz NRTL (non random, two liquids)	$\frac{g^E}{RT} = -x_1x_2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right]$	$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$ $G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$ $G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$
Abrams-Prausnitz UNIQUAC	$g^E = g^E_{\text{combinatoire}} + g^E_{\text{résiduelle}}$ $\frac{g^E_{\text{comb}}}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right)$ $\frac{g^E_{\text{rés}}}{RT} = -q_1x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2\tau_{21}) - q_2x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1\tau_{12})$	θ_i, ϕ_i : fractions surfacique et volumique de i $\tau_{12} = \exp\left(-\frac{u_{12} - u_{22}}{RT}\right)$ $\tau_{21} = \exp\left(-\frac{u_{21} - u_{11}}{RT}\right)$

III.3.2- Discussion

Le Tableau 1- 1 présente les principaux modèles d'enthalpie libre d'excès pour des solutions non électrolytiques [17]. Les coefficients d'activité correspondants peuvent être obtenus par dérivation. L'enthalpie libre d'excès se réfère à une solution idéale dans laquelle l'état standard de chaque composé est le liquide pur aux température et pression du mélange. L'enthalpie libre d'excès est donnée pour une solution binaire. Les modèles de Wilson, NRTL, UNIQUAC peuvent aisément être étendus aux mélanges à plus de deux composés.

Le modèle de Margules (Two-suffix) est l'expression empirique la plus simple qui respecte les conditions limites sur l'enthalpie libre de mélange ($g^E=0$ lorsque $x_1=0$ ou $x_2=0$). Les modèles de Redlich-Kister, Wohl et Van Laar relèvent également d'une approche empirique. L'équation de van Laar est équivalente à celle de Wohl tronquée au premier terme.

Les autres modèles cités sont basés sur la composition locale. Le modèle de Flory et Huggins [55-57] est basé sur un traitement de mécanique statistique des solutions de polymères. La solution liquide est considérée comme un réseau quasi-cristallin à l'intérieur duquel on évalue le nombre de configurations possibles qu'ont les molécules de s'arranger. Cela permet de déterminer l'entropie de mélange qui est directement reliée au nombre de configurations. De nombreux auteurs comme Staverman [58], ont cherché à apporter des modifications pour obtenir une expression qui tienne compte, non seulement des différences de taille, mais aussi des différences de forme des molécules.

L'équation de Wilson [59-63] est analogue par sa forme à celle de Flory mais substitue aux fractions volumiques apparentes, des fractions volumiques locales déterminées à l'aide des paramètres empiriques λ_{ij} - λ_{ii} qui sont en principe liés aux énergies d'interaction.

Le modèle le plus complet est UNIQUAC [16, 64]. On peut du reste retrouver les équations de Flory, de Wilson, Scatchard-Hildebrand et NRTL moyennant des hypothèses simplificatrices. Par exemple, en faisant les hypothèses suivantes : $q_1=q_2$, $r_1=r_2$, $u_{12}-u_{11}=u_{12}-u_{22}$ dans l'équation UNIQUAC, on retrouve l'équation de Flory.

III.3.3- Modèles UNIQUAC et UNIFAC

II.3.3.1- Introduction

UNIQUAC, comme NRTL et le modèle de Wilson, est basé sur un modèle physique semi-empirique appelé la théorie des deux fluides [16, 17, 64]. Ces modèles sont basés sur l'hétérogénéité des solutions à petite échelle et font intervenir le concept de composition locale : les molécules ne se mélangent pas au hasard, mais, à cause de leurs interactions mutuelles, de leur taille et de leur forme, les molécules préfèrent un certain environnement. Cela induit une composition au niveau moléculaire, la composition locale, qui diffère de la composition macroscopique.

Les fractions locales ne peuvent pas être facilement mesurées. Cependant des relations peuvent être établies entre fractions locales et fractions globales à l'aide de la thermodynamique statistique.

L'intérêt de ce type de modèle est de prendre en compte les interactions entre toutes les espèces chimiques, et notamment pour ce qui nous concerne, les interactions du diluant avec toutes les autres espèces organiques. Un autre intérêt est d'évaluer complètement les

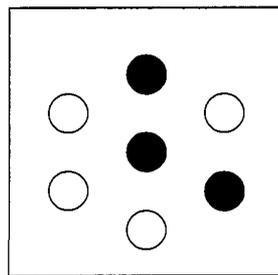
coefficients d'activité, et pas seulement leurs variations, avec un paramètre physico-chimique du mélange (l'activité d'eau dans le modèle Sergievskii-Dannus).

III.3.3.2- Base théorique du modèle UNIQUAC

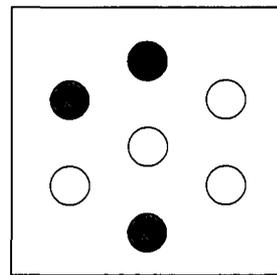
III.3.3.2.1- Théorie des deux fluides

On considère un mélange binaire formé de molécules 1 et 2. Chaque molécule est entourée par un certain nombre d'autres molécules. La région entourant une molécule centrale est appelée cellule. Dans le mélange 1/2, il existe deux types de cellules (Figure 1- 3) : les cellules ayant une molécule 1 centrale (cellule de type 1) et celles contenant une molécule 2 centrale (cellule de type 2).

● Molécule de type 1 ○ Molécule de type 2



Fluide hypothétique 1



Fluide hypothétique 2

Figure 1- 3 : Illustration de la théorie des deux fluides pour un mélange binaire

On considère ensuite que chaque molécule est représentée par un ensemble de segments. Tous les segments ont la même taille et diffèrent par leur surface externe : une molécule de type 1 est composée de r_1 segments. La surface d'une molécule 1 est proportionnelle au paramètre de surface q_1 (Annexe A.1). Le paramètre structural, r_1 (ou q_1), est défini comme le rapport du volume (ou surface) de van der Waals de la molécule 1 sur le volume (ou surface) de van der Waals d'un segment standard [16]. Le segment standard est défini comme une sphère telle que pour une molécule linéaire de polyéthylène de longueur infinie, la relation suivante soit satisfaite : $z/2 (r - q) = r - 1$. Le nombre de segments (appartenant à d'autres molécules) voisins d'une molécule de type 1 est zq_1 , z étant le nombre de coordination (Annexe A.1).

Une molécule centrale 1 sera entourée de $z\theta_{11}$ molécules de type 1 et $z\theta_{21}$ molécules de type 2 où θ_{11} est la fraction surfacique locale de molécules 1 autour d'une molécule 1 centrale et θ_{21} est la fraction surfacique locale de molécules 2 autour d'une molécule 1 centrale.

Par définition : $\theta_{11} + \theta_{21} = 1$ (1.III-9)

$\theta_{22} + \theta_{12} = 1$ (1.III-10)

III.3.3.2.2- De l'énergie interne à l'enthalpie libre

La variation d'énergie lors du transfert de x_1 moles d'espèce 1 du liquide pur 1 et de x_2 moles d'espèces 2 du liquide pur 2 vers le mélange, soit l'énergie interne d'excès, est donnée par :

$$u^E = \frac{1}{2} z x_1 N_A \left[q_1 (\theta_{11} U_{11} + \theta_{21} U_{21} - U_{11}) \right] + \frac{1}{2} z x_2 N_A \left[q_2 (\theta_{22} U_{22} + \theta_{12} U_{12} - U_{22}) \right] \quad (1.III-11)$$

où

x_i est la fraction molaire des molécules de type i dans le mélange,

z est le nombre de coordination (celui-ci est supposé identique dans le liquide pur et dans le mélange),

U_{ij} caractérise l'énergie potentielle entre deux molécules voisines i et j (U_{ii} est supposé identique dans le mélange et dans le liquide i pur).

L'introduction des relations (1.III-9) et (1.III-10) entre les fractions locales surfaciques permet d'aboutir à :

$$u^E = \frac{1}{2} z N_A \left[x_1 q_1 \theta_{21} (U_{21} - U_{11}) + x_2 q_2 \theta_{12} (U_{12} - U_{22}) \right] \quad (1.III-12)$$

Wilson [59, 60] prend pour hypothèse que les fractions surfaciques locales et les fractions surfaciques globales peuvent s'exprimer à l'aide d'une expression de type distribution de Boltzmann.

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \exp \left[\frac{-\frac{1}{2} z (U_{21} - U_{11})}{kT} \right] \quad (1.III-13)$$

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \exp \left[\frac{-\frac{1}{2} z (U_{12} - U_{22})}{kT} \right] \quad (1.III-14)$$

où θ_i est la fraction surfacique globale des molécules de type i : $\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$.

En tenant compte de (1.III-9) et (1.III-10), les équations (1.III-13) et (1.III-14) peuvent être réécrites selon :

$$\theta_{21} = \frac{\theta_2 \exp(-\Delta u_{21} / RT)}{\theta_1 + \theta_2 \exp(-\Delta u_{21} / RT)} \quad (1.III-15)$$

$$\theta_{12} = \frac{\theta_1 \exp(-\Delta u_{12} / RT)}{\theta_2 + \theta_1 \exp(-\Delta u_{12} / RT)} \quad (1.III-16)$$

L'énergie interne d'excès devient alors :

$$u^E = x_1 q_1 \theta_{21} \Delta u_{21} + x_2 q_2 \theta_{12} \Delta u_{12} \quad (1.III-17)$$

en posant $\Delta u_{ij} = \frac{1}{2} z N_A (U_{ij} - U_{jj})$

Pour obtenir l'expression de l'énergie d'excès de Helmholtz (a^E), on utilise la relation suivante, à volume et composition constants :

$$\left(\frac{d\left(\frac{a^E}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_{v, x_i, \forall i} = u^E \quad (1.III-18)$$

Par intégration, on obtient :

$$\frac{a^E}{T} = \int_{1/T_0}^{1/T} u^E d(1/T) + \text{constante} \quad (1.III-19)$$

La constante d'intégration est obtenue en faisant tendre $1/T_0$ vers 0. A très haute température, les composés 1 et 2 forment une solution athermale. On utilise alors l'équation de Guggenheim qui s'applique à des solutions athermales de molécules de taille et de forme quelconques :

$$\left(\frac{a^E}{RT} \right)_{\text{athermale}} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{1}{2} z \left[q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right] \quad (1.III-20)$$

$$\text{où } \phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (1.III-21) \quad \text{et} \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (1.III-22)$$

$$\frac{a^E}{T} = \int_{1/T_0}^{1/T} \left\{ x_1 q_1 \frac{\Delta u_{21} \theta_2 \exp(-\Delta u_{21}/RT)}{\theta_1 + \theta_2 \exp(-\Delta u_{21}/RT)} + x_2 q_2 \frac{\Delta u_{12} \theta_1 \exp(-\Delta u_{12}/RT)}{\theta_2 + \theta_1 \exp(-\Delta u_{12}/RT)} \right\} d\left(\frac{1}{T}\right) + \text{constante}$$

$$\begin{aligned} \frac{a^E}{T} &= \left[-R \left\{ x_1 q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 e^{-\Delta u_{21}/RT}) + x_2 q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 e^{-\Delta u_{12}/RT}) \right\} \right]_{1/T_0}^{1/T} + \text{constante} \\ &= -R \left\{ x_1 q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 e^{-\Delta u_{21}/RT}) + x_2 q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 e^{-\Delta u_{12}/RT}) \right\} + \text{constante} \end{aligned}$$

En supposant que Δu_{12} et Δu_{21} sont indépendants de la température, et à basse pression :

$$\left(\frac{a^E}{RT} \right)_{T,V} \approx \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{T,P} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatoire}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{résiduelle}} \quad (1.III-23)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatoire}} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{1}{2} z \left[q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right] \quad (1.III-24)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{résiduelle}} = -x_1 q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 e^{-\Delta u_{21}/RT}) - x_2 q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 e^{-\Delta u_{12}/RT}) \quad (1.III-25)$$

Ces équations peuvent être généralisées aux mélanges à plus de deux constituants. L'enthalpie d'excès et les coefficients d'activité sont obtenus en dérivant l'enthalpie libre d'excès, respectivement, par rapport à la température et aux fractions molaires. Les expressions de ces grandeurs pour un mélange à plus de deux composés sont présentées dans l'Annexe A.2.

III.3.3.3- Concept de contribution de groupe, modèle UNIFAC

L'estimation des propriétés thermodynamiques des mélanges liquides par contribution de groupes est une idée ancienne suggérée par Langmuir en 1925. Wilson et Deal [60], en s'appuyant sur les travaux de Derr, ont développé une méthode de contribution de groupes, le modèle ASOG (Analytical Solutions of Groups).

Dans ce modèle, les molécules sont définies comme un assemblage de groupes structuraux. La contribution des interactions de groupes est la somme des contributions individuelles de chaque groupe dans la solution, moins la somme des contributions individuelles de chaque groupe dans un environnement standard.

Pour une molécule i :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^*) \quad (1.III-26)$$

où :

$v_k^{(i)}$ est le nombre de groupes de type k dans une molécule i ,

Γ_k est le coefficient d'activité résiduel (*i. e.* lié aux interactions) d'un groupe k dans l'environnement de la solution en référence à un état standard arbitraire,

Γ_k^* est le coefficient d'activité d'un groupe k dans l'environnement de l'état standard (coefficient d'activité qui se réfère au même état standard que Γ_k , nécessaire pour la normalisation *i. e.* pour que γ_i tende vers 1 lorsque x_i tend vers 1).

Fredenslund et Jones [18, 19] ont repris cette méthode en se basant sur UNIQUAC pour estimer les coefficients d'activité résiduels des groupes, l'état standard étant le liquide pur dans UNIFAC ($\Gamma_k^* \rightarrow \Gamma_k^{(i)}$). La partie combinatoire du logarithme du coefficient d'activité d'une espèce est la même que dans le modèle UNIQUAC.

Les coefficients d'activité dans le modèle UNIFAC sont donnés par les équations suivantes :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1.III-27)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (1.III-28)$$

où :

Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange,

$\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le liquide pur i,

$v_k^{(i)}$ est le nombre de groupes de type k dans une molécule de type i.

Le coefficient d'activité résiduel d'un groupe k s'exprime selon :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left\{ 1 - \ln \left(\sum_{m=1}^N \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^N \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^N \Theta_n \Psi_{nm}} \right\} \quad (1.III-29)$$

avec $\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right)$, où ψ_{nm} est le facteur de Boltzmann correspondant au paramètre d'interaction a_{nm} ($a_{nm} = \Delta u_{nm} = u_{nm} - u_{mm}$)

$$\text{et } \Theta_k = \frac{Q_k X_k}{\sum_n Q_n X_n} \quad (1.III-30) \quad \text{avec} \quad X_k = \frac{\sum_i v_k^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_j v_j^{(i)} x_i} \quad (1.III-31)$$

où :

X_k est la fraction molaire des groupes de type k dans le mélange,

Θ_k est la fraction surfacique des groupes de type k,

Q_k est le paramètre de surface d'un groupe de type k.

La partie combinatoire du coefficient d'activité s'exprime selon :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z q_i}{2} \left\{ \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right\} \quad (1.III-32)$$

où θ_i et ϕ_i sont respectivement la fraction surfacique et la fraction volumique des molécules de type i dans le mélange. Ces grandeurs s'expriment selon :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^M x_j r_j} \quad (1.III-33) \quad \text{avec} \quad r_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} R_k \quad (1.III-34)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^M x_j q_j} \quad (1.III-35) \quad \text{avec} \quad q_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} Q_k \quad (1.III-36)$$

où :

q_i et r_i sont respectivement les paramètres de surface et de volume d'une molécule de type i ,

Q_k et R_k sont respectivement les paramètres de surface et de volume d'un groupe de type k .

III.3.3.4- Utilisation d'UNIQUAC et UNIFAC

Le modèle UNIQUAC est utilisé pour caractériser les équilibres liquide-gaz (exemple : comportement d'une colonne de distillation [65-68]) et liquide-liquide (exemple : zone de miscibilité de deux composés, partage d'un soluté entre deux solvants). Il s'applique généralement à de petites molécules organiques (alcools, cétones, alcanes...).

Le concept de contribution de groupes (UNIFAC) doit être manipulé avec précaution. Le choix dans la définition des groupes structuraux doit être un compromis entre deux extrêmes :

- si la distinction des groupes augmente, le nombre de paramètres d'interaction de groupes à déterminer augmente (à N groupes correspondent $N(N-1)$ paramètres d'interaction). De plus, l'hypothèse d'indépendance des groupes à l'intérieur d'une molécule est de moins en moins vérifiée.
- à l'inverse, la distinction des groupes diminuée à l'extrême conduit à considérer chaque molécule comme un groupe. Dans ce cas, l'avantage d'une méthode de contribution de groupes est perdu.

Les exemples qui suivent illustrent l'importance de la définition de groupes indépendants :

- Cas du chloroforme : si l'on choisit un même groupe principal CCl_3 pour le chloroforme (HCCl_3) et le 1,1,1-trichloroéthane (CH_3CCl_3), on considère que ce groupe a la même influence dans les deux composés. Or, si l'on considère des systèmes binaires avec l'acétone, on constate que leur comportement sont très différents car dans le mélange acétone/chloroforme, il se forme des liaisons hydrogène. Le chloroforme doit constituer un groupe à part.
- Cas des composés comportant des doubles liaisons : un nombre limité de groupes ne permet pas de prendre en compte les effets d'isomérisation.
- Cas des dérivés benzéniques : une distinction trop grande des groupes ne permet pas la représentation des effets de substitution ortho, para ou méta.

Enfin, UNIFAC est rarement applicable à des solutions contenant plus de dix groupes fonctionnels.

Le concept de contribution de groupes a aussi ses limites lorsqu'on cherche à décrire le comportement de molécules différentes comportant un même nombre de groupes identiques.

IV- Etudes précédentes concernant l'utilisation des modèles UNIQUAC et UNIFAC pour décrire les systèmes d'extraction rencontrés dans le retraitement des combustibles nucléaires

IV.1- Introduction

Les applications courantes d'UNIFAC aux équilibres liquide-liquide ne concernent pas l'extraction d'espèces métalliques et on ne trouve dans les tables UNIFAC aucun paramètre concernant les composés phosphorés. En outre, les auteurs du modèle UNIFAC [19] pensent que le modèle ne peut être appliqué aux solutions de composés à grandes masses molaires. Aussi l'application d'UNIFAC au calcul des propriétés des phases organiques dans les systèmes d'extraction par solvation est un problème extrêmement complexe avec de sérieuses difficultés théoriques.

Deux équipes se sont intéressées à la possibilité d'utiliser les modèles UNIFAC et UNIQUAC pour décrire les phases organiques dans les systèmes d'extraction rencontrés dans le retraitement des combustibles nucléaires. L'étude la plus ancienne, datant du début des années 80, est celle de Rozen et Yurkin [37, 39, 69], qui ont vu dans les modèles UNIFAC et UNIQUAC, la possibilité de construire un modèle des systèmes d'extraction qui tienne compte de l'effet du diluant. Une autre étude a été menée plus récemment par Li et Chen [25, 27, 36]. Ceux-ci ont repris les travaux de Rozen et Yurkin et ont poursuivi la démarche d'ajustement progressif des paramètres d'interaction UNIFAC.

IV.2.- Travaux de Rozen et al.

IV.2.1- Introduction

Rozen *et al.* [37, 69] ont testé la possibilité d'utiliser les modèles UNIQUAC et UNIFAC pour décrire l'influence du diluant dans les systèmes d'extraction. Entre autres avantages de ce modèle, ces auteurs soulignent le fait que des systèmes à plusieurs composés sont décrits uniquement en termes de paramètres d'interaction binaires. Cette caractéristique conduit à suivre une démarche progressive des paramètres d'interaction, que Rozen *et al.* ont adoptée en commençant par l'étude des mélanges TBP/diluant.

IV.2.2- Etude des mélanges TBP/diluant

Afin de décrire ces mélanges à l'aide d'UNIFAC, Rozen *et al.* [37] ont défini les groupes structuraux suivants pour le TBP : CH₂, OCH₂, PO. Le paramètre de volume du groupe PO a été déterminé à partir des paramètres de volume des groupes PO₄ et - O -. Au vu du manque de données sur la surface de van der Waals du groupe PO, ces auteurs supposent que celle-ci est égale à celle du groupe CN, les volumes des groupes CN et PO étant semblables. Les paramètres structuraux des groupes CH₂ et OCH₂ sont tirés des tables UNIFAC.

Rozen *et al.* [37] ont ensuite ajusté les paramètres d'interaction UNIQUAC et UNIFAC pour les mélanges TBP/hexane, TBP/benzène, TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃ sur la base des coefficients d'activité pour ces mélanges déterminés à partir de mesures de pression de vapeur. Ils obtiennent ainsi une bonne description de ces mélanges, l'utilisation du modèle UNIQUAC conduisant à de meilleurs résultats. Avec UNIFAC, une bonne adéquation entre les coefficients d'activité expérimentaux et calculés est obtenue seulement dans le cas des mélanges TBP/hexane, *i. e.* pour des interactions TBP-diluant faibles.

Rozen *et al.* [37] concluent que pour obtenir une description correcte des systèmes où les molécules peuvent s'associer, il est nécessaire de compléter UNIFAC par des équilibres chimiques qui tiennent compte de façon explicite de l'association des molécules. C'est dans cette voie que s'orientent actuellement leurs travaux [38, 70-72].

En outre, l'équation UNIFAC est maintenant utilisée par Rozen *et al.* [38, 71, 73] avec une correction empirique de la partie combinatoire. Le terme combinatoire de l'équation UNIFAC utilisé est le terme modifié de façon empirique par Kikic [74, 75]. L'exposant $2/3$ des paramètres de volume est utilisé pour diminuer les effets dus aux différences de taille des molécules, le terme combinatoire originel ayant tendance à surestimer ces effets dans les mélanges où les molécules ont des volumes molaires très différents.

Les équations de base de cette approche sont les suivantes :

$$\phi_i^* = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum x_j r_j^{2/3}} \quad (1.IV-1)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} - 1 + \frac{\phi_i^*}{x_i} - 5q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{x_i} - 1 + \frac{\phi_i}{x_i} \right) \quad (1.IV-2)$$

Des équilibres de formation de complexes impliquant le TBP et les diluants sauf l'hexane, sont écrits. Chaque espèce a ensuite ses interactions physiques avec les autres espèces prises en compte par les paramètres d'interaction UNIFAC. Dans ce modèle, qu'ils nomment Chem-UNIFAC, l'approche UNIFAC est utilisée pour décrire la contribution entropique (partie combinatoire) et celle due aux énergies d'interaction. La formation d'espèces nouvelles est prise en compte par la loi d'action de masse, ajoutant ainsi les constantes thermodynamiques d'équilibre aux paramètres du modèle.

Avec l'hypothèse de formation de complexes impliquant le TBP et le diluant, et de dimères du TBP, Rozen *et al.* [38] ont ajusté les paramètres d'interaction UNIFAC et les constantes d'équilibre de formation des complexes. Le modèle Chem-UNIFAC permet de calculer les coefficients d'activité pour les mélanges TBP/diluant y compris pour les mélanges TBP/chloroforme qui présentent une forte non-idéalité négative.

IV.2.3- Solubilité mutuelle des phosphates de trialkyle et de l'eau

Yurkin *et al.* [39] ont appliqué le modèle UNIFAC, dans sa forme originelle, au calcul de la solubilité mutuelle des phosphates de trialkyle et de l'eau. Ces auteurs estiment que c'est un moyen de tester le potentiel prédictif du modèle UNIFAC sur des systèmes simples d'extraction liquide-liquide. La même définition des groupes que précédemment [37] est adoptée et les paramètres d'interaction des groupes CH_2O , CH_2 avec le groupe PO sont ceux qu'ils ont ajustés sur les mélanges TBP/hexane.

Les paramètres d'interaction entre le groupe PO et le groupe H_2O sont ajustés en se basant sur la solubilité de l'eau dans le TBP pour des températures variant de 0 à 60°C. L'ajustement est basé sur l'égalité de l'activité d'eau en phase organique et en phase aqueuse, en faisant l'hypothèse que l'activité de l'eau dans la phase aqueuse est égale à 1. Yurkin *et al.* [39] peuvent ainsi calculer le changement de solubilité de l'eau dans la phase organique des systèmes binaires phosphate de trialkyle/ H_2O en fonction du nombre de groupe méthylène

dans les chaînes alkyles. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales dont ils disposent et qui sont peu nombreuses.

Yurkin *et al.* [39] ont ensuite examiné les possibilités d'UNIFAC quant à la prévision de la solubilité des phosphates de trialkyle dans l'eau. Ils se sont basés sur les résultats de la solubilité de l'eau dans le TBP, pour déterminer l'activité du TBP dans la phase organique et ont ensuite utilisé la condition d'égalité de l'activité du TBP dans la phase organique et la phase aqueuse. Yurkin *et al.* [39] obtiennent ainsi un accord semi-quantitatif avec les données de la littérature sur la solubilité du TBP dans l'eau (seul l'ordre de grandeur est reproduit). Cependant, le modèle ne permet pas de représenter la diminution de la solubilité du TBP dans l'eau lorsque la température augmente.

Conformément à ce qui est annoncé par les auteurs d'UNIFAC [19], les paramètres d'interaction indépendants de la température ne permettent généralement pas de décrire la dépendance expérimentale des coefficients d'activité avec la température dans les systèmes avec des interactions fortes du type "liaison hydrogène". En outre, Yurkin *et al.* [39] expliquent la mauvaise prévision de la solubilité du TBP dans l'eau par la tendance d'UNIFAC à surestimer le terme combinatoire, surtout dans le cas de mélanges de molécules de tailles très différentes.

Remarque : concernant la solubilité des phosphates de trialkyle dans l'eau, il semble que des erreurs d'ordre de grandeur aient été faites dans les tableaux de résultats. On trouve par exemple, dans un des tableaux, une valeur calculée à l'aide d'UNIFAC, de la fraction molaire de TBP dans l'eau à 22°C égale à 0,0725 et une valeur expérimentale égale à 0,0257. Dans un autre tableau, cette même valeur calculée à 25°C est égale à $0,07251 \times 10^{-5}$. Les valeurs expérimentales que nous avons trouvées [76] sont de l'ordre de 0,39 à 0,447 g/L de TBP dans l'eau à 25°C soit des fractions molaires de l'ordre de $2,6$ à 3×10^{-5} .

IV.2.4- Utilisation des paramètres de Yurkin *et al.*

Nous avons utilisé les paramètres de Yurkin *et al.* [39] pour calculer la solubilité de l'eau dans les mélanges TBP/alcane en fonction de l'activité d'eau. Ces calculs ne nécessitent, en principe, pas d'autres paramètres que ceux ajustés par Yurkin *et al.* [39]. Il s'est avéré que ces paramètres permettent de déterminer la solubilité de l'eau dans le TBP pur pour une activité d'eau égale à 1 mais la prévision de la solubilité de l'eau lorsque l'activité d'eau diminue ou lorsque le TBP est dilué dans un alcane n'est pas bonne : lorsque l'activité d'eau diminue, le modèle UNIFAC avec les paramètres de Yurkin *et al.* surestime la solubilité de l'eau dans le TBP pur ; lorsque le TBP est dilué dans le dodécane la solubilité de l'eau est surestimée.

IV.2.5- Conclusions

Rozen et Yurkin ont mis en évidence les difficultés d'application du modèle UNIFAC aux systèmes d'extraction rencontrés dans le retraitement des combustibles nucléaires, d'une part en raison de la taille des molécules et de leurs différences de tailles, d'autre part en raison de la nature des interactions entre les molécules, par exemple dans les mélanges TBP/diluant, lorsque le TBP peut former des liaisons hydrogène avec le diluant.

Cependant, Rozen et Yurkin n'ont pas rejeté le modèle UNIFAC mais pensent que celui-ci peut être amélioré, notamment par la prise en compte explicite de la formation de complexes en solution.

IV.3- Travaux de Li et al.

IV.3.1- Introduction

Li et Chen [25, 27, 36] ont examiné la possibilité d'utiliser les modèles UNIQUAC et UNIFAC pour décrire les systèmes d'extraction rencontrés dans le retraitement des combustibles nucléaires. Ils ont suivi une démarche progressive d'ajustement des paramètres d'interaction en commençant par l'étude des mélanges TBP/diluant, puis des systèmes d'extraction de l'eau et enfin des systèmes d'extraction de l'acide nitrique et du nitrate d'uranyle.

IV.3.2- Modélisation des mélanges TBP/diluant

IV.3.2.1- Modélisation de Li et al.

Les premiers travaux réalisés par Li *et al.* [36] concernent la modélisation des mélanges TBP/diluant à l'aide du modèle UNIQUAC.

Pour cela, Li *et al.* [36] ont réalisé des mesures de coefficients d'activité par chromatographie en phase vapeur dans les mélanges suivants :

- TBP/diluant,
- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ /diluant,
- diluant/diluant, TBP/diluant/diluant.

Les diluants utilisés étant : n-hexane, n-heptane, n-octane, cyclohexane, benzène, tétrachlorure de carbone, chloroforme).

Li *et al.* [36] ont ensuite ajustés les paramètres des modèles suivants, sur la base des coefficients d'activité dans ces mélanges :

- Scatchard-Hildebrand avec la révision de Flory-Huggins,
- NRTL,
- UNIQUAC.

Li *et al.* [36] donnent les valeurs des paramètres qu'ils ont ajustés mais ne présentent pas les coefficients d'activité calculés qu'ils ont obtenus.

Ces auteurs concluent que les trois modèles estiment correctement les coefficients d'activité. Les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées sont plus grands dans le cas des mélanges ternaires. L'équation de Scatchard-Hildebrand semble légèrement meilleure. Ils concluent que ces modèles peuvent être utilisés dans le domaine du retraitement.

IV.3.2.2- Utilisation des paramètres de Li et al.

Nous avons effectué le calcul des coefficients d'activité en utilisant les paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés par Li *et al.* (Tableau 1- 2) pour les mélanges TBP/hexane (Figure 1- 4), TBP/ CCl_4 (Figure 1- 5) et TBP/ HCCl_3 (Figure 1- 6).

a_{ij}	j	
i	Hexane	TBP
Hexane	0	-5.06
TBP	67.65	0

a_{ij}	j	
i	CCl ₄	TBP
CCl ₄	0	-30.07
TBP	31.15	0

a_{ij}	j	
i	HCCl ₃	TBP
HCCl ₃	0	-295.4
TBP	291.9	0

Tableau 1- 2 : Valeurs des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés par Li *et al.* [36] pour les mélanges TBP/hexane, TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃

*Les valeurs des paramètres d'interaction dans le tableau ci-dessus sont celles ajustées par Li *et al.* après permutation du paramètre $a_{\text{diluante},\text{TBP}}$ avec le paramètres $a_{\text{TBP},\text{diluante}}$*

Ces calculs amènent plusieurs commentaires. Tout d'abord, il semble que les paramètres d'interaction aient été permutés dans la référence [36]. Les calculs réalisés avec les paramètres permutés par rapport à ceux de la référence [36] sont nettement plus proches des valeurs expérimentales.

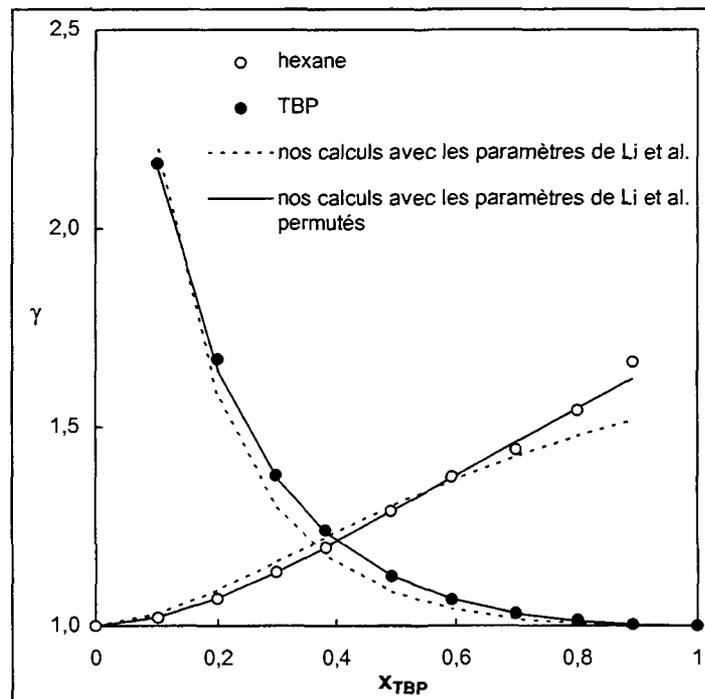


Figure 1- 4 : Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/hexane à 25°C
Valeurs expérimentales [36] et comparaison entre les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li *et al.* [36] ou de ces paramètres permutés

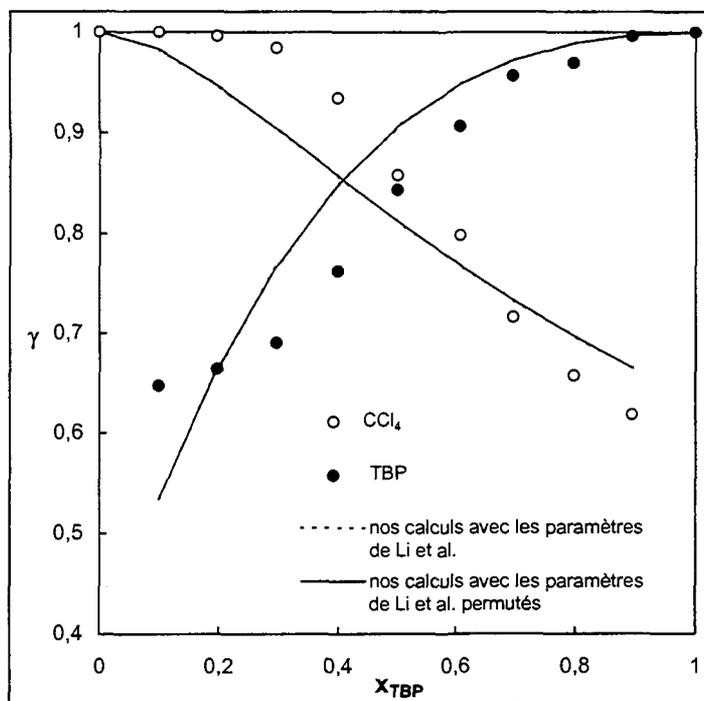


Figure 1- 5 : Coefficients d'activité dans les mélanges TBP/CCl₄ à 25°C
 Valeurs expérimentales [36] et comparaison entre les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li *et al.* [36] ou de ces paramètres permutés les courbes avec les paramètres de Li *et al.* (—) et ceux de Li *et al.* (.....) permutés se superposent

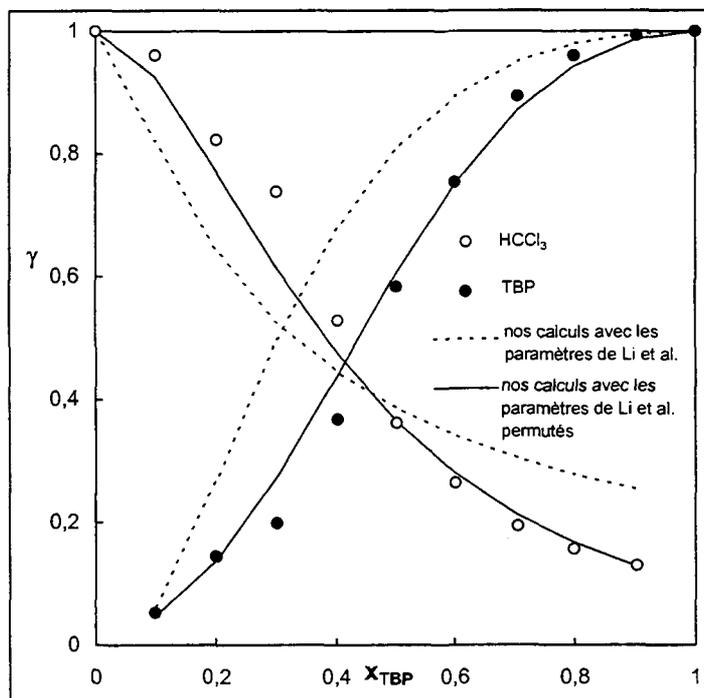


Figure 1- 6 : Coefficients d'activité dans les mélanges TBP/HCCl₃ à 25°C
 Valeurs expérimentales [36] et comparaison entre les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li *et al.* [36] ou de ces paramètres permutés

Les valeurs des paramètres d'interaction entre TBP et CCl_4 conduisent à de mauvais résultats, l'allure même des courbes de coefficients d'activité n'est pas reproduite. Ces paramètres sont petits et les coefficients d'activité résiduels du TBP et du CCl_4 sont proches de 1, ce qui ne traduit pas l'exothermicité des mélanges TBP/ CCl_4 . Les calculs réalisés avec les paramètres permutés ou non conduisent aux mêmes résultats.

Nous avons, en outre, voulu savoir si les paramètres d'interaction UNIQUAC, ajustés par Li *et al.* en exploitant les coefficients d'activité expérimentaux pour les mélanges TBP/diluant, permettraient également de calculer les enthalpies de mélange. Nous avons pour cela calculé les enthalpies de mélange à l'aide d'UNIQUAC avec les paramètres d'interaction ajustés par Li *et al.* [36] (permutés) et nous les avons comparées aux enthalpies de mélange expérimentales de Pyartman [77] (Figure 1- 7, Figure 1- 8, et Figure 1- 9).

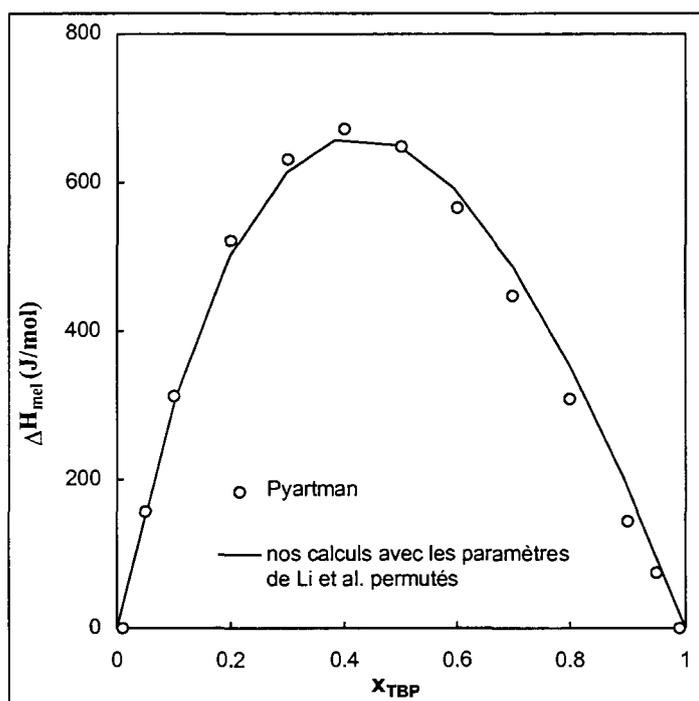


Figure 1- 7 : Enthalpies des mélanges TBP/hexane à 25°C
Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et valeurs calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li *et al.* [36] permutés

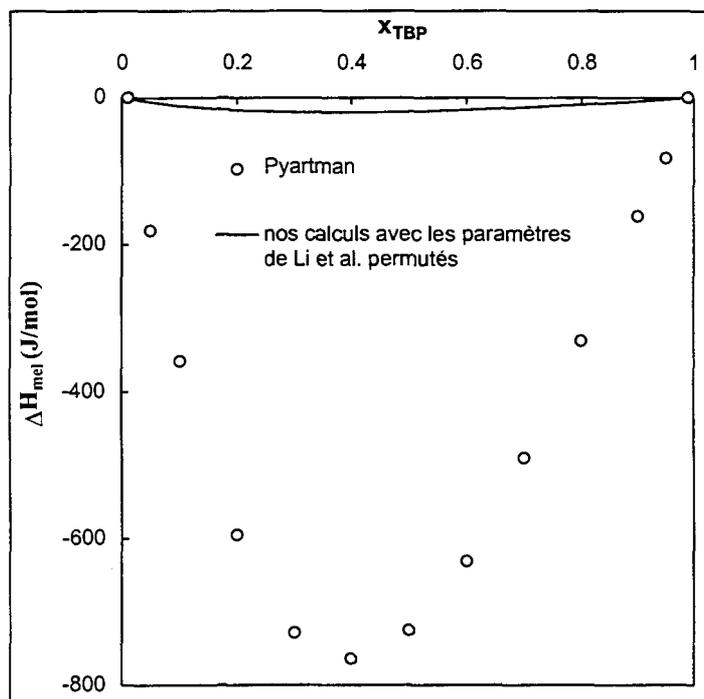


Figure 1- 8 : Enthalpies des mélanges TBP/ CCl_4 à 25°C
 Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et valeurs calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li *et al.* [36] permutés

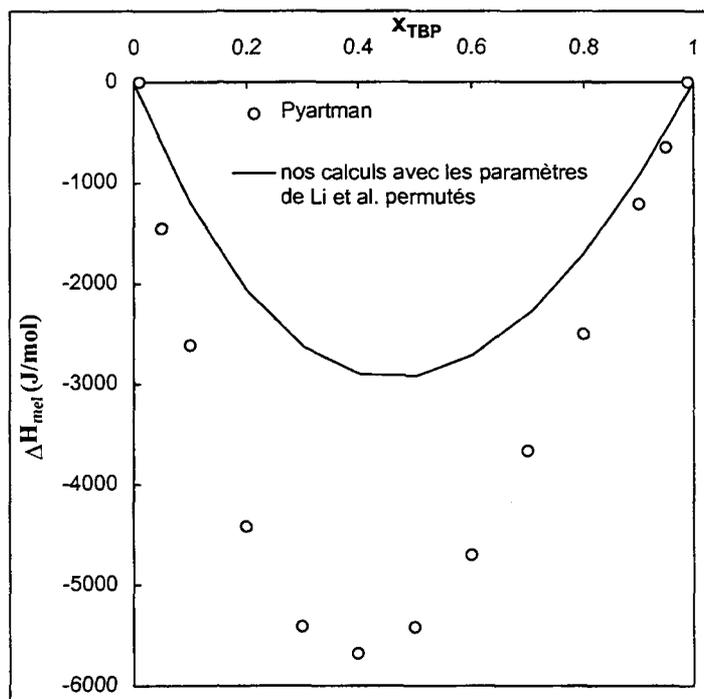


Figure 1- 9 : Enthalpies des mélanges TBP/ HCCl_3 à 25°C
 Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et valeurs calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC de Li *et al.* [36] permutés

On constate que :

- pour les mélanges TBP/hexane, l'enthalpie calculée est proche de l'enthalpie expérimentale, avec un maximum vers $x_{\text{TBP}}=0,4$ pour environ 650 J/mol au lieu de 670 J/mol trouvé expérimentalement.
- pour les mélanges TBP/ CCl_4 , les paramètres d'interaction ajustés par Li *et al.* [36] ne permettent pas du tout de représenter l'enthalpie de mélange. Leurs faibles valeurs ne permettent pas de calculer une enthalpie de mélange négative et relativement importante. Les valeurs calculées sont négatives et de l'ordre de quelques joules par mole, celles expérimentales de Pyartman sont négatives et valent quelques centaines de joules par mole.
- pour les mélanges TBP/ HCCl_3 , l'enthalpie est négative. L'enthalpie calculée maximale en valeur absolue est voisine de 2900 J/mol alors que la valeur expérimentale vaut environ 6000 J/mol.

Si les paramètres d'interaction de Li *et al.* [36] permettent de représenter de façon convenable les coefficients d'activité pour les mélanges TBP/hexane et dans une moindre mesure pour les mélanges TBP/ HCCl_3 , ils ne permettent de prévoir correctement les enthalpies de mélange que pour les mélanges TBP/hexane, *i. e.* pour le cas où les interactions entre le TBP et le diluant sont faibles. Pour les mélanges TBP/ CCl_4 , les paramètres ne permettent de calculer correctement ni les coefficients d'activité, ni les enthalpies de mélange.

Le fait que les paramètres d'interaction de Li *et al.* [36] permettent dans le cas des mélanges TBP/ HCCl_3 de représenter les coefficients d'activité mais pas les enthalpies de mélange ôte une partie de l'intérêt de ces paramètres.

IV.3.3- Modélisation des systèmes d'extraction

IV.3.3.1- Présentation des travaux

Li *et al.* [27] se sont ensuite intéressés à la modélisation des systèmes TBP/diluant/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ et TBP/diluant/ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ à l'aide d'UNIFAC. La méthode UNIFAC étant basée sur le concept de contribution de groupes, a l'avantage de pouvoir être utilisée dans le calcul des systèmes à plusieurs composés avec un petit nombre de paramètres. Cette supériorité devient plus évidente quand le nombre de composés croît. Ce type de modèle leur semble être approprié pour corréler les propriétés des phases organiques des systèmes d'extraction par solvant industriels.

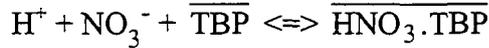
En se basant sur des études RMN sur des systèmes TBP/alcane/ H_2O , Li *et al.* [27] considèrent l'eau en phase organique entièrement sous forme solubilisée.

Li *et al.* [27] ont d'abord proposé la définition des groupes suivante : CH_2 , OCH_2 , PO, H_2O , HNO_3PO , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{PO})_2$, le découpage du TBP en groupes CH_2 , OCH_2 et PO est repris de Rozen et Yurkin [37].

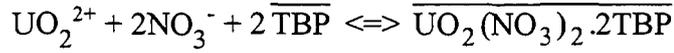
Li *et al.* [27] ont réalisé l'ajustement des paramètres d'interaction en se basant sur :

- la loi d'action de masse pour les équilibres d'extraction,
- l'égalité de l'activité d'eau en phase aqueuse et en phase organique,
- le bilan de matière pour le TBP,
- la fait que la somme des fractions molaires doit être égale à 1.

Li *et al.* [27] font l'hypothèse de la formation d'un seul complexe du TBP avec l'acide nitrique selon :



et également de la formation d'un complexe du TBP avec le nitrate d'uranyle selon :



La loi d'action de masse pour ces deux équilibres s'écrit :

$$K_H = \frac{x_4 \gamma_4}{m_{\text{H}^+} m_{\text{NO}_3^-} \gamma_{\pm \text{HNO}_3}^2 x_3 \gamma_3} \quad (1.IV-3)$$

$$K_U = \frac{x_5 \gamma_5}{m_{\text{UO}_2^{2+}} m_{\text{NO}_3^-}^2 \gamma_{\pm \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}^3 x_3^2 \gamma_3^2} \quad (1.IV-4)$$

où :

x_i est la fraction molaire du constituant i dans la phase organique

- $i =$
- 1 : H₂O
 - 2 : diluant
 - 3 : TBP
 - 4 : HNO₃.TBP
 - 5 : UO₂(NO₃)₂(TBP)₂

m_k est la molalité de l'ion k dans la phase aqueuse en mol/kg d'eau,

$\gamma_{\pm \text{HNO}_3}$ et $\gamma_{\pm \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2}$ sont les coefficients d'activité ioniques moyens en phase aqueuse de l'acide nitrique et du nitrate d'uranyle respectivement, déterminés à l'aide de l'équation de Pitzer.

Li *et al.* ont utilisé des données expérimentales, les coefficients d'activité pour les équilibres liquide-vapeur et la composition des phases aqueuses et organiques pour les équilibres liquide-liquide, pour les systèmes suivants :

équilibres liquide-vapeur

- TBP/alcane (hexane, heptane, octane) [36],

équilibres liquide-liquide

- TBP / n-C₇H₁₆ / H₂O [26],
- TBP / n-C₇H₁₆ / HNO₃ / H₂O (%volTBP : 15, 35, 66, 83, 100) [26, 27],
- TBP / n-C₇H₁₆ / UO₂(NO₃)₂ / H₂O (%volTBP : 15, 35, 66, 83, 100) [26, 27].

Ces données expérimentales ont permis à Li *et al.* d'ajuster de façon progressive les paramètres d'interaction UNIFAC ainsi que les constantes thermodynamiques des équilibres d'extraction.

Dans les tableaux suivants sont regroupés les paramètres structuraux (Tableau 1- 3) ainsi que les valeurs des paramètres d'interaction de groupes (Tableau 1- 4).

Li *et al.* [27] ne donnent pas les valeurs des deux constantes thermodynamiques des équilibres d'extraction et ne présentent les isothermes d'extraction d'eau et d'acide nitrique d'une part, et d'eau et de nitrate d'uranyle d'autre part, que pour un pourcentage volumique de TBP égal à 66.

	CH ₃	CH ₂	OCH ₂	PO	H ₂ O	HNO ₃ PO	UO ₂ (NO ₃) ₂ (PO) ₂
R	0.9011	0.6744	0.9183	0.97	0.92	2.606	4.833
Q	0.848	0.540	0.78	0.876	1.40	2.48	5.0

Tableau 1- 3 : Valeur des paramètres de volume R et de surface Q des groupes [27]

	m					
n	CH ₂	OCH ₂	PO	H ₂ O	HNO ₃ PO	UO ₂ (NO ₃) ₂ (PO) ₂
CH ₂	0	251.5	2694.0	1278.0	945.1	847.2
OCH ₂	83.36	0	-422.3	-52.64	-648.7	-655.6
PO	442.5	304.0	0	4388.0	37.25	812.8
H ₂ O	804.8	-61.78	-569.7	0	6582.0	6225.0
HNO ₃ PO	-1173.0	-730.3	-633.8	-1519.0	0	
UO ₂ (NO ₃) ₂ (PO) ₂	-1862.0	-1439.0	-392.4	3091.0		0

Tableau 1- 4 : Valeur des paramètres d'interaction a_{nm} [27]

Les figures suivantes présentent les isothermes d'extraction expérimentales et calculées à l'aide d'UNIFAC par Li *et al.* [27], d'eau et d'acide nitrique (Figure 1- 10) dans le système TBP(66%vol) / n-C₇H₁₆ / HNO₃ / H₂O d'une part, et d'eau et de nitrate d'uranyle (Figure 1- 11) dans le système TBP(66%vol) / n-C₇H₁₆ / UO₂(NO₃)₂ / H₂O d'autre part.

Les paramètres d'interaction ont été ajustés sur les données expérimentales pour les pourcentages volumique 35 et 83% et ont servi à prévoir les isothermes de partage pour les autres pourcentages de TBP (5, 50, 66 et 100%).

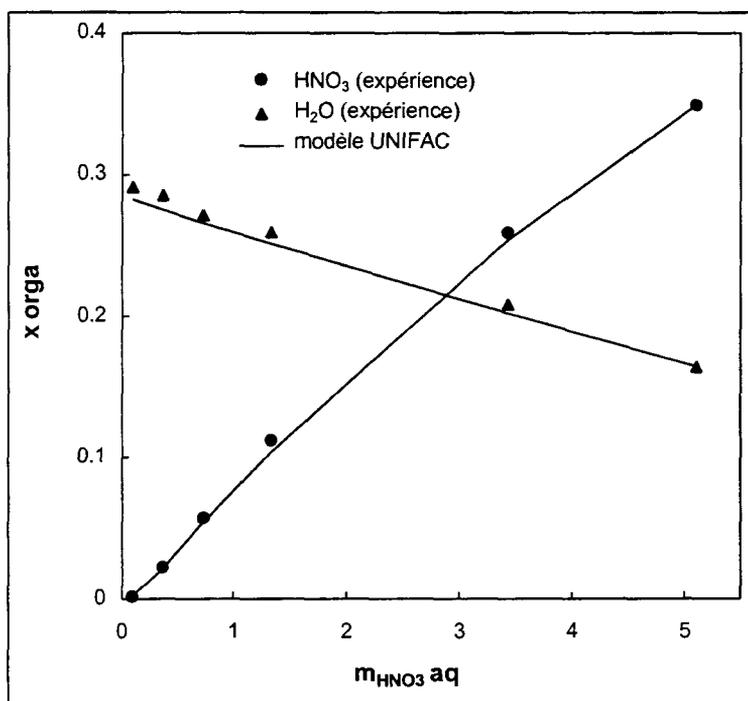


Figure 1- 10 : Isothermes de partage expérimentales et calculées à l'aide d'UNIFAC d'eau et d'acide nitrique [27]
Système TBP(66%vol) / n-C₇H₁₆ / HNO₃ / H₂O (25°C)

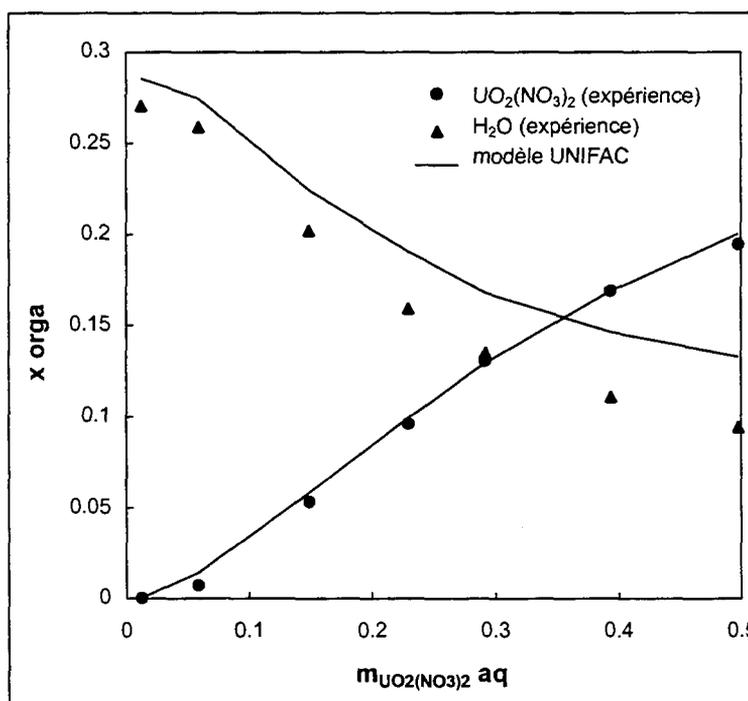


Figure 1- 11 : Isothermes de partage expérimentales et calculées à l'aide d'UNIFAC d'eau et de nitrate d'uranyle [27]
Système TBP(66%vol) / n-C₇H₁₆ / UO₂(NO₃)₂ / H₂O (25°C)

Pour Li *et al.* [27], ces résultats donnent confiance en la méthode UNIFAC. Les paramètres ajustés sur les systèmes avec des pourcentages de TBP initiaux de 35 et 83 permettent de prévoir, de façon satisfaisante, le partage des espèces pour des systèmes avec d'autres proportions TBP/heptane. La modélisation des systèmes TBP / n-C₁₃H₂₈ / HNO₃ / H₂O, obtenue en utilisant les paramètres ajustés sur les systèmes où le diluant est l'heptane, sont moins satisfaisants.

Chen *et al.* [25] ont poursuivi le travail de Li *et al.* en construisant un modèle pour les systèmes d'extraction TBP/diluant/HNO₃/H₂O, TBP/diluant/UO₂(NO₃)₂/H₂O et TBP/diluant/HNO₃/UO₂(NO₃)₂/H₂O à l'aide d'UNIFAC.

Par rapport à Li *et al.*, Chen *et al.* adoptent une définition des groupes structuraux légèrement différente :



La modification la plus importante est que la présence d'eau en phase organique n'est pas prise en compte. Chen *et al.* signalent qu'une certaine quantité d'eau est présente en phase organique mais que la forme sous laquelle se trouve cette eau (sous forme solubilisée ou sous forme d'hydrates) est controversée. De plus, la concentration de l'eau en phase organique est souvent absente des données expérimentales de la littérature pour les systèmes d'extraction. Aussi, par commodité et par simplicité, Chen *et al.* choisissent de modéliser ces systèmes d'extraction sans tenir compte de l'eau en phase organique.

Chen *et al.* utilisent les données expérimentales de Davis [78], Davis *et al.* [3] et Goldberg *et al.* [2]. Les données expérimentales de Davis ont été réalisées avec pour diluant l'Amsco125-82 qui a une masse molaire de 185 g/mol et un volume molaire de 246,7 mL/mol, ce qui est proche des valeurs correspondant au tridécane (184,4 g/mol et 244 mL/mol). Cela conduit Chen *et al.* à assimiler l'Amsco125-82 au tridécane pour la modélisation.

Les paramètres ajustés sur les données expérimentales pour les systèmes où le diluant est l'heptane sont utilisés pour les systèmes où le diluant est l'Amsco125-82.

Chen *et al.* donnent les valeurs des paramètres d'interaction et des constantes d'équilibre d'extraction mais ne donnent leurs résultats que sous forme de courbes où toutes les isothermes de partage sont rassemblées sur la même figure.

IV.3.3.2- Utilisation des paramètres de Chen *et al.*

Nous avons essayé de reproduire les isothermes d'extraction pour les systèmes TBP 30% dodécane/HNO₃/UO₂(NO₃)₂/H₂O, en utilisant les valeurs des paramètres d'interaction et les valeurs des constantes d'équilibre d'extraction ajustés par Chen *et al.*. Les mêmes hypothèses ont été faites quant à la formation des complexes en phase organique et de même, la présence d'eau en phase organique n'a pas été prise en compte.

L'application du modèle UNIFAC en utilisant les paramètres ajustés par Chen *et al.* ne nous a pas permis de reproduire les isothermes expérimentales de partage de l'acide nitrique et du nitrate d'uranyle.

Cependant, en modifiant les paramètres d'interaction arbitrairement, des résultats intéressants ont été obtenus : nous avons pu reproduire les isothermes de partage du nitrate d'uranyle dans les systèmes TBP 30% dodécane/HNO₃/UO₂(NO₃)₂/H₂O.

IV.3.3.3- Discussion

Chen *et al.* et Li *et al.* [25, 27] semblent obtenir des résultats relativement satisfaisants. Le modèle UNIFAC permet de reproduire les résultats expérimentaux et possède de plus un caractère prédictif. Un jeu unique de paramètres permet de représenter les isothermes de partage quelle que soit la proportion TBP/diluant.

Des hypothèses relativement simples ont été faites quant à la nature des espèces en phase organique : un seul complexe de l'acide nitrique avec le TBP est considéré et concernant l'eau, ou bien elle n'est pas prise en compte, ou bien elle est considérée entièrement sous forme solubilisée. Cependant, l'hypothèse de l'absence d'eau en phase organique n'est pas réaliste. Des doutes subsistent quant à la forme sous laquelle se trouve l'eau en phase organique, mais l'on sait que l'eau est présente en phase organique et sa concentration totale est mesurable.

De plus, il est à noter que les domaines de concentration d'acide nitrique ou de nitrate d'uranyle étudiés sont peu étendus. Par exemple, la molalité maximale d'acide nitrique employée est d'environ 6 mol/kg d'eau alors que le modèle de Sergievskii-Dannus permet de représenter les isothermes de partage d'eau et d'acide nitrique jusqu'à une molalité de 24 mol/kg d'acide nitrique.

En outre, comme on peut le voir en comparant la Figure 1- 2 et la Figure 1- 10, l'isotherme d'extraction de Li *et al.* de l'eau en présence d'acide nitrique n'a pas la forme caractéristique, *i. e.* on ne voit pas sur l'isotherme de Li *et al.*, aux très faibles acidités, l'augmentation de la concentration d'eau en phase organique avec la concentration d'acide nitrique de la phase aqueuse. Le fait que le nombre de points expérimentaux de Li *et al.* soit bien moins grand que celui de Mokili [11, 12], ne suffit pas à expliquer qu'ils ne retrouvent pas l'allure en cloche de l'isotherme expérimentale d'extraction d'eau. Par la suite, leur courbe calculée ne reproduit pas non plus cette allure en cloche.

IV.3- Conclusion

Les travaux de Rozen *et al.* [37-39, 70-73] d'une part et ceux de Li *et al.* [27, 36] et Chen *et al.* [79] d'autre part, relatifs à l'utilisation des modèles UNIQUAC et UNIFAC pour décrire les systèmes d'extraction rencontrés dans le retraitement du combustible nucléaire, ont montré l'intérêt d'utiliser ce modèle notamment pour décrire l'influence de la nature du diluant. Ils permettent, par rapport au modèle Sergievskii-Dannus, de n'utiliser qu'un seul jeu de paramètres quelle que soit la proportion TBP/diluant et d'évaluer entièrement les coefficients d'activité. Le modèle UNIFAC par son aspect "contribution de groupes", laisse espérer qu'un seul jeu de paramètres permettra de modéliser les isothermes de partage avec des diluants ou extractants différents appartenant à la même famille (par exemple des alcanes à nombre de carbone et degré de ramification variables). La contribution de groupe a permis à Li *et al.* d'ajuster des paramètres d'interaction pour des systèmes où le diluant est l'heptane et de les appliquer ensuite à des systèmes où le diluant est le tridécane. Ces auteurs soulignent néanmoins un certain nombre de difficultés comme la description de solutions où certaines molécules ont de grandes masses molaires et où les molécules présentent des interactions mutuelles très fortes.

En reprenant les paramètres de Chen *et al.* d'une part et de Rozen *et al.* d'autre part, nous avons obtenu des résultats quelque peu décevants. En particulier, nous ne parvenons pas à reproduire les isothermes expérimentales de partage de l'acide nitrique et du nitrate d'uranyle

en utilisant les paramètres ajustés par Chen *et al.*. Concernant les travaux de Yurkin *et al.* sur la solubilité de l'eau dans le TBP, nous parvenons seulement à calculer la concentration en phase organique pour du TBP pur et une activité d'eau égale à 1. Cependant, en modifiant les paramètres d'interaction ajustés par Chen *et al.* à l'issue d'une étude numérique exploratoire, nous avons pu reproduire les isothermes de partage du nitrate d'uranyle pour les systèmes TBP/dodécane/HNO₃/UO₂(NO₃)₂/H₂O.

Ces considérations nous ont encouragé à poursuivre dans la voie offerte par UNIFAC. Il nous a semblé cependant nécessaire, étant donnée la difficulté à utiliser les résultats de la littérature, d'identifier notre propre jeu de paramètres d'interaction nécessaires à la description des systèmes étudiés. On s'appuiera sur les données expérimentales disponibles, éventuellement complétées par des mesures appropriées. On s'intéressera ainsi successivement aux mélanges TBP/diluant puis aux systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible

L'étude de ces systèmes sera l'occasion d'examiner plus précisément les capacités et les défauts des modèles UNIQUAC, UNIFAC et Chem-UNIFAC, et notamment de déterminer les limites de validité du concept de contribution de groupes. Ceci constituera des informations importantes en vue de l'application de ces modèles aux systèmes d'extraction d'acide nitrique et de nitrates métalliques.

CHAPITRE 2 : Etude des mélanges binaires TBP/diluant

I- Introduction

1.1- Interrogations à propos des modèles UNIQUAC et UNIFAC

Nous avons choisi d'explorer la voie offerte par UNIQUAC et UNIFAC pour quantifier les écarts à l'idéalité des phases organiques des systèmes d'extraction rencontrés dans le procédé PUREX. En examinant les équations de ces modèles et leurs paramètres, nous nous sommes posés un certain nombre de questions :

- UNIQUAC fait intervenir des paramètres d'interaction entre les molécules. Ces paramètres sont ajustés sur des grandeurs mesurables telles que les pressions de vapeur, les enthalpies de mélange et les limites de solubilité. Cet ajustement leur confère un côté empirique. On se demande d'une part si ces paramètres gardent une signification physique, *i. e.* leur signe et leur valeur sont conformes à ce que l'on attend d'après des considérations chimiques ou d'après leur comportement, et d'autre part, s'ils sont capables de représenter tout type d'interaction : interactions faibles de type van de Waals et interactions plus fortes de type liaison hydrogène.
- Des questions se posent également quant à la façon d'ajuster les paramètres. Une attention particulière doit être portée sur les grandeurs mesurables qui vont permettre l'ajustement de ces paramètres (pression partielle, enthalpie ...) ainsi que sur les systèmes (binaires, ternaires...) et le type d'équilibre (liquide-vapeur, liquide-liquide), ceci afin de garantir au maximum la signification physique des paramètres et afin de pouvoir utiliser ces paramètres pour décrire d'autres systèmes que ceux sur lesquels ils ont été ajustés.
- Dans le cas d'interactions fortes, on se demande si les paramètres d'interaction permettent de représenter toutes les sources d'écart à l'idéalité ou s'il faut considérer la formation dans le mélange d'espèces chimiques nouvelles.
- Le modèle UNIQUAC comporte un terme combinatoire et un terme résiduel. On se demande si les poids respectifs accordés à ces deux termes sont représentatifs de la réalité et si le terme combinatoire d'UNIQUAC est apte à représenter tous les effets de taille et de forme des molécules, et notamment les effets dus à la ramification. On s'interroge également sur les limites d'application du concept de contribution de groupes : par exemple l'ensemble des phosphates de trialkyle et des alcanes, linéaires et ramifiés pourront-ils être décrits avec les mêmes paramètres d'interaction UNIFAC.

1.2- Recherche d'éléments de réponse

Pour répondre à toutes les questions concernant UNIQUAC et UNIFAC, nous avons choisi d'étudier des mélanges phosphate de trialkyle/diluant. Cela permet de tester UNIQUAC et UNIFAC sur des systèmes binaires, présentant une grande variété de comportements, avec des composés présents dans nos systèmes d'extraction et absents des tables de paramètres d'interaction de la littérature.

Pour cette étude, nous avons repris les données expérimentales de Li *et al.* [36] d'une part et de Rozen *et al.* [38] d'autre part et nous avons recherché dans la littérature des données

complémentaires, sur d'autres diluants et sur des données autres que les coefficients d'activité, des enthalpies de mélange par exemple.

L'ensemble de ces données (pressions de vapeur, enthalpies de mélange) sont relatives à un certain nombre de diluants : les alcanes linéaires à courte chaîne, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Ces diluants présentent une large gamme de type d'interactions avec le TBP, faibles pour les alcanes avec des interactions de type van der Waals, à fortes pour le chloroforme avec des interactions de type liaison hydrogène.

En revanche, ces diluants ne permettent pas d'étudier les différences de comportement dues à la morphologie des molécules et la modélisation de ceux-ci par UNIQUAC/UNIFAC. C'est pourquoi nous avons mené une étude expérimentale sur des mélanges TBP/alcanes pour observer les effets de l'allongement de la longueur de chaîne de l'alcane et les effets de ramification.

L'effet de la longueur de chaîne a été observé en comparant les mélanges du TBP avec l'hexane, l'octane et le décane, celui de la ramification en comparant les mélanges TBP/octane, TBP/*iso*-octane (2,2,4-triméthylpentane), TiBP/octane.

II- Analyse du comportement des mélanges TBP/diluant

II.1- Introduction - Grandeurs thermodynamiques de mélange

Pour savoir si un mélange A/B est stable, autrement dit si les liquides A et B sont miscibles, il faut examiner la variation de l'enthalpie libre du système lors du mélange.

Une condition nécessaire pour que le mélange soit stable, est que l'enthalpie libre de mélange soit négative. Cependant, cela peut ne pas suffire. En effet, le mélange peut ne se faire que partiellement et alors on aboutit à un système composé de deux phases, l'une riche en A, l'autre riche en B. La somme des enthalpies libres des deux phases est plus basse que celle qu'aurait le mélange. Une telle situation n'est possible que si la courbe d'enthalpie libre de mélange en fonction de la composition est, à un endroit, concave. Les courbes d'enthalpie de mélange pour des mélanges stables et pour ceux présentant une zone d'instabilité sont présentées dans l'Annexe B.1.

L'enthalpie libre de mélange peut être décrite comme la somme de deux termes, un terme idéal et un terme dit d'excès. Les relations entre les grandeurs de mélange et les grandeurs d'excès sont présentées dans l'Annexe B.2. Un mélange idéal est toujours stable. L'instabilité d'un système réel ne peut venir que de l'enthalpie libre d'excès. Lorsque l'enthalpie libre d'excès est négative, on dit que l'écart à l'idéalité est négatif, les coefficients d'activité sont alors inférieurs à 1.

L'enthalpie libre de mélange et l'enthalpie libre d'excès sont composées d'un terme enthalpique et d'un terme entropique :

$$g^M = h^M - T_s^M \quad (2.II-1)$$

$$g^M = g_{\text{idéale}}^M + g^E \quad (2.II-2)$$

$$g^E = h^E - T_s^E \quad (2.II-3)$$

L'enthalpie est liée aux énergies d'interaction. Dans un système idéal, les interactions A-B sont identiques à la moyenne des interactions A-A et B-B, l'enthalpie de mélange est donc nulle ($h_{\text{idéale}}^M = 0$). Aussi, dans un système réel, les enthalpies de mélange et d'excès sont égales. Une enthalpie d'excès négative favorise le mélange.

L'entropie de mélange idéale est positive, elle contribue à diminuer l'enthalpie libre. L'entropie d'excès est liée à la morphologie des molécules et également aux interactions. Par exemple, le mélange de molécules de taille très différentes contribue à augmenter l'entropie et donc à diminuer l'enthalpie libre. Il peut cependant exister des effets de taille et de forme des molécules qui vont diminuer l'entropie. Les interactions ont une influence sur l'entropie car lorsqu'elles sont fortes, elles créent un ordre dans le mélange et induisent une diminution d'entropie et donc une augmentation d'enthalpie libre. L'effet défavorable des fortes interactions sur l'entropie est toutefois plus faible que leur effet très favorable sur l'enthalpie.

L'entropie d'excès est en général positive. Quand elle est négative, c'est qu'il existe de fortes interactions et c'est le terme enthalpique alors très négatif qui domine.

Pour déterminer le comportement des systèmes binaires A/B, nous allons nous intéresser particulièrement à l'enthalpie. Pour savoir si le mélange A/B est favorisé ou non du point de vue enthalpique, *i. e.* si l'enthalpie de mélange est négative ou positive, il faut comparer les différentes interactions qui existent au sein des deux liquides purs A et B et au sein du mélange.

Le mélange sera favorisé du point de vue enthalpique si les interactions A-B sont plus fortes que la moyenne des interactions A-A et B-B. Un mélange qui présente une enthalpie positive peut néanmoins être stable si l'augmentation d'entropie est suffisante pour compenser l'augmentation d'enthalpie.

II.2- Interactions dans les mélanges TBP/diluant

II.2.1- Interactions entre les molécules de TBP

Pour étudier le comportement des mélanges TBP/diluant, nous allons comparer les interactions TBP-diluant avec les interactions diluant-diluant et TBP-TBP. Les interactions TBP-TBP sont des interactions de type van der Waals avec une part importante d'interactions dipôle permanent - dipôle permanent (forces de Keesom), dues à la forte polarité des molécules de TBP. Si l'interaction entre les groupes phosphoryle des molécules de TBP est forte, il faut cependant remarquer que ces groupes ne représentent qu'une petite part de la molécule et que l'on doit également tenir compte des interactions entre les chaînes alkyle du TBP, qui sont plus faibles mais nombreuses.

II.2.2- Mélanges TBP/alcanes

Les alcanes n'ont pas de moment dipolaires permanents, ils ne donnent lieu entre eux qu'à des interactions de van der Waals, du type forces de London. Ces interactions tout en restant faibles sont cependant d'autant plus grandes que l'alcane a une longue chaîne carbonée, ceci étant dû à l'augmentation de la surface disponible pour interagir.

A nombre d'atomes de carbone égal, lorsque les alcanes sont ramifiés, leur surface externe diminue et donc leurs interactions diminuent. Cela explique par exemple, qu'à nombre de carbone égal, un alcane linéaire ait une température d'ébullition supérieure à un alcane ramifié.

Pour qu'un mélange TBP/alcane se fasse, il faut vaincre les forces d'attraction TBP-TBP relativement fortes et alcane-alcane faibles. Dans le mélange TBP/alcane, apparaissent des interactions TBP-alcane faibles, du même ordre de grandeur que les interactions alcane-alcane, et qui dépendent de la longueur de chaîne de l'alcane. Globalement, le mélange est défavorisé du point de vue enthalpique. Il est d'autant plus défavorisé que l'alcane a une longue chaîne. L'écart à l'idéalité dans ces mélanges est positif, l'écart le plus fort étant pour le TBP, les coefficients d'activité sont supérieurs à 1

II.2.3- Mélange TBP/chloroforme

Ce mélange est caractérisé par des interactions fortes : interactions dipôle permanent - dipôle permanent pour le TBP, et des interactions de type liaisons hydrogène TBP-HCCl₃ et HCCl₃-HCCl₃. L'interaction de type liaison hydrogène entre deux molécules de chloroforme est certainement plus faible qu'entre l'atome d'oxygène du groupe phosphoryle et l'atome d'hydrogène du chloroforme, mais on considère l'interaction globale TBP-chloroforme, qui est certainement moins forte en raison des chaînes alkyle. Ces deux interactions sont nettement plus fortes que l'interaction TBP-TBP.

Globalement, le mélange est très favorisé du point de vue enthalpique. Du point de vue entropique, on s'attend à une entropie d'excès négative, en raison de l'ordre créé par les fortes interactions qui existent au sein du mélange. Globalement, le mélange reste toutefois très favorisé, les coefficients d'activité sont inférieurs à 1.

II.2.4- Mélange TBP/tétrachlorure de carbone

Le tétrachlorure de carbone est un diluant apolaire. Les interactions CCl₄-CCl₄ sont faibles, de type van der Waals (forces de London uniquement).

Dans les mélanges TBP/CCl₄ il y a interaction entre les doublets de l'oxygène du groupe phosphoryle (TBP) et les orbitales 3d vides des atomes de chlore (CCl₄). Le mélange du TBP avec le tétrachlorure de carbone est très favorisé du point de vue enthalpique, beaucoup moins cependant qu'avec le chloroforme.

II.3- Association dans les mélanges TBP/diluant

Certains auteurs, Petkovic [80, 81], Choi [82], considèrent que les interactions fortes dans les mélanges TBP/diluant peuvent conduire à la formation de composés chimiques. C'est le cas pour des diluants comme le tétrachlorure de carbone et plus encore le chloroforme. Le TBP lui-même peut former des dimères.

L'existence de ces complexes est difficile à prouver expérimentalement, et l'obtention d'informations quantitatives sur leur formation l'est encore davantage. Nous verrons, ultérieurement, que l'utilisation de techniques comme la RMN ou la spectrophotométrie infrarouge peuvent apporter des renseignements.

III- Données expérimentales de la littérature

III.1- Introduction

Dans ce paragraphe, sont présentées les données expérimentales disponibles dans la littérature concernant les mélanges TBP/diluant pour les diluants suivants : alcanes linéaires à

courte chaîne, tétrachlorure de carbone et chloroforme. Nous avons recueilli plusieurs types de données :

- coefficients d'activité,
- enthalpies de mélange,
- constantes de formation de complexes.

III.2- Les coefficients d'activité

III.2.1- Les sources et les données

Nous reviendrons en détail dans le Paragraphe IV sur les techniques qui permettent d'accéder aux coefficients d'activité. Les données disponibles sont issues de mesures dans la phase vapeur en équilibre avec le mélange liquide, ce choix étant guidé par l'importante volatilité du diluant. En effet, les potentiels chimiques du TBP et du diluant sont identiques dans le mélange liquide et dans la phase vapeur. A la pression atmosphérique et à température ambiante (25°C), les pressions partielles du TBP et du diluant sont basses et la phase gaz peut être considérée comme idéale. Ainsi, l'activité du diluant dans le mélange liquide est égale au rapport des pressions partielles (ou des concentrations dans la phase gaz) du diluant au-dessus du mélange et au-dessus du diluant pur.

Les mesures de pressions partielles ou de concentrations par chromatographie en phase gazeuse sont limitées à des diluants volatils, *i. e.* aux diluants comme le tétrachlorure de carbone et le chloroforme et aux alcanes à courtes chaînes.

Deux sources de données principales sont disponibles :

- Rozen *et al.* [38] ont réalisé des mesures de pressions partielles de gaz à l'aide d'un isoténiscope [83, 84]. Des mesures ont été réalisées pour les diluants suivants : le n-hexane, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.
- Li *et al.* [36] ont effectué des mesures de concentrations du diluant dans la phase gaz par chromatographie en phase vapeur pour les diluants suivants : n-hexane, n-heptane, n-octane, chloroforme, tétrachlorure de carbone.

Ces données sont présentées de la Figure 2- 1 à la Figure 2- 4. Rozen *et al.* fournissent des données lissées et les coefficients d'activité, à l'échelle rationnelle, pour les solutions diluées ont été extrapolés.

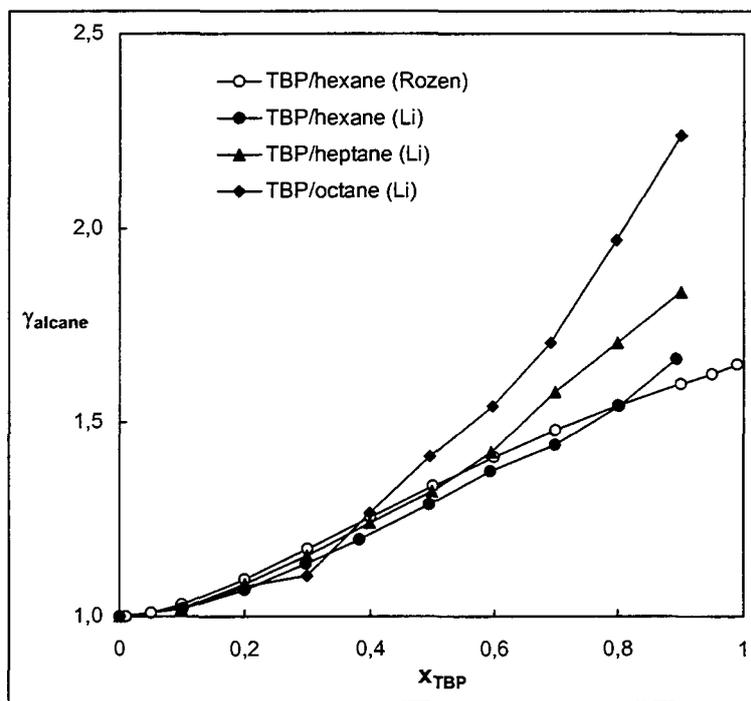


Figure 2- 1 : Coefficients d'activité de l'alcane dans les mélanges TBP/alcane à 25°C
Données expérimentales de Rozen *et al.* [38] et de Li *et al.* [36]

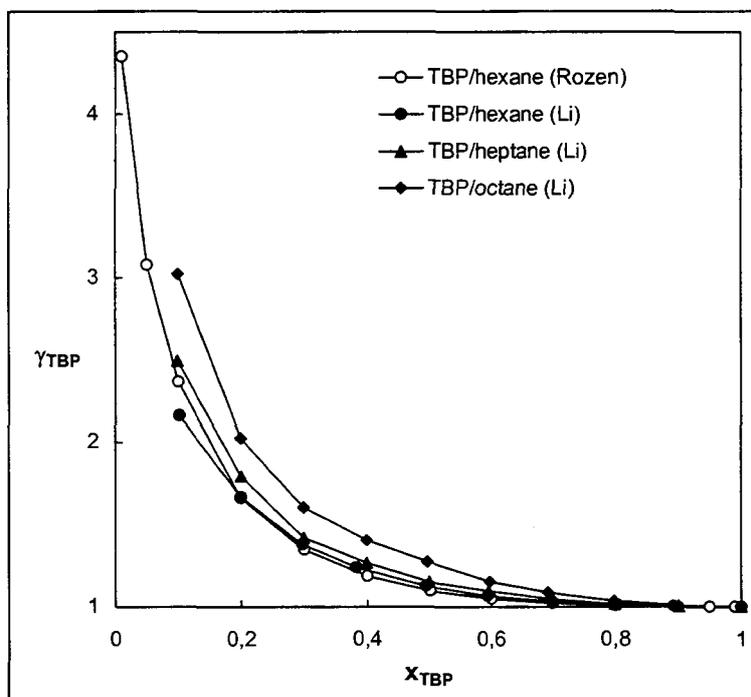


Figure 2- 2 : Coefficients d'activité du TBP dans les mélanges TBP/alcane à 25°C
Données expérimentales de Rozen *et al.* [38] et de Li *et al.* [36]

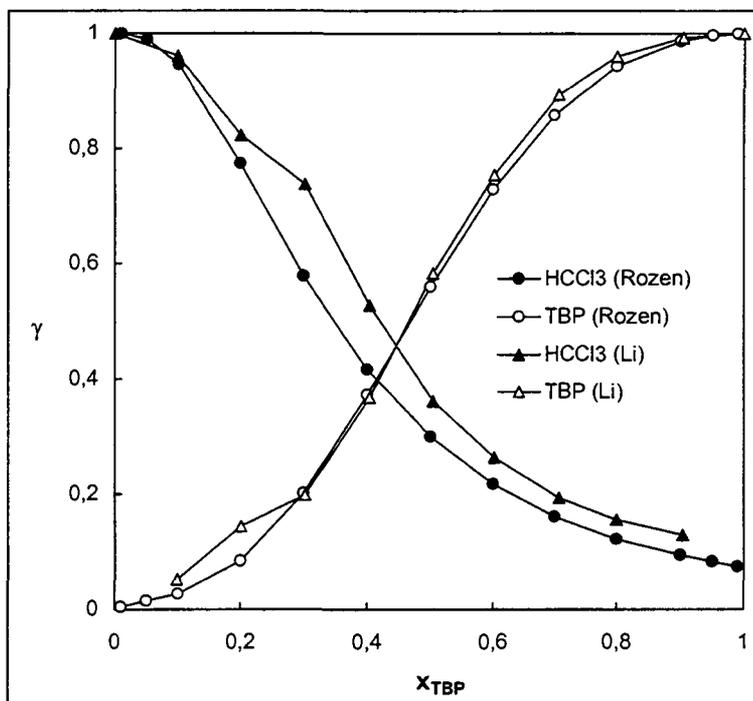


Figure 2- 3 : Coefficients d'activité dans les mélanges TBP/HCCl₃ à 25°C
Données expérimentales de Rozen *et al.* [38] et de Li *et al.* [36]

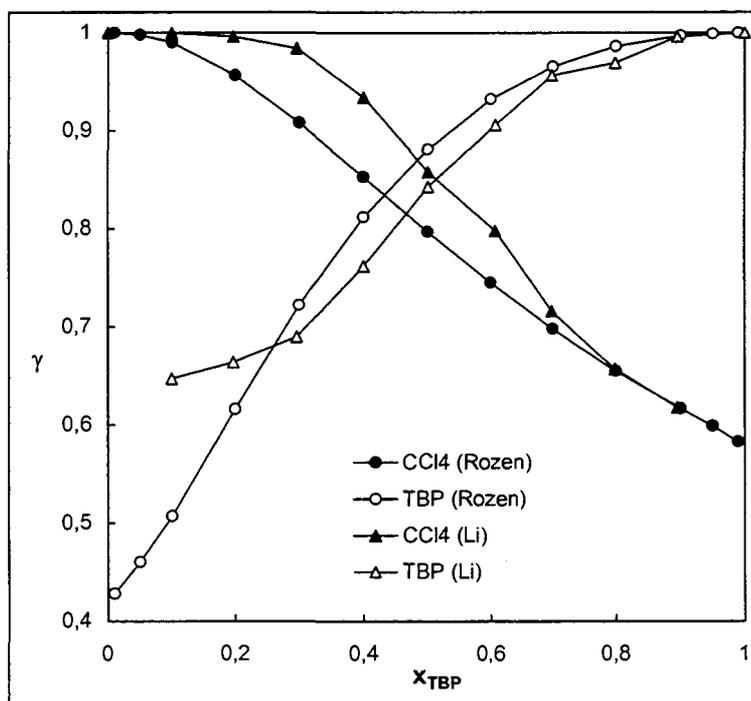


Figure 2- 4 : Coefficients d'activité dans les mélanges TBP/CCl₄ à 25°C
Données expérimentales de Rozen *et al.* [38] et de Li *et al.* [36]

Comme attendu, les coefficients d'activité dans les mélanges TBP/alcane sont supérieurs à 1 et augmentent avec la longueur de chaîne de l'alcane. Dans les mélanges

TBP/HCCl₃ et TBP/CCl₄, ils sont inférieurs à 1, le mélange le plus favorisé étant celui avec le chloroforme.

Des différences notables sont observées entre ces deux sources de données, en particulier dans le cas du tétrachlorure de carbone dans le domaine des faibles concentrations de TBP.

Des données de pressions partielles du diluant sont également disponibles pour différentes températures concernant les mélanges TBP/heptane, TBP/HCCl₃ et TBP/CCl₄ [85]. Les coefficients d'activité du diluant que nous avons pu déduire de ces pressions partielles sont présentés sur la Figure 2- 5, la Figure 2- 6 et la Figure 2- 7.

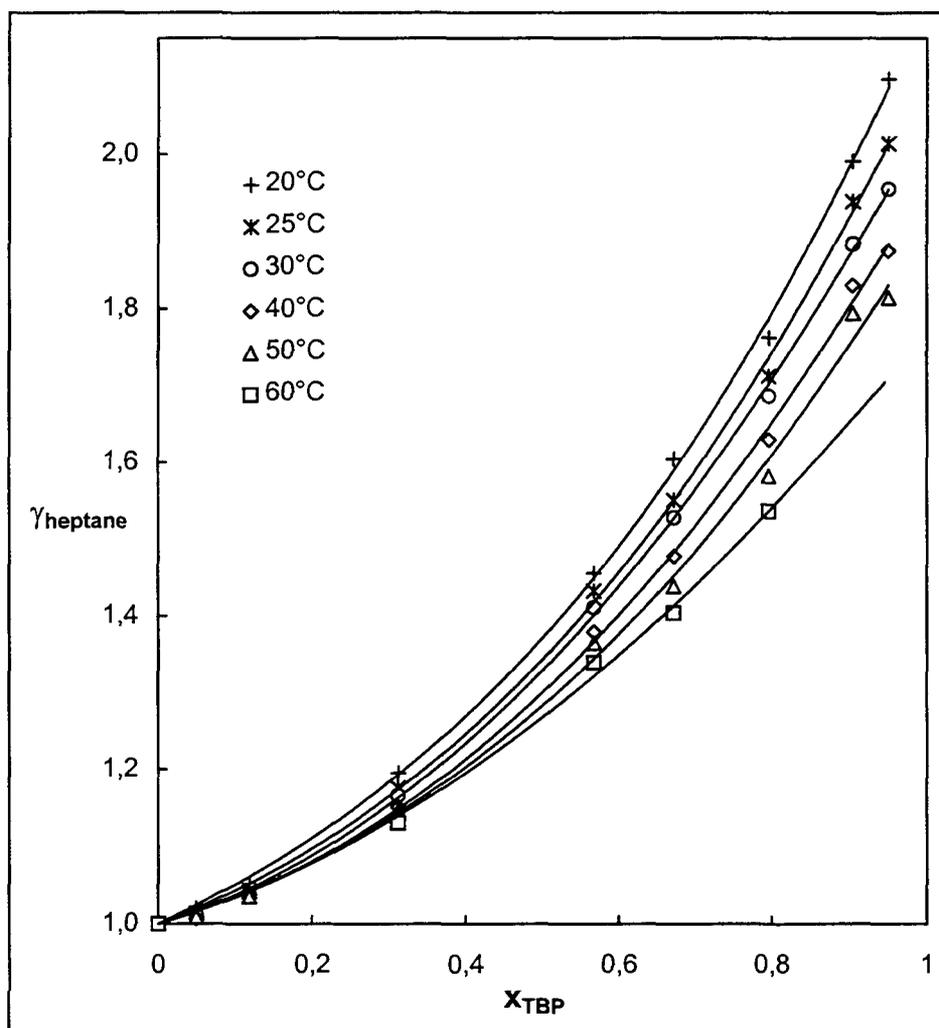


Figure 2- 5 : Coefficients d'activité de l'heptane dans les mélanges TBP/heptane pour des températures de 20 à 60°C à partir des pressions partielles expérimentales de Karchenko [85]

Les coefficients d'activité de l'heptane diminuent quand la température augmente. Une diminution des coefficients d'activité correspond à une diminution de l'enthalpie libre d'excès. Cela signifie que le mélange est davantage favorisé à température élevée.

L'enthalpie libre est liée à la température selon :

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial T} \right)_{P,x} = -s^E \quad (2.II-4)$$

De la relation ci-dessus, il vient qu'une entropie d'excès positive induit une diminution de l'enthalpie libre avec la température. Cela confirme que l'entropie d'excès des mélanges TBP/heptane est positive.

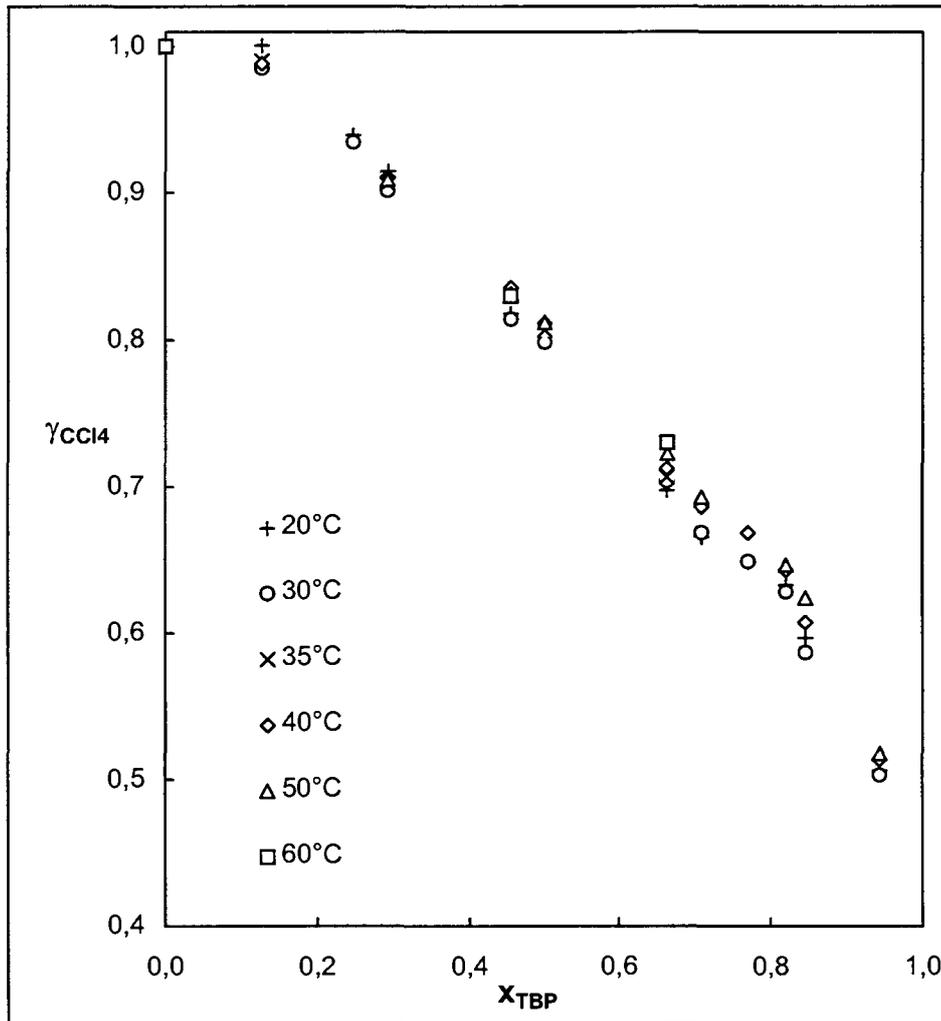


Figure 2- 6 : Coefficients d'activité du tétrachlorure de carbone dans les mélanges TBP/CCl₄ pour des températures de 20 à 60°C à partir des pressions partielles expérimentales de Karchenko [85]

Dans le cas des mélanges TBP/CCl₄ les coefficients d'activité semble augmenter légèrement avec la température. Le mélange, tout en restant très favorisé, l'est moins quand la température augmente.

Une entropie d'excès négative est responsable de cette variation. Ceci est en accord avec le comportement attendu. En effet, les interactions relativement fortes qui existent au sein de ces mélanges en même temps qu'elles favorisent le mélange en conduisant à une enthalpie

négative, créent un certain ordre qui tend à diminuer l'entropie. Ainsi, cet effet peut être supérieur à l'effet du mélange de molécules de taille et de forme différentes, ce qui est le cas dans les mélanges TBP/CCl₄, et conduire à une entropie d'excès négative. L'entropie d'excès étant négative, l'augmentation de température entraîne une augmentation de l'enthalpie libre. Le mélange est alors moins favorisé.

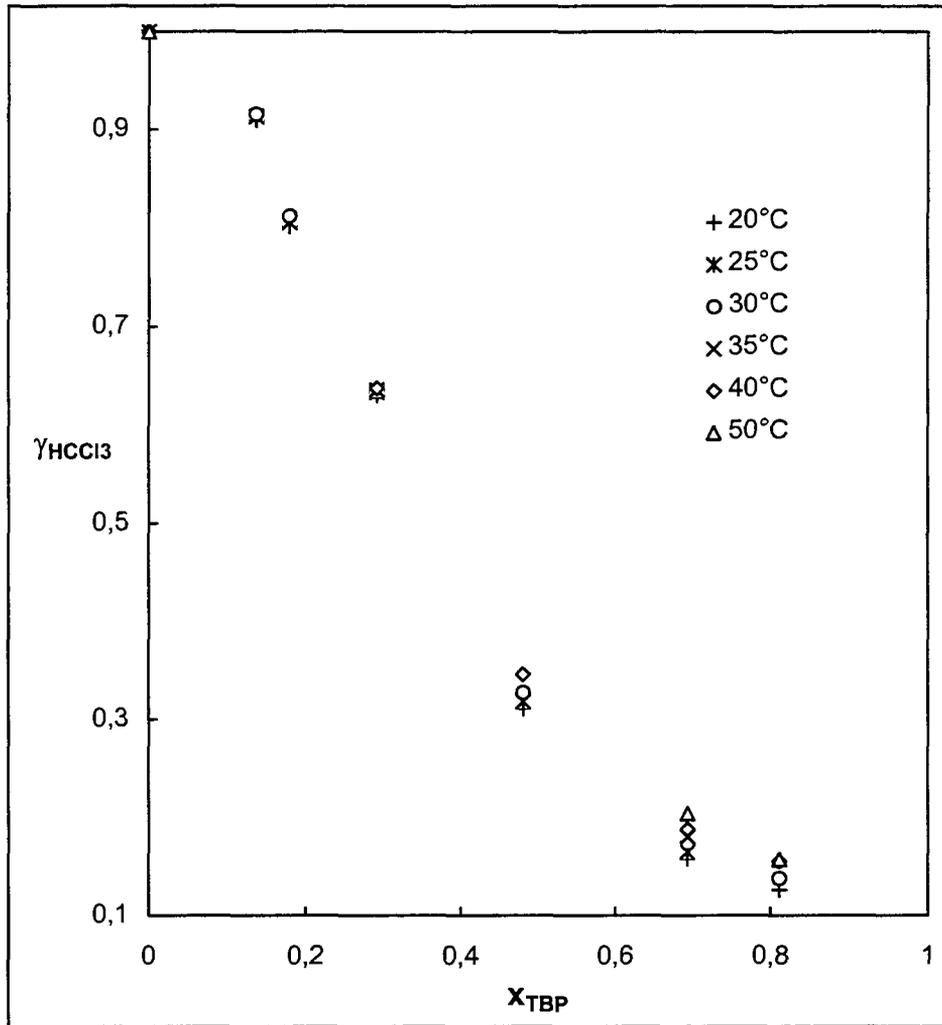


Figure 2- 7 : Coefficients d'activité du chloroforme dans les mélanges TBP/HCCl₃ pour des températures de 20 à 50°C à partir des pressions partielles expérimentales de Karchenko [85]

Comme pour les mélanges TBP/CCl₄, les fortes interactions dans les mélanges TBP/HCCl₃ conduisent à une entropie d'excès négative et donc à une augmentation de l'enthalpie libre avec la température.

III.2.2- Commentaires - comparaison des données expérimentales

Des différences notables sont observées entre les différentes sources de données, en particulier dans le cas des mélanges TBP/CCl₄.

Les coefficients d'activité du TBP sont obtenus à partir de ceux du diluant en intégrant

la relation de Gibbs-Duhem (Annexe B.3). Les différences observées pour les coefficients d'activité du diluant se retrouvent donc également au niveau des coefficients d'activité du TBP. Dans le cas des mélanges TBP/CCl₄ la courbe expérimentale (Figure 2- 4) des coefficients d'activité du tétrachlorure de carbone de Li *et al.* a une allure très différente de celle de Rozen *et al.* et de Karchenko. Cela induit également une différence notable pour celle du TBP. L'intégration de la relation de Gibbs-Duhem nécessite une extrapolation des coefficients d'activité du diluant vers les très faibles concentrations de diluant, ce qui peut induire des différences notables, même lorsque les différences vers les plus fortes concentrations en diluant sont faibles.

Le coefficient d'activité expérimental du diluant de Li *et al.* reste supérieur à 0,9 jusqu'à une fraction molaire TBP de 0,3. Le coefficient d'activité du TBP extrapolé pour une solution infiniment diluée de TBP dans le tétrachlorure de carbone est d'environ 0,62 pour Li *et al.* et 0,43 pour Rozen *et al.*.

Concernant les données de coefficients d'activité à différentes températures, on constate qu'à 25°C les données de Karchenko [85] pour les mélanges TBP/HCCl₃ sont identiques aux données de Rozen *et al.* [38]. Les données de Karchenko sur les mélanges TBP/CCl₄ sont semblables à celle de Rozen *et al.* pour des fractions molaires de TBP inférieures à environ 0,6 - 0,7, puis l'écart grandit de façon significative. Les valeurs de coefficients d'activité de Karchenko pour le tétrachlorure de carbone très dilué tendent vers une valeur légèrement inférieure à 0,5, cette valeur est légèrement inférieure à 0,6 d'après Rozen *et al.*. Par la suite, nous utiliserons les valeurs expérimentales de Rozen *et al.* comme valeurs de références ; les valeurs de Karchenko seront utilisées uniquement pour le sens et l'amplitude des variations des coefficients d'activité avec la température.

III.3- Les enthalpies de mélanges

Des données d'enthalpies de mélange sont également disponibles [77, 86-88], elles sont obtenues par des mesures calorimétriques. Elles concernent les mêmes mélanges que les données de coefficients d'activité ainsi que les mélanges TBP/alcane avec des alcanes à chaînes plus longues que celle de l'octane.

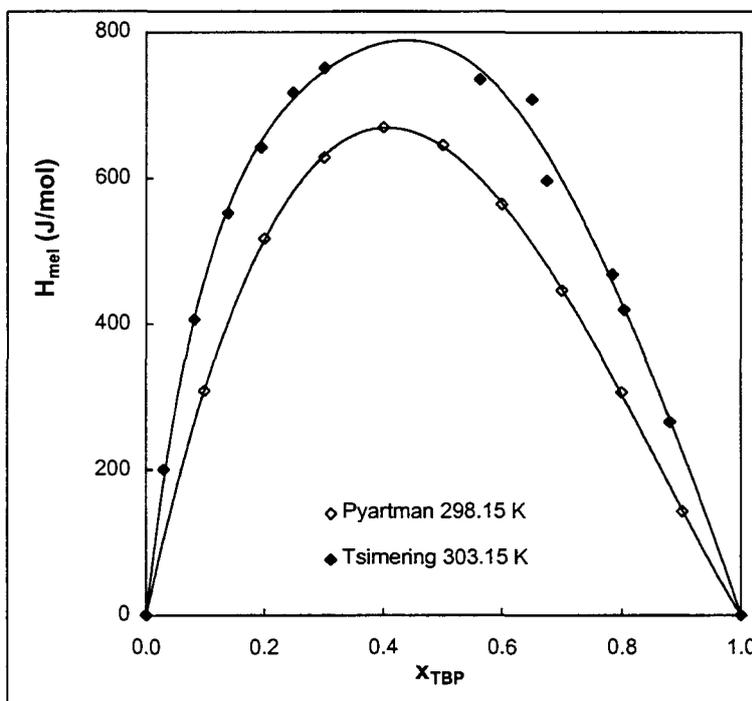


Figure 2- 8 : Enthalpie de mélange (TBP/hexane) [77, 87]

Dans le cas des mélanges TBP/hexane, les enthalpies de mélange des deux sources bibliographiques, dont nous disposons, diffèrent de plus de 15%, ce qui ne peut être expliqué par la différence de température de 5 K entre les deux séries de données.

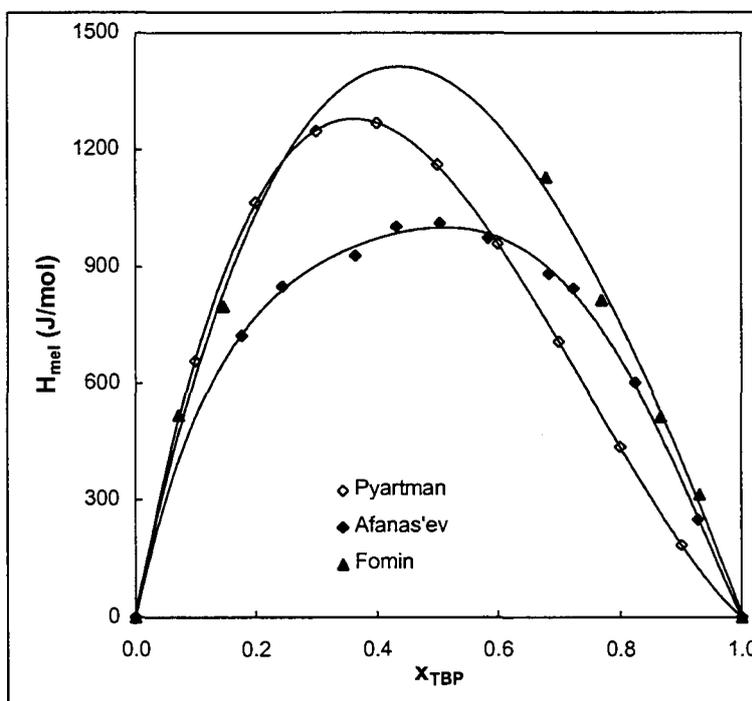


Figure 2- 9 : Enthalpie de mélange (TBP/décane) à 25°C [77, 86, 88]

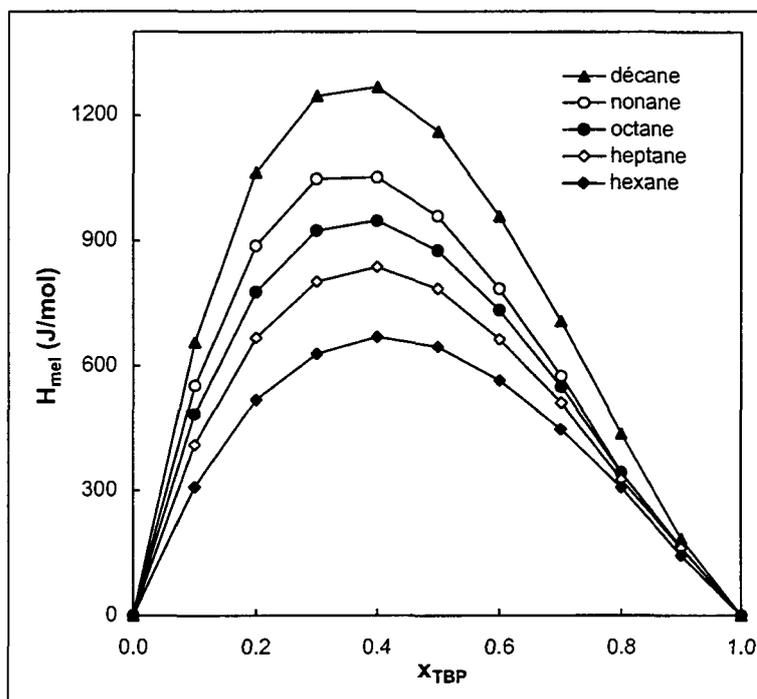


Figure 2- 10 : Enthalpies de mélanges [77] - TBP/alcane (25°C)

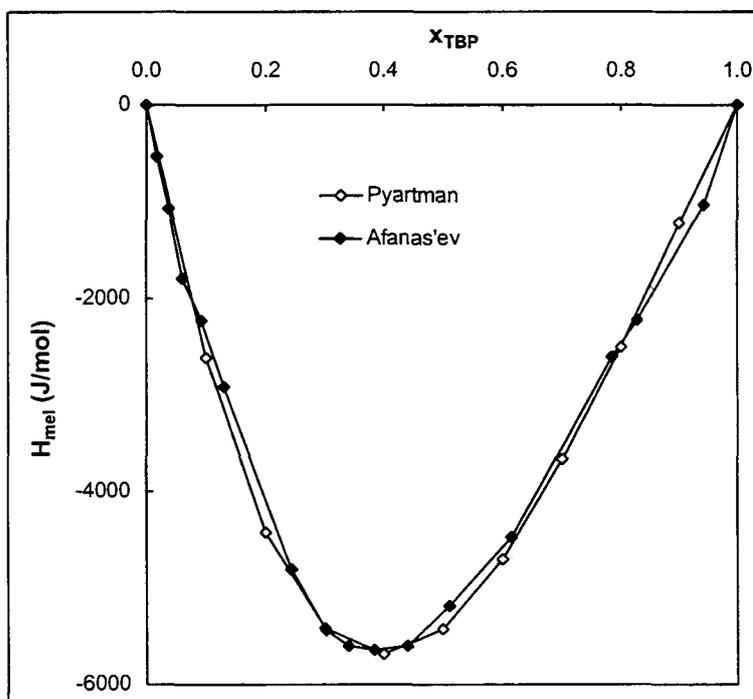


Figure 2- 11 : Enthalpie de mélange des systèmes TBP/ $HCCl_3$ (25°C) [77, 88]

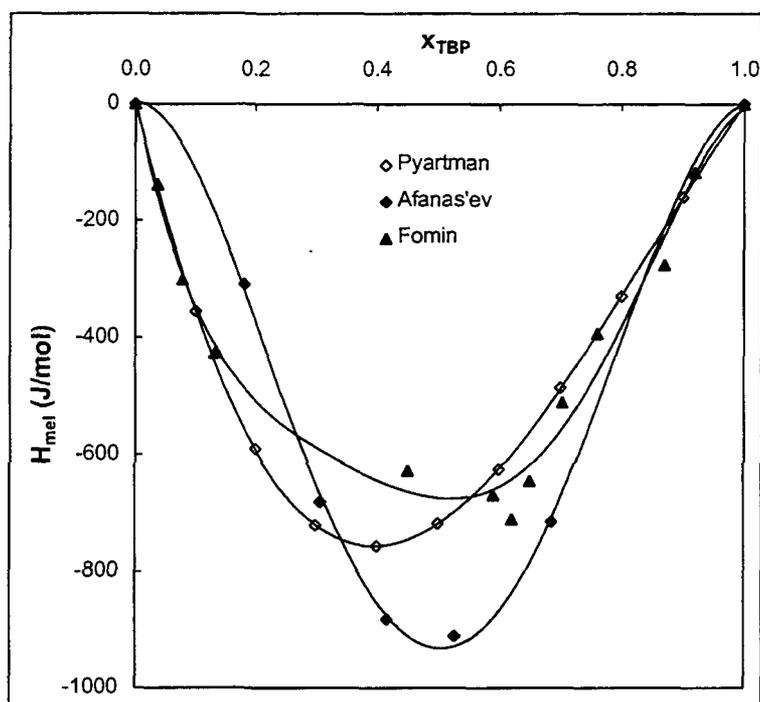


Figure 2- 12 : Enthalpie de mélange des systèmes TBP/ CCl_4 (25°C) [77, 86, 88]

Comme pour les coefficients d'activité, des différences notables sont observées en fonction des sources de données, en particulier dans le cas des mélanges TBP/ CCl_4 . Dans l'impossibilité de savoir quelles sont les données les plus justes, nous avons décidé que, par la suite, les enthalpies calculées à l'aide des modèles UNIQUAC et UNIFAC seraient comparées aux enthalpies expérimentales de Pyartman [77]. En effet, cela permet de disposer d'une seule source de données expérimentales pour l'ensemble des diluants que nous étudions (alcane linaires, tétrachlorure de carbone et chloroforme) exceptés les alcanes ramifiés pour lesquels aucune donnée n'est disponible. En outre, pour chaque diluant, tout le domaine de composition des mélanges TBP/diluant est couvert par les données expérimentales de Pyartman [77].

III.4- Les constantes de formation de complexes

L'existence d'espèces nouvelles formées dans les mélanges TBP/diluant n'est pas facile à mettre en évidence. Les mesures quantitatives sur les équilibres de formation des complexes sont encore plus difficiles à obtenir.

Des mesures ont été réalisées d'une part par Petkovic [80, 81] d'autre part par Choi et Tedder [82].

Ils ont effectué plusieurs types de mesure pour les mélanges TBP/ CCl_4 et TBP/ HCCl_3 :

- mesures de constantes diélectriques,
- mesures par spectrophotométrie infrarouge,
- mesures RMN,
- mesures de pression partielle.

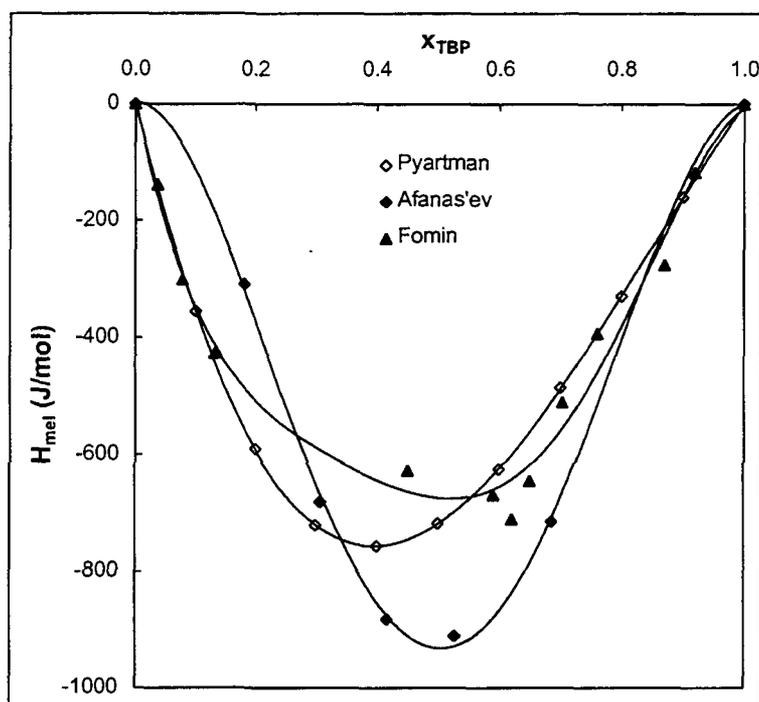


Figure 2- 12 : Enthalpie de mélange des systèmes TBP/ CCl_4 (25°C) [77, 86, 88]

Comme pour les coefficients d'activité, des différences notables sont observées en fonction des sources de données, en particulier dans le cas des mélanges TBP/ CCl_4 . Dans l'impossibilité de savoir quelles sont les données les plus justes, nous avons décidé que, par la suite, les enthalpies calculées à l'aide des modèles UNIQUAC et UNIFAC seraient comparées aux enthalpies expérimentales de Pyartman [77]. En effet, cela permet de disposer d'une seule source de données expérimentales pour l'ensemble des diluants que nous étudions (alcane linaires, tétrachlorure de carbone et chloroforme) exceptés les alcanes ramifiés pour lesquels aucune donnée n'est disponible. En outre, pour chaque diluant, tout le domaine de composition des mélanges TBP/diluant est couvert par les données expérimentales de Pyartman [77].

III.4- Les constantes de formation de complexes

L'existence d'espèces nouvelles formées dans les mélanges TBP/diluant n'est pas facile à mettre en évidence. Les mesures quantitatives sur les équilibres de formation des complexes sont encore plus difficiles à obtenir.

Des mesures ont été réalisées d'une part par Petkovic [80, 81] d'autre part par Choi et Tedder [82].

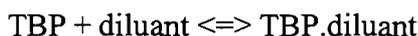
Ils ont effectué plusieurs types de mesure pour les mélanges TBP/ CCl_4 et TBP/ HCCl_3 :

- mesures de constantes diélectriques,
- mesures par spectrophotométrie infrarouge,
- mesures RMN,
- mesures de pression partielle.

En faisant l'hypothèse de la formation de complexes impliquant le TBP et le diluant, ces techniques permettent d'obtenir les constantes apparentes de formation des complexes. De plus, concernant les trois premières techniques, les mesures sont réalisées en présence d'un deuxième diluant, inerte, l'hexane ou le cyclohexane.

Petkovic fait une hypothèse de formation d'un complexe TBP.diluant et une autre de l'influence de cette formation sur une grandeur mesurable (polarisation du TBP, fréquence de résonance du proton du chloroforme en RMN, fréquence de vibration de la liaison P=O en infrarouge...).

L'équilibre de formation d'un complexe TBP.diluant s'écrit :



la loi d'action de masse appliquée à cet équilibre s'écrit :

$$K = \frac{a_{\text{TBP.diluant}}}{a_{\text{TBP}} * a_{\text{diluant}}} \quad K' = \frac{\gamma_{\text{TBP}} * \gamma_{\text{diluant}}}{\gamma_{\text{TBP.diluant}}} * K = \frac{[\text{TBP.diluant}]}{[\text{TBP}] * [\text{diluant}]}$$

où

K est la constante thermodynamique de l'équilibre de formation du complexe TBP.diluant,

K' est la constante apparente de l'équilibre de formation du complexe TBP.diluant.

Les constantes apparentes de formation sont données dans l'échelle des concentrations.

Système	Technique expérimentale	K'
TBP/CCl ₄	infrarouge	0.9
	constante diélectrique	1.1
TBP/HCCl ₃	infrarouge	6.1
	constante diélectrique	8.7
	RMN	5.9

Tableau 2- 1: Constantes apparentes de formation des complexes TBP.CCl₄ et TBP.HCCl₃ (échelle des concentrations) à 20°C en présence d'hexane (ou de cyclohexane dans le cas des mesures RMN) [80, 81]

Les mesures de pressions partielles sont utilisées de manière différente. Tout d'abord, elles sont réalisées sans l'ajout d'un deuxième diluant. Petkovic fait également l'hypothèse de formation d'un complexe et considère que, dans la phase liquide, le TBP libre, le diluant libre et le complexe sont en équilibre et forment une solution idéale.

Le résultat est une constante d'équilibre dans l'échelle des fractions molaires et en prenant les composés purs comme états standard. La valeur obtenue est donc difficile à comparer aux autres.

Système	Technique expérimentale	K^x
TBP/HCCl ₃	pression partielle	20

Tableau 2- 2 : Constante apparente de formation du complexe TBP.HCCl₃ (échelle des fractions molaires) [80, 81]

Rozen *et al.* [38], dont on a présenté les résultats expérimentaux dans les paragraphes précédents, utilisent les pressions de vapeur mais ne considèrent pas que les complexes et les espèces libres forment une solution idéale. La non-idéalité dans ces mélanges, due d'une part aux interactions des espèces libres entre elles et avec les complexes et, d'autre part, aux différences de taille et de forme des molécules, est prise en compte par le modèle UNIFAC. Les fractions d'espèces libres et de complexes sont ajustées de façon à représenter les données de pressions partielles. Ce modèle qu'ils nomment Chem-UNIFAC est utilisé comme un moyen de détecter les interactions chimiques faibles qui conduisent à la formation de complexes et de déterminer les constantes d'équilibre associées.

Les données expérimentales de Petkovic [80, 81] (Tableau 2- 1 et Tableau 2- 2) et de Choi [82] sont difficilement utilisables ; tout d'abord, elles ne prouvent pas l'existence de complexes TBP.diluant, ensuite, elles ont été obtenues en présence d'un diluant, et ne concernent qu'un petit domaine de concentration de TBP et de diluant.

III.5- Conclusion

Les données de coefficients d'activité et d'enthalpies de mélange disponibles dans la littérature permettent de couvrir une large gamme de nature et de force d'interaction TBP-diluant. Cependant, les techniques expérimentales utilisées pour atteindre les valeurs de coefficients d'activité limitent les acquisitions aux diluants volatils ce qui exclut l'étude des alcanes à longues chaînes. En outre, l'effet de la ramification des chaînes alkyle du phosphate de trialkyle et/ou des alcanes n'a pas été étudié.

Nous avons donc été amenés à compléter ces données pour étudier les effets d'un allongement de la chaîne de l'alcane et les effets d'une ramification des chaînes alkyle de l'alcane et du phosphate de trialkyle.

IV- Etude expérimentale complémentaire des mélanges TBP/alcane

IV.1- Introduction

Les coefficients d'activité sont des grandeurs qui ne sont pas directement mesurables. Il est donc nécessaire de rechercher les relations thermodynamiques qui vont les relier à des grandeurs mesurables, comme la température, la pression, les concentrations. Dans le cas de mélanges binaires liquides où l'un des composés est volatil, nous verrons qu'il est utile d'utiliser les équations caractérisant l'équilibre du mélange liquide avec sa vapeur.

A chaque grandeur physique mesurable, sont associées une ou plusieurs techniques de mesures. Le choix d'une technique doit tenir compte de sa sensibilité, et l'on doit également songer à la faisabilité de sa mise en œuvre.

IV.2- Rappels de thermodynamique

IV.2.1- Pression de vapeur

La pression de vapeur est l'une des grandeurs mesurables qui permet d'accéder aux coefficients d'activité. Considérons l'équilibre entre un constituant i pur et sa vapeur. A l'équilibre, les potentiels chimiques du constituant i sont identiques dans la phase liquide et dans la phase gaz [89, 90].

$$\mu_{i(l)}^{\circ} = \mu_{i(g)}^{\circ} = \mu_i^{\text{st}} + RT \ln \frac{f_i^{\circ}}{p^{\text{st}}} \quad (2.III-1)$$

avec :

$\mu_{i(l)}^{\circ}$ potentiel chimique du constituant i dans le liquide i pur,

$\mu_{i(g)}^{\circ}$ potentiel chimique du constituant i dans la phase gaz en équilibre avec le liquide i pur,

μ_i^{st} potentiel chimique du constituant i dans l'état standard,

f_i° fugacité du constituant i dans la phase gaz en équilibre avec le liquide i pur,

p^{st} pression standard (1 bar).

Considérons maintenant l'équilibre liquide - gaz pour un mélange contenant le constituant i :

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(g)} = \mu_i^{\text{st}} + RT \ln \frac{f_i}{p^{\text{st}}} \quad (2.III-2)$$

En soustrayant la relation (2.III-1) à la relation précédente, on obtient :

$$\mu_{i(l)} - \mu_{i(l)}^{\circ} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \quad (2.III-3)$$

$$\mu_{i(l)} \text{ peut aussi s'écrire : } \mu_{i(l)} = \mu_{i(l)}^{\circ} + RT \ln(a_i) \quad (2.III-4)$$

$$\text{D'où} \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \quad (2.III-5)$$

Si l'on considère que la phase gazeuse est idéale, ce qui est une hypothèse raisonnable pour des pressions pas trop élevées, on peut substituer les pressions partielles aux fugacités. L'équation (2.III-5) devient :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{\circ}} \quad (2.III-6)$$

IV.2.2- Pression osmotique

On considère deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable. Le premier compartiment contient du solvant pur et le deuxième un mélange solvant (1)/soluté (2). Seul le solvant peut passer à travers la membrane.

Les potentiels chimiques du solvant doivent être égaux de chaque côté de la membrane. Le potentiel chimique du solvant dans le mélange est inférieur à celui du solvant pur. Le solvant a donc une tendance thermodynamique à passer dans la solution. Si l'on applique une pression sur le compartiment II, on empêche le passage du solvant du compartiment I au compartiment II.

La pression osmotique est la pression qu'il faut appliquer au compartiment II pour empêcher le flux de solvant.

A l'équilibre, on a :

$$\mu_1^\circ(p) = \mu_1(x_1, p + \pi) \quad (2.III-7)$$

Où :

x_1 est la fraction molaire du solvant dans le deuxième compartiment,
 π est la pression osmotique additionnelle nécessaire à l'équilibre.

$$\mu_1(x_1, p + \pi) = \mu_1^\circ(p + \pi) + RT \ln a_1 \quad (2.III-8)$$

L'effet de la pression sur le potentiel chimique peut s'écrire de la façon suivante :

$$\mu_1^\circ(p + \pi) = \mu_1^\circ(p) + \int_p^{p+\pi} V_1 dp \quad (2.III-9)$$

V_1 étant le volume molaire du solvant.

Dans le cas des liquides, le volume dépend très peu de la pression, V_1 peut donc être supposé constant, l'équation (2.III-9) devient :

$$\mu_1^\circ(p + \pi) = \mu_1^\circ(p) + \pi V_1 \quad (2.III-10)$$

Les équations (2.III-7), (2.III-8) et (2.III-10) permettent d'aboutir à :

$$\ln a_1 = -\frac{\pi V_1}{RT} \quad (2.III-11)$$

IV.2.3- Température de vaporisation

On considère la vaporisation du constituant 1. L'équation de Van't Hoff permet de relier l'activité du constituant 1 à l'enthalpie de vaporisation selon :

$$-\ln a_1 = \int_{T_b^\circ}^{T_b} \frac{\Delta H_{v1}}{RT^2} dT \quad (2.III-12)$$

a_1 représente l'activité du constituant 1 dans le mélange liquide,

T_b° est la température d'ébullition correspondant au constituant 1 pur,

T_b est la température d'ébullition du mélange.

Si les deux températures d'ébullition sont peu différentes, l'enthalpie de vaporisation peut être considérée comme constante et la relation (2.III-12) peut être réécrite :

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_{vl}}{R} \frac{T_b - T_b^{\circ}}{T_b T_b^{\circ}} \quad (2.III-13)$$

IV.3- Techniques expérimentales - choix et mise en œuvre de la méthode de détermination de la composition des phases gazeuses et des pressions partielles correspondantes par spectrophotométrie infrarouge

IV.3.1- Techniques expérimentales associées à chaque type de mesure

Dans le paragraphe IV.2, ont été rassemblées les relations thermodynamiques permettant de relier les activités des espèces dans une phase liquide à des grandeurs mesurables. A chaque type de grandeur mesurable sont associées une ou plusieurs techniques expérimentales qui sont regroupées dans le Tableau 2- 3 :

Type de mesure	Technique
Pression de vapeur	Tonométrie Isoténiscopie
Composition de la phase vapeur	Dosage par chromatographie en phase gazeuse, spectrophotométrie infrarouge...
Pression osmotique	Osmométrie
Température de fusion	Cryométrie
Température d'ébullition	Ebullitiométrie

Tableau 2- 3 : Techniques expérimentales pour atteindre les coefficients d'activité

Les techniques de cryométrie et d'ébullitiométrie conduisent à des valeurs d'activité à la température de la mesure, *i. e.* à la température de fusion ou d'ébullition, ce qui nous a conduit à les éliminer car les températures sont très éloignées de celles utilisées lors de la mise en œuvre des procédés d'extraction liquide-liquide.

La technique d'osmométrie nécessite l'utilisation d'une membrane semi-perméable. Cette membrane doit être perméable au phosphate de tributyle mais pas aux alcanes ou inversement.

Les techniques de mesure de pression de vapeur ou de composition de la phase vapeur semblent les plus adaptées, aussi ce sont elles que nous avons retenues pour notre étude.

IV.3.2- Mesures de pressions de vapeur et de concentrations en phase vapeur

IV.3.2.1- Introduction

Nous avons choisi de déterminer les coefficients d'activité dans les mélanges liquides TBP/alcane en étudiant les phases gazeuses au-dessus de ces mélanges. Avant d'examiner les techniques expérimentales et d'en choisir une, il est utile de connaître les tensions de vapeurs des alcanes en fonction de leur longueur de chaîne et de leur ramification. Le Tableau 2- 4 donne les pressions de vapeur à 25°C d'alcane au-dessus de leur liquide pur et leur concentration en phase vapeur à 25°C [91].

Alcane	Pression de vapeur (Torr)	Concentration (mol/L)
n-hexane	133,26	$7,17 \cdot 10^{-3}$
isooctane	46,48	$2,25 \cdot 10^{-3}$
n-octane	13,58	$7,31 \cdot 10^{-4}$
n-décane	1,77	$9,51 \cdot 10^{-5}$
n-dodécane	0,12	$1,54 \cdot 10^{-5}$

Tableau 2- 4 : Pression de vapeur et concentration en phase vapeur des alcanes à 25°C [91]

IV.3.2.2- Mesure de pression

IV.3.2.2.1- Isoténiscopie

L'isoténiscopie permet la mesure de la pression de vapeur au-dessus d'un liquide. Des schémas d'isoténiscopes sont présentés dans l'Annexe C.1.

L'appareil le plus simple est constitué d'un réservoir contenant le liquide et d'un manomètre dont l'une des branches est reliée au réservoir. L'ensemble de l'appareil est relié à une pompe à vide. Après avoir établi le vide dans les deux branches, celles-ci sont isolées. Dans l'une des branches le vide est conservé dans l'autre branche, reliée au réservoir, un équilibre liquide - gaz s'établit. La pression au-dessus du liquide est mesurée en repérant les ménisques du mercure dans les deux branches du manomètre.

Dans le cas de mélanges TBP - alcane, la tension de vapeur du TBP étant très faible, la pression partielle de l'alcane peut être assimilée à la pression totale au-dessus du mélange.

Pendant l'établissement du vide, il est nécessaire de plonger le réservoir dans un piège à azote liquide pour ne pas évaporer la solution.

Les limites de sensibilité de l'isoténiscopie données par Fontaine [92] ou Krichevskii [83] sont de l'ordre de 0,1 mm Hg et ne sont pas suffisantes pour mesurer la pression de vapeur du dodécane par exemple.

IV.3.2.2.2- Tonométrie

Un tonomètre aussi appelé osmomètre à tension de vapeur mesure l'abaissement de tension de vapeur du solvant en présence d'un soluté non volatil.

La cellule de mesure du tonomètre contient deux thermistors reliés à un pont de Wheatstone. Sur le thermistor de référence, une goutte de solvant pur est déposée, sur celui de mesure une goutte de solution. Le système n'est pas en équilibre car la tension de vapeur du solvant sur le thermistor de mesure est plus faible. L'atteinte d'un état stationnaire se traduit par un échauffement de ce thermistor, d'où une différence de résistance entre les deux thermistors finalement convertie en différence de potentiel.

L'osmomètre à tension de vapeur est généralement utilisé pour déterminer la masse molaire d'un soluté. Le soluté étant très dilué, l'activité du solvant est égale à 1. Les appareils commerciaux sont destinés à cette utilisation et transmettent la mesure directement en osmolarité (mmol/kg), l'étalonnage de l'appareil étant réalisé à l'aide d'échantillons d'osmolarités connues.

L'utilisation de cet appareil pour des mesures de différences de pressions partielles pose des problèmes d'étalonnage et d'accès à la véritable mesure.

IV.3.2.3- Mesure de concentration en phase vapeur

IV.3.2.3.1- Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse permet d'avoir une mesure de la concentration en phase vapeur. Le rapport de la surface des pics correspondant au diluant dans la phase gazeuse en équilibre avec le diluant pur puis dans la phase gazeuse en équilibre avec le mélange TBP/diluant, est égal au rapport des concentrations lui-même égal au rapport des pressions partielles.

Les deux principales difficultés de ce type de mesure pour les systèmes que nous étudions concernent :

- le prélèvement d'échantillons gazeux (technique de prélèvement et volume de l'échantillon prélevé),
- la nécessité d'effectuer les mesures pour le diluant pur et pour les mélanges dans des conditions identiques.

L'analyse des gaz nécessite de disposer d'un échantillonneur d'espace de tête en amont du chromatographe en phase gazeuse [93, 94] .

Avec la méthode de l'espace de tête statique, l'échantillon liquide est introduit dans un flacon fermé par un bouchon muni d'un septum. Lorsque l'équilibre liquide - gaz est établi, la phase vapeur est prélevée à l'aide d'une aiguille et injectée dans la colonne en même temps qu'un gaz vecteur. Cette technique permet de respecter l'équilibre liquide - gaz mais ne peut s'appliquer qu'à des produits très volatils. Le volume de gaz injecté est d'environ 1 à 2 mL. Parmi les alcanes que l'on désire étudier, seuls les alcanes à courtes chaînes pourraient l'être par cette technique.

Avec la méthode de l'espace de tête dynamique, la vapeur au-dessus de l'échantillon liquide est en permanence entraîné par un gaz neutre vers un piège à azote. Les produits entraînés s'accumulent dans le piège qui est ensuite brusquement réchauffé pour injecter les

produits dans la colonne. L'eau éventuellement contenue dans l'échantillon peut être éliminée par un condenseur situé entre l'échantillon liquide et le piège à azote. Cette technique permet notamment l'analyse de composés volatils dans l'eau. Elle ne permet pas de respecter l'équilibre liquide-gaz. La phase liquide est progressivement appauvrie de ses composants volatils.

IV.3.2.3.2- Spectrophotométrie infrarouge

Le rapport des concentrations en alcane de la phase vapeur au-dessus de l'alcane pur et au-dessus du mélange liquide peut également être déterminé en réalisant un spectre infrarouge de la phase vapeur au-dessus du diluant pur puis au-dessus des mélanges TBP/diluant et en intégrant une des bandes de vibration.

Pour réaliser ces spectres, on utilise des cuves à gaz. Ces cuves munies de miroirs permettent d'avoir des trajets optiques longs et variables, de quelques centimètres à plusieurs mètres. Le faisceau lumineux parcourt plusieurs fois la longueur de la cellule, permettant ainsi d'augmenter le trajet optique sans augmenter le volume de la cellule. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon. La spectrophotométrie infrarouge permet de couvrir une très large gamme de concentrations en faisant varier le trajet optique, cette gamme étant en outre élargie par la possibilité de choisir les bandes de vibration que l'on observe.

IV.3.2.4- Conclusion

Nous avons retenu la spectrophotométrie infrarouge comme méthode de mesure de la composition des phases gazeuses. En effet, c'est une technique assez sensible pour étudier des mélanges TBP/alcane à longue chaîne. Il existe des cuves à gaz disponibles commercialement à trajet optique variable de l'ordre de quelques dizaines de centimètres à quelques mètres. La difficulté réside dans le montage expérimental. En effet, l'équilibre liquide - gaz ne peut être réalisé à l'intérieur de la cuve à gaz, il est nécessaire d'avoir un réacteur à côté de la cuve et d'assurer la circulation de la vapeur de façon à ce que la composition de la phase gaz soit identique dans tout le montage, *i. e.* au-dessus du liquide au niveau du réacteur et dans la cuve infrarouge.

IV.4- Etude expérimentale

IV.4.1- Introduction

Nous avons choisi de déterminer les coefficients d'activité dans les mélanges TBP/alcane en effectuant des mesures de concentrations par spectrophotométrie infrarouge dans la phase gaz en équilibre avec ces mélanges liquides.

Afin d'observer, l'influence de la ramification et de la longueur de chaîne des alcanes, les mélanges suivants ont été étudiés :

- TBP/octane,
- TBP/*isooctane*,
- TiBP/octane,
- TBP/décane.

IV.4.2- Montage expérimental

IV.4.2.1- Choix de la cuve infrarouge à gaz

Nous avons choisi une cuve à gaz à trajet optique variable en faisant un compromis entre le volume de la cuve qui ne doit pas être trop grand et le trajet optique qui doit être de l'ordre de quelques mètres. Cette cuve est constituée d'un corps cylindrique en verre borosilicaté d'un volume de 750 mL, avec à son extrémité inférieure, un miroir fixe et à son extrémité supérieure, deux miroirs dont l'inclinaison conditionne le nombre de passages du faisceau dans la cellule et donc le trajet optique compris entre 0,8 et 6,4 m (soit un nombre de passages compris entre 4 et 32). La cuve possède une valve d'entrée et une valve de sortie, l'une des valves est prolongée par un tube qui achemine les gaz dans le bas de la cuve. Cette cuve est également munie d'un manchon chauffant et d'un contrôleur de température (voir en Annexe C.2 le schéma et les caractéristiques de la cuve).

La cuve est placée verticalement dans un spectrophotomètre IRTF (5SXC Nicolet).

Remarque : Le signal à la sortie de la cuve n'est pas strictement proportionnel au trajet optique. Par exemple, en se basant sur les bandes de vibration du CO_2 , on constate qu'en augmentant le nombre de passages de 8 à 20, soit une multiplication par 2,5, le signal n'est multiplié que par 2. De même, de 8 à 32 passages, le trajet optique est multiplié par 4 et le signal par 2,7. Cela n'a de conséquence que sur la gamme de concentrations que l'on peut mesurer en phase vapeur. Les mesures ne sont pas affectées puisque, pour un type de mélange donné, on conserve un trajet optique identique pour toutes les compositions étudiées de ce mélange.

IV.4.2.2- Le réacteur, la circulation de la phase gaz

L'équilibre liquide - gaz est réalisé dans un réacteur en verre dont la température est régulée par circulation d'eau dans une double enveloppe. Un joint téflon assure l'étanchéité entre le corps du réacteur et le couvercle muni d'un tube d'arrivée et d'un tube de sortie pour les gaz. Ce dernier aboutit juste au-dessus du mélange liquide et est relié à une pompe elle-même reliée à l'entrée de la cuve à gaz. La sortie de la cuve est reliée au tube d'entrée du réacteur.

La concentration de l'alcane mesurée dans la cellule infrarouge doit être celle de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide. La pompe centrifuge est constituée d'un corps en verre au milieu duquel se trouve un axe vertical se terminant par quatre ailettes. Un barreau aimanté solidaire de l'axe permet de faire tourner l'ailette à l'aide d'un agitateur magnétique. Les gaz entrent dans la pompe par le haut, leur sortie s'effectue par un tube perpendiculaire à l'axe et de façon tangentielle. Cette pompe permet d'éviter les fuites et le contact avec un lubrifiant.

Le montage expérimental est présenté dans l'Annexe C.2.

IV.4.2.3- Améliorations du montage

Nous avons cherché à minimiser le volume du montage et à améliorer la circulation des gaz : plusieurs types de tubes reliant le réacteur à la cuve ont été testés. Le choix des tubes est un compromis :

- les tubes souples qui permettent de minimiser la longueur du circuit ne sont, en général, pas totalement inertes vis-à-vis des alcanes et du TBP,
- les tubes de type téflon sont inertes mais relativement rigides.

Nous avons testé plusieurs tubes, puis choisi des tubes en Téflon FEP annelés qui sont inertes aux alcanes et au TBP et qui permettent de réaliser un circuit le plus court possible (de l'ordre de 150 à 200 cm). Nous avons, en outre, entouré ses tubes d'un isolant en mousse.

Au-dessus du réacteur un tube contenant du chlorure de calcium a été placé pour maintenir une atmosphère sèche.

Concernant la température, au niveau du réacteur, le maintien de la température est assuré par circulation d'eau. La température est connue à 0,1°C près. Le contrôle de la température au niveau de la cuve infrarouge s'est avéré plus difficile. En effet, le contrôle de la température ne s'effectue au niveau de la cuve que par chauffage et celle-ci est mesurée au niveau de la paroi de la cuve avec une précision d'un degré. Le maintien de la température à 25°C est rendu d'autant plus difficile que la température de la cuve, même lorsque le contrôleur de température est simplement en position de marche avec une température de consigne inférieure à 25°C, atteint 26 voire 27°C. Ainsi, pour des mesures à 25°C, il est préférable de laisser le contrôleur de température éteint, le manchon chauffant conservant un rôle de calorifugeage de la cuve. Une mesure précise de la température est donnée par une sonde de température placée dans le tube à la sortie de la cuve.

IV.4.3- Méthodologie

IV.4.3.1- Préparation des mélanges

Le TBP est conservé dans un dessiccateur. Un bécher contenant du chlorure de lithium solide est placé dans le dessiccateur. L'acide sulfurique ne peut être utilisé pour le séchage du TBP. En effet, l'acide sulfurique est volatil et extrait par le TBP. Ainsi, par l'intermédiaire de la phase vapeur un équilibre s'établirait, et le TBP se chargerait petit à petit en acide sulfurique.

Les mélanges TBP/diluant sont préparés par pesée. Les relations entre les masses pesées et les fractions molaires, volumique et massique sont données dans l'Annexe C.3. La masse volumique du mélange est ensuite mesurée à l'aide d'un densimètre à tube vibrant (Annexe C.4). La mesure de la masse volumique permet notamment de déterminer le volume d'excès de mélange.

IV.4.3.2- Mise à l'équilibre

Une série d'expériences sur un mélange TBP/diluant débute par l'étude du diluant seul. Cela permet de déterminer le trajet optique (ou nombre de passages) approprié et d'établir une référence pour le calcul des coefficients d'activité.

La concentration de l'alcane en phase vapeur est alors maximale. Le nombre de passages du faisceau à l'intérieur de la cuve gaz infrarouge est déterminé de façon à obtenir une absorbance maximale au niveau de la bande infrarouge que l'on intègre.

Une fois le réglage du trajet réalisé, il est maintenu fixe pour une série d'expériences. Ce trajet n'est pas connu avec précision mais il reste constant.

Les mesures se déroulent de la façon suivante :

Dans un premier temps, une circulation d'azote est établie dans tout le montage (réacteur, tuyaux et cuve infrarouge...). Toujours sous circulation d'azote, le mélange liquide est placé dans le réacteur. On établit alors, une légère surpression d'azote avant de fermer le circuit. Lors de l'arrêt de la circulation d'azote et de la fermeture du circuit, un peu d'azote est rejeté à l'extérieur, la pression atmosphérique s'établissant dans le montage. La cuve gaz que nous avons choisie, ne comporte pas de manomètre qui aurait pu indiquer la pression avec précision. L'équilibre liquide-gaz peut ensuite s'établir, l'homogénéisation de la phase vapeur dans le montage étant assuré par la pompe à ailette. Cette phase s'étend sur plusieurs heures et est suivie par la réalisation à intervalles réguliers de spectres. Le tracé de l'intégration de la bande infrarouge choisie en fonction du temps présente un plateau qui indique que l'équilibre est atteint.

II.4.3.3- Modification de la composition du mélange

La masse volumique du mélange liquide est à nouveau mesurée à la fin de la manipulation. Cela permet d'estimer la modification de composition du mélange liquide entre le début et la fin de l'expérience (Annexe C.3). En effet, durant l'établissement de l'équilibre liquide - vapeur, l'alcane se répartit dans tout le montage appauvrissant le mélange liquide en alcane. En plus de cet effet d'établissement de l'équilibre, il faut également tenir compte des fuites. Même faibles, les fuites peuvent conduire à une modification de la composition de la phase liquide, car la durée des expériences est au minimum de l'ordre d'une dizaine d'heures.

Les coefficients d'activité ont été calculés en utilisant les fractions molaires évaluées à la fin de la manipulation.

IV.4.3.4- Difficultés rencontrées

La principale difficulté concerne le maintien d'une température homogène dans tout le montage. Le maintien de la température au niveau du réacteur qui contient le mélange liquide ne pose pas de problème. En revanche, au niveau de la cuve infrarouge et des tuyaux où circulent la vapeur, ce maintien est difficile, notamment à cause de la chaleur produite par le spectrophotomètre IRTF.

Remarque : les coefficients d'activité du diluant, qui sont proportionnels aux rapports des pressions partielles du diluant au-dessus du mélange et du diluant pur, sont peu sensibles à un changement de température. Par exemple, pour l'heptane, le passage de 25°C à 30°C s'accompagne d'une baisse des coefficients d'activité de 0 à 3% selon la composition du mélange alors qu'il suffit d'augmenter la température de 1°C pour que la pression partielle de l'heptane augmente de 5% [91].

La sonde de température placée à la sortie de la cuve infrarouge permet de connaître la température de la phase vapeur et permet d'effectuer une correction (Annexe C.3) lorsque les expériences avec le diluant pur et un mélange TBP/diluant ne sont pas faites à la même température.

IV.4.4- Résultats expérimentaux

IV.4.4.1- Conditions opératoires particulière à chaque type de mélange TBP/diluant

Le Tableau 2- 5 rassemble pour chaque type de mélange les spécificités (conditions opératoires...) pour chaque étude des mélanges TBP/diluant :

- le trajet optique, *i. e.* le nombre de passages du faisceau dans la cuve gaz infrarouge (p) et le trajet optique approximatif correspondant,
- le domaine d'intégration,
- la durée des mises à l'équilibre : pour les mélanges TBP/décane et TiBP/octane, les expériences ont été réalisées en laissant le montage fonctionner durant la nuit,
- les changements de composition moyens, *i. e.* l'augmentation de la fraction molaire de TBP ou TiBP en pourcentage entre la préparation du mélange liquide et la fin de la manipulation,
- la correction de température, *i. e.* l'augmentation, en pourcentage, de pression partielle du diluant lorsque la température augmente de 0,1°C (les pressions partielles sont données sous forme d'une relation qui fait intervenir la température et l'enthalpie de vaporisation [91]).

	TBP/octane	TBP/ <i>isooctane</i>	TBP/décane	TiBP/octane
Trajet optique	20 p soit ~4 m	8 p soit ~1,6 m	8 p soit ~1,6 m	8 p soit ~1,6 m
Domaine d'intégration	1412 et 1360 cm ⁻¹	887 et 951 cm ⁻¹	2954 et 2897 cm ⁻¹	1412 et 1360 cm ⁻¹
Durée de la mise à l'équilibre	7 à 9 heures	8 à 9 heures	environ 20 h	environ 20 h
Changement de composition	de 2 à 8%	de 1 à 7%	de 1 à 6%	de 1 à 7%
Correction de température	0,5%	0,5%	0,6%	0,5%

Tableau 2- 5 : Caractéristiques des mesures de concentration de diluant en phase vapeur au-dessus des mélanges TBP/diluant

Pour l'octane, le domaine d'intégration correspond aux vibrations de déformation des groupes CH₂ et CH₃ ; pour le décane, des essais ont été réalisés avec un long trajet optique pour intégrer ces mêmes bandes. Mais la concentration de décane étant trop faible pour pouvoir utiliser ces bandes, le nombre de passages a été réduit et l'intégration a été réalisée dans le domaine des vibrations de valence des groupes CH₂ et CH₃. Pour l'*isooctane*, ce domaine correspond aux bandes de vibration des groupes *tertiobutyle* et *isopropyle*.

Les mesures relatives aux mélanges TBP/octane ont été réalisées avec le montage dans

sa première version et ont servi à concevoir les améliorations à apporter. En particulier, la température de la phase vapeur au niveau de la cuve infrarouge n'était pas connue avec précision. Les corrections de température sont donc approximatives. Nous avons toutefois conservé ces mesures car parmi les mélanges étudiés, les mélanges TBP/octane étaient les seuls pour lesquels des données étaient disponibles [36], permettant ainsi d'établir des comparaisons avec nos mesures.

IV.4.4.2- Les coefficients d'activité

Les mesures de coefficients d'activité ont été réalisées pour les mélanges TBP/octane, TBP/décane, TBP/*isooctane* et TiBP/octane afin d'étudier les effets :

- d'un allongement de chaîne dans le cas où le diluant est un alcane linéaire (octane - décane),
- d'une ramification de l'alcane à nombre de carbone identique (octane - *isooctane*),
- d'une ramification du phosphate de trialkyle (TBP - TiBP),

Les coefficients d'activité déduits des mesures de concentration du diluant (Annexe C.3) en phase vapeur sont présentés sur la Figure 2- 13.

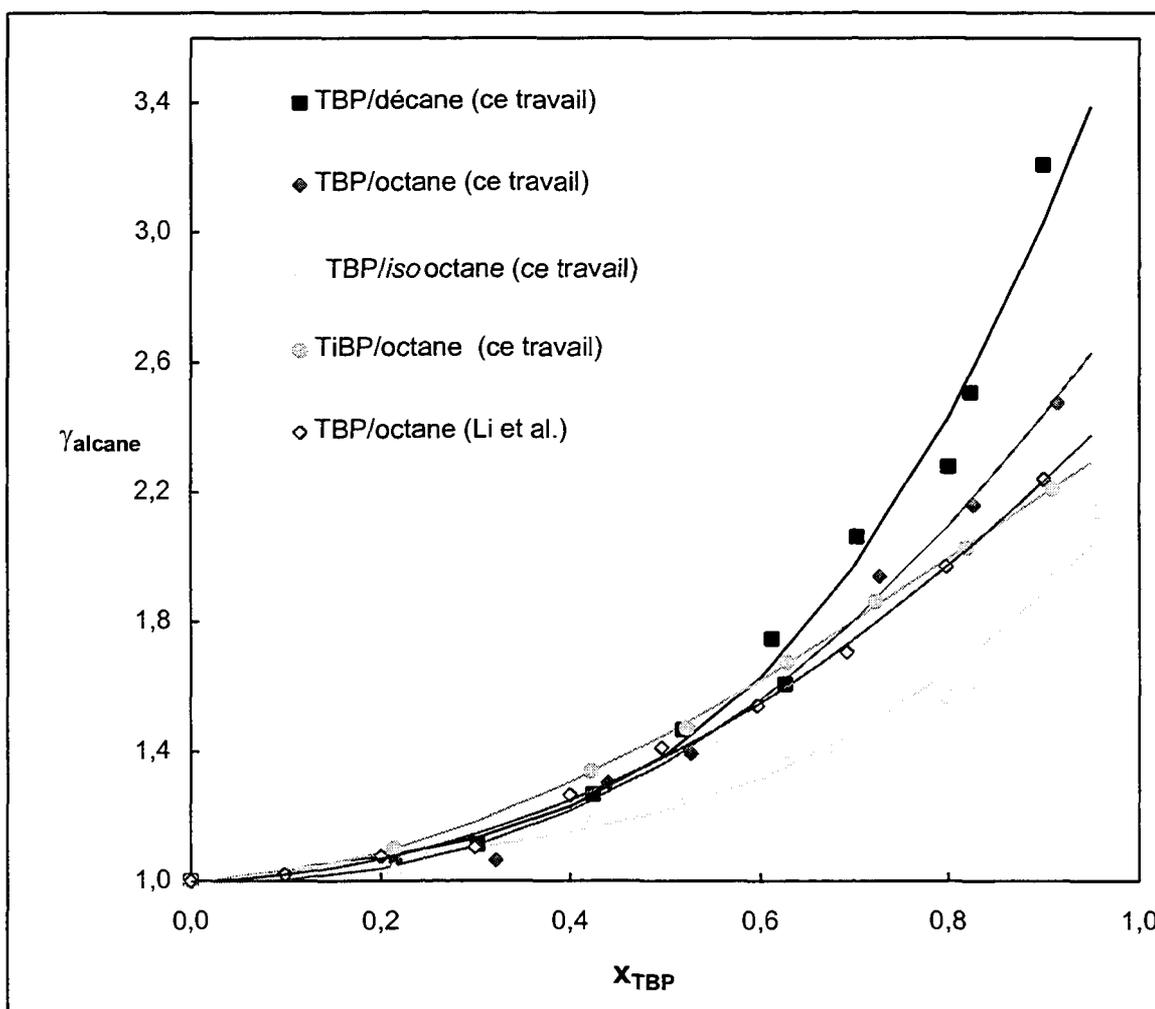


Figure 2- 13 : Coefficients d'activité expérimentaux du diluant dans les mélanges binaires TBP/octane [36], TBP/décane, TBP/*isooctane* et TiBP/octane à 25°C

Sur la Figure 2- 13, sont également tracés les coefficients d'activité expérimentaux de l'octane déterminés par Li *et al.* [36] pour les mélanges TBP/octane. Nos résultats sont en accord avec ceux de Li *et al.* pour des fractions molaires de TBP inférieures à 0,6. Au-delà, on constate un écart avec les mesures de Li *et al.*, les valeurs de nos coefficients d'activité étant supérieurs dans les zones de faibles concentrations de diluant. Cependant, sans avoir pu déterminer les domaines d'erreurs, n'ayant pas assez de points expérimentaux pour cela, on peut supposer que les écarts entre nos valeurs et celles de Li *et al.* [36] sont compris dans les domaines d'erreurs.

Si l'on compare les différentes courbes de coefficients d'activité, on constate, conformément à ce que l'on attendait, que les coefficients d'activité dans les mélanges TBP/n-alcane augmentent avec la longueur de chaîne de l'alcane. Cet allongement entraîne une diminution d'entropie et une augmentation d'enthalpie qui concourent à une augmentation de l'enthalpie libre et des coefficients d'activité (l'augmentation de la longueur de chaîne de l'alcane accentue la dissymétrie entre les chaînes alkyle du TBP et de l'alcane).

Concernant les effets dus à la ramification, plusieurs constatations peuvent être faites :

- les coefficients d'activité dans les mélange TBP/*isooctane* sont inférieurs à ceux dans les mélanges TBP/octane. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la surface de l'alcane due à la ramification et qui induit une diminution d'enthalpie. Si l'effet d'une diminution de surface de l'alcane sur l'enthalpie peut être prévu, en revanche il est difficile prévoir son effet sur l'entropie. L'effet observé sur l'enthalpie libre (ou les coefficients d'activité) est un effet global, il va dans ce cas dans le même sens que l'effet attendu sur l'enthalpie. La seule chose que l'on peut dire c'est que si la ramification de l'alcane a pour effet de diminuer l'entropie (effet opposé à la diminution d'enthalpie) cet effet est faible puisque globalement l'enthalpie libre diminue.
- les coefficients d'activité dans les mélanges *TiBP*/octane semblent supérieurs à ceux des mélanges TBP/octane pour les fractions de TBP inférieures à 0,6 (fractions d'octane inférieures à 0,4) et inférieurs au-delà. Les deux courbes sont distinctes mais cela n'est peut-être pas significatif étant donné les domaines d'erreurs. L'effet de ramification des chaînes du TBP, s'il existe réellement, est bien moindre que celui de la chaîne de l'alcane.
- si l'on considère l'effet enthalpique, la diminution de surface externe du *TiBP* par rapport au TBP devrait conduire à une augmentation d'enthalpie. En effet, la diminution de la longueur des chaînes alkyle du *TiBP* par rapport au TBP accentue la dissymétrie avec la chaîne alkyle de l'octane. Globalement, l'effet sur l'enthalpie libre semble nul ou petit, cela laisse penser que l'effet entropique est opposé, *i. e.* que la ramification des chaînes alkyle du TBP conduit à une augmentation d'entropie.

Pour distinguer les effets entropiques et enthalpiques, il serait utile de réaliser des mesures d'enthalpies de mélange. Cependant, comme pour les mesures de coefficients d'activité, les différences de comportements sont difficiles à observer car les effets dus aux changements de surface externe des molécules sont faibles.

IV.4.4.3- Les volumes d'excès

Lors des mesures de coefficients d'activité, nous avons été amenés à mesurer les masses volumiques des mélanges ce qui a permis d'accéder aux volumes d'excès des mélanges étudiés. Le volume d'excès est lié à l'enthalpie libre d'excès selon :

$$v^E = \left(\frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T,x} \quad (2.III-14)$$

Si un mélange présente un volume d'excès négatif, *i. e.* s'il y a contraction lors du mélange, alors une augmentation de pression aura pour effet de diminuer l'enthalpie libre et donc de favoriser le mélange. L'inverse peut également se produire et dans le cas d'un volume d'excès positif, deux constituants miscibles en toutes proportions à basse pression peuvent présenter une zone de démixtion pour des pressions élevées. A pression et température constantes le signe du volume d'excès n'a pas d'effet sur l'enthalpie libre.

Les mélanges ont été réalisés par pesée de façon à obtenir un mélange de composition fixée (en fraction molaire). Le volume d'excès est lié aux masses et masses volumiques selon :

$$v^E = v^{\text{réel}} - v^{\text{idéal}} = \frac{V^{\text{réel}} - V^{\text{idéal}}}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1 + m_2}{\rho^{\text{réelle}}} - \left(\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} \right)}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (2.III-15)$$

avec :

E	excès,
$v^{\text{réel}}, v^{\text{idéal}}$	volume molaire réel du mélange et volume molaire idéal obtenu par addition,
$V^{\text{réel}}, V^{\text{idéal}}$	volume du mélange et volume idéal,
$\rho^{\text{réelle}}, \rho_1, \rho_2$	masse volumique du mélange et de chacun des constituants purs (diluant et TBP),
n_1, n_2	nombre de moles du diluant et du TBP,
m_1, m_2	masse pesée de diluant et du TBP,
M_1, M_2	masse molaire du diluant et du TBP.

Sur la Figure 2- 14 sont regroupés les volumes molaires des mélanges TBP/octane, TiBP/octane et TBP/*isooctane*.

Dans les mélanges avec le TBP, lorsque l'on passe d'un alcane linéaire à un alcane ramifié (octane \rightarrow *isooctane*), le volume d'excès qui était positif devient négatif et légèrement plus grand en valeur absolue. En revanche, dans les mélanges avec l'octane, lorsqu'on passe du TBP au TiBP le volume molaire reste positif et augmente fortement (il fait plus que doubler).

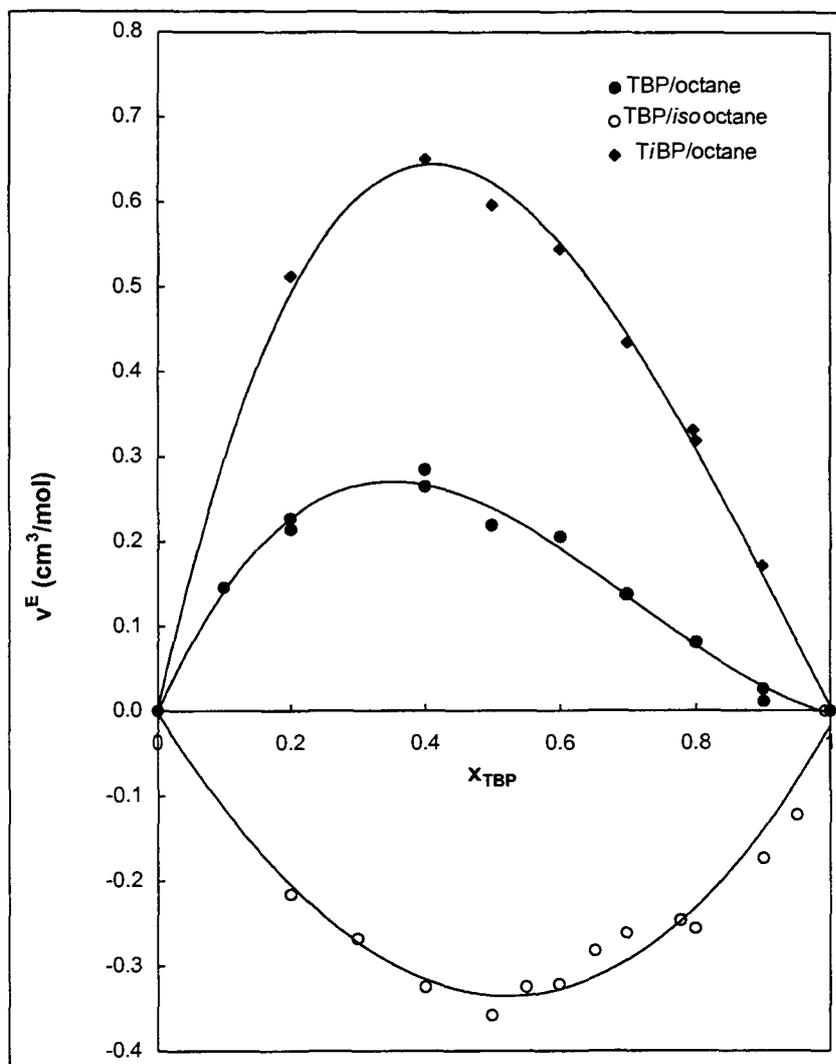


Figure 2- 14 : Volume d'excès des mélanges TBP/octane, TBP/isooctane et TiBP/octane à 25°C

Pour expliquer les valeurs de volume d'excès, on peut tout d'abord observer l'enthalpie de mélange. Lorsque celle-ci est négative, cela signifie que les interactions TBP-diluant sont fortes, supérieures à la moyenne des interactions TBP-TBP et diluant-diluant. Dans ce cas, le volume d'excès aura tendance à être négatif, il y a contraction due aux fortes interactions ; à l'inverse, lorsque l'enthalpie de mélange est positive, le volume aura tendance à augmenter. Ainsi, Fomin [86] a montré que les volumes d'excès étaient négatifs dans les mélanges TBP/CCl₄ alors qu'ils étaient positifs dans les mélanges TBP/décane.

Hormis les effets de contraction ou d'expansion dus aux interactions, les mesures que nous avons réalisées dans les mélanges TBP/octane, TiBP/octane et TBP/isooctane montrent qu'il existe d'autres effets, certainement dus à la morphologie des molécules, qui influent sur les volumes d'excès. Il est cependant difficile de prévoir a priori le signe et l'ordre de grandeur des volumes d'excès en fonction de la morphologie des molécules.

Dans les mélanges TiBP/octane, il y a d'une part le TiBP qui est une molécule de taille importante de forme plutôt sphérique et, d'autre part l'octane qui est une molécule linéaire.

Leurs formes respectives ne favorisent pas un arrangement compact des molécules dans le mélange et cela conduit logiquement à des volumes d'excès positifs et grands.

Dans les mélanges TBP/octane, il y a toujours une différence de morphologie importante entre le TBP et l'octane mais moins sensible, l'octane se rapprochant des chaînes alkyle du TBP. Les volumes d'excès sont donc positifs mais plus petits que dans les mélanges TiBP/octane.

En revanche, dans le cas des mélanges TBP/*isooctane*, on peut concevoir un arrangement dans lequel les molécules d'*isooctane* peuvent se placer entre les branches du TBP, ce qui conduit à des volumes d'excès négatifs.

V- Conclusions

Les données expérimentales de coefficients d'activité et d'enthalpie de mélange de la littérature ou issues de nos expériences concernent les mélanges suivant :

- TBP/n-alcane (n-hexane, n-heptane, n-octane, n-décane),
- TBP/CCl₄,
- TBP/HCCl₃,
- TBP/*isooctane*,
- TiBP/octane.

Ces mélanges présentent les types d'interactions suivants :

- interactions de van der Waals faibles, forces de London, pour les alcanes entre eux ou avec le TBP, à moyennes, forces de Keesom, pour les molécules polaires (TBP),
- interactions fortes de type liaison hydrogène entre les molécules de chloroforme et de TBP, ces interactions pouvant conduire à la formation de complexes..

Les données dont nous disposons permettent, en outre, de distinguer les effets enthalpique et entropique, et également de mettre en évidence parmi les effets entropiques non-idéaux, les effets athermaux, dus au mélange de molécules de taille et de forme différentes, et les effets dus à l'ordre créé par les fortes interactions entre les molécules.

Ces distinctions parmi les sources de non-idéalité vont être utiles pour tester les modèles UNIQUAC et UNIFAC. En effet, ces modèles permettent d'accéder à des grandeurs thermodynamiques (enthalpie libre et enthalpie de mélange) et font apparaître différents termes reliés aux différentes sources de non-idéalité (différences de tailles et de formes, interactions entre les molécules) pour quantifier les écarts à l'idéalité.

CHAPITRE 3 :

Examen des modèles UNIQUAC et UNIFAC au travers de l'étude des mélanges TBP/Diluant

I- Introduction

La base expérimentale, concernant les mélanges TBP/diluant, a été constituée dans le but d'évaluer les modèles UNIQUAC et UNIFAC. Pour cela, nous avons testé la capacité d'UNIQUAC à :

- représenter simultanément les coefficients d'activité (et l'enthalpie libre) et l'enthalpie,
- prévoir les effets dus à un changement de température.

Concernant UNIFAC, nous avons recherché les limites d'application du concept de contribution de groupes, particulièrement vis-à-vis d'un allongement de chaîne alkyle ou d'une ramification.

Lors de cette évaluation nous avons également examiné :

- l'influence de la force et du type d'interaction entre les molécules sur les paramètres d'interaction,
- l'évolution de la partie combinatoire avec la taille et la forme des molécules,
- l'importance respective de la partie combinatoire et de la partie résiduelle.

Enfin, nous avons testé la possibilité de décrire des mélanges TBP/diluant en termes d'équilibres de complexation et de coefficients d'activité.

II- Application des modèles UNIQUAC et UNIFAC aux mélanges TBP/diluant

II.1- Description des mélanges en termes de coefficients d'activité

II.1.1-Introduction

La non-idéalité des mélanges est interprétée uniquement en termes de forces physiques et en tenant compte d'une contribution entropique. Les forces physiques sont représentées par les équations UNIQUAC ou UNIFAC au travers de paramètres d'interaction binaires.

II.1.2- Modèle UNIQUAC appliqué à un mélange binaire TBP/diluant

Le modèle fait intervenir :

- les paramètres structuraux caractéristiques du diluant et du TBP déterminés à partir des volumes et surfaces de van der Waals de ces molécules,
- deux paramètres d'interaction caractéristiques des différences d'interaction TBP-diluant avec les interactions TBP-TBP et diluant-diluant (Tableau 3- 1).

	Diluant	TBP
Diluant	0	$a_{\text{diluant-TBP}}$
TBP	$a_{\text{TBP-diluant}}$	0

Tableau 3- 1: Matrice des paramètres d'interaction UNIQUAC pour un mélange TBP/diluant

Dans ce tableau, $a_{\text{TBP,diluant}}$ est caractéristique de la différence d'interaction entre une molécule de TBP et une molécule de diluant et deux molécules de diluant.

$a_{\text{diluant,TBP}}$ est caractéristique de la différence d'interaction entre une molécule de TBP et une molécule de diluant et deux molécules de TBP.

II.1.3- Modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC est identique au modèle UNIQUAC mais considère les molécules comme des assemblages de groupes structuraux. La contribution des interactions de groupes est déterminée en faisant la somme des contributions individuelles de chaque groupe.

Le choix des groupes est arbitraire, mais il repose généralement sur des considérations chimiques. Nous avons testé deux définitions de groupes pour le TBP et les alcanes :

- le premier choix considère ces molécules comme un assemblage de groupe CH_3 , CH_2 , CH , C et $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$. Les groupes CH_3 , CH_2 , CH , C appartiennent au même groupe principal " CH_2 ", ils ont des paramètres d'interactions avec les autres groupes ($(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ dans le cas de mélanges TBP/alcane) identiques (Tableau 3- 3) et ne diffèrent que par leurs paramètres structuraux. Les paramètres stœchiométriques des alcanes, du TBP et du *Ti*BP, correspondant à cette définition des groupes, sont présentés dans le Tableau 3- 2.

i	k				
	CH_3	CH_2	CH	C	$(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$
Alcane linéaire $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	2	$n-2$	0	0	0
<i>isooctane</i>	5	1	1	1	0
TBP	3	6	0	0	1
<i>Ti</i> BP	6	0	3	0	1

Tableau 3- 2 : Paramètres stœchiométriques $v_k^{(i)}$
 $v_k^{(i)}$ nombre de groupe k dans une molécule i

	"CH ₂ "	(CH ₂ O) ₃ PO
"CH ₂ "	0	a _{"CH₂",(CH₂O)₃PO}
(CH ₂ O) ₃ PO	a _{(CH₂O)₃PO,"CH₂"}	0

Tableau 3- 3 : Matrice des paramètres d'interaction UNIFAC pour un système TBP/diluant

- le second choix considère la molécule de TBP comme un groupe et ne conserve un découpage en groupes que pour les alcanes.

Les groupes ont été choisis pour permettre une description de tous les mélanges TBP/alcanes avec le même couple de paramètres d'interaction. Ces derniers devraient pouvoir être ajustés sur des données concernant un mélange TBP/alcanes n°1 et représenter un mélange TBP/alcanes n°2. La première définition doit également permettre de décrire la famille des phosphates de trialkyle.

II.2- Description des mélanges en termes de coefficients d'activité et d'équilibres de complexation

Certains auteurs [17] interprètent la non-idéalité des solutions dans lesquelles les molécules ont de fortes interactions en termes d'interactions chimiques. Ils considèrent que les interactions fortes peuvent conduire à la formation d'espèces nouvelles (dimères, trimères... et complexes). L'ensemble des espèces "réelles", espèces libres et complexes, est supposé former une solution idéale.

Cette théorie, tout comme celle qui consiste à interpréter la non-idéalité des solutions en termes d'interactions physiques uniquement, ne permet pas de rendre compte de tous les phénomènes qui se produisent dans les solutions. Un modèle complet doit tenir compte à la fois de la non-idéalité chimique et de la non-idéalité physique [95-97]. Un modèle de ce type tient compte des interactions chimiques au travers des constantes thermodynamiques d'équilibre de formation des complexes, K_T , des interactions physiques au travers des paramètres d'interaction, et des écarts à l'idéalité dus aux différences de taille et de forme des molécules.

L'aspect contribution de groupes d'UNIFAC peut être utilisé pour décrire les complexes, qui sont alors considérés comme des assemblages de groupes structuraux représentés par les molécules libres. Cela permet de conserver le même nombre de paramètres d'interaction que lorsqu'on utilise UNIQUAC sans tenir compte de la formation de complexes.

Pour un mélange binaire A/B, l'équilibre général, n, s'écrit :



A₁ et B₁ représentent les espèces A et B libres.

La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre s'écrit :

$$K_{T_n} = \frac{z_{A_{a_n} B_{b_n}} \gamma_{A_{a_n} B_{b_n}}}{(z_{A_1} \gamma_{A_1})^{a_n} (z_{B_1} \gamma_{B_1})^{b_n}} \quad (3.II-1)$$

Les bilans de matière sur A et sur B s'écrivent :

$$x_A = \frac{z_{A_1} + \sum_n a_n z_{A_{a_n} B_{b_n}}}{1 + \sum_n (a_n + b_n - 1) z_{A_{a_n} B_{b_n}}} \quad (3.II-2) \quad x_B = \frac{z_{B_1} + \sum_n b_n z_{A_{a_n} B_{b_n}}}{1 + \sum_n (a_n + b_n - 1) z_{A_{a_n} B_{b_n}}} \quad (3.II-3)$$

où :

z_i représente la fraction molaire réelle de l'espèce i ,

x_A et x_B représentent les fractions apparentes des constituants A et B,

Les potentiels chimiques réels et apparents sont liés selon (Annexe B.4) :

$$\mu_A = \mu_{A_1} \quad (3.II-4)$$

$$\mu_B = \mu_{B_1} \quad (3.II-5)$$

avec :

μ_A, μ_B potentiels chimiques apparents des constituants A et B,

μ_{A_1}, μ_{B_1} potentiels chimiques des espèces A et B libres.

Il s'ensuit que les coefficients d'activité réels et apparents sont liés selon :

$$x_A \gamma_A = z_{A_1} \gamma_{A_1} = \frac{p_A}{p_A^\circ} \quad (3.II-6)$$

$$x_B \gamma_B = z_{B_1} \gamma_{B_1} = \frac{p_B}{p_B^\circ} \quad (3.II-7)$$

avec :

γ_A, γ_B coefficients d'activité apparents,

$\gamma_{A_1}, \gamma_{B_1}$ coefficients d'activité réels,

p_A, p_B pressions partielles de A et B au-dessus du mélange A/B,

p_A°, p_B° pression de vapeur de A (respectivement B) au-dessus du liquide A pur (respectivement B pur).

Les coefficients d'activité des espèces réelles sont déterminés à l'aide d'UNIFAC. Les groupes choisis sont A et B. Les coefficients d'activité de toutes les espèces (espèces libres + N complexes) sont ainsi déterminés avec seulement deux paramètres d'interaction. Si l'on utilisait UNIQUAC, pour décrire un mélange A/B, où se forment N complexes, il faudrait $(N+2)*(N+1)$ paramètres.

La modélisation d'un mélange A/B en termes d'équilibres de complexation et de coefficients d'activité UNIFAC fait intervenir les paramètres suivants :

- N constantes thermodynamiques d'équilibre : K_{T_n} ,
- 2 paramètres d'interaction a_{AB} et a_{BA} .

III- Analyse des résultats de la modélisation réalisée dans ce travail

III.1- Modèle UNIQUAC

III.1.1- Résultats de la modélisation - Signification physique des paramètres d'interaction obtenus

Nous avons ajusté les paramètres d'interaction UNIQUAC en minimisant la somme des écarts relatifs entre les coefficients d'activité expérimentaux et calculés du diluant et du TBP. Les paramètres d'interaction ont été ajustés en se basant, d'une part sur les données expérimentales de Li *et al.* [36] (Tableau 3- 4 et Tableau 3- 5) et, d'autre part sur les données expérimentales de Rozen *et al.* [38] (Tableau 3- 6).

a _{ij}	j	
	i	
	Hexane	TBP
Hexane	0	-7.18
TBP	70.15	0

a _{ij}	j	
	i	
	Heptane	TBP
Heptane	0	13.61
TBP	44.76	0

a _{ij}	j	
	i	
	Octane	TBP
Octane	0	30.6
TBP	28.6	0

Tableau 3- 4 : Paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur les données expérimentales de Li *et al.* [36] concernant les mélanges TBP/hexane, TBP/heptane et TBP/octane

a _{ij}	j	
	i	
	CCl ₄	TBP
CCl ₄	0	223
TBP	-156	0

a _{ij}	j	
	i	
	HCCl ₃	TBP
HCCl ₃	0	-360
TBP	494	0

Tableau 3- 5 : Paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés sur les données expérimentales Li *et al.* [36] concernant les mélanges TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃

Les courbes expérimentales de Li *et al.* [36] et calculées à l'aide d'UNIQUAC sont présentées sur la Figure 3- 1 pour les mélanges TBP/alcane (hexane, heptane et octane), sur la Figure 3- 2 pour les mélanges TBP/CCl₄ et sur la Figure 3- 3 pour les mélanges TBP/HCCl₃.

Les courbes expérimentales de Rozen *et al.* [38] et calculées à l'aide d'UNIQUAC sont présentées sur la Figure 3- 4 pour les mélanges TBP/hexane, sur la Figure 3- 5 pour les mélanges TBP/CCl₄ et sur la Figure 3- 6 pour les mélanges TBP/HCCl₃.

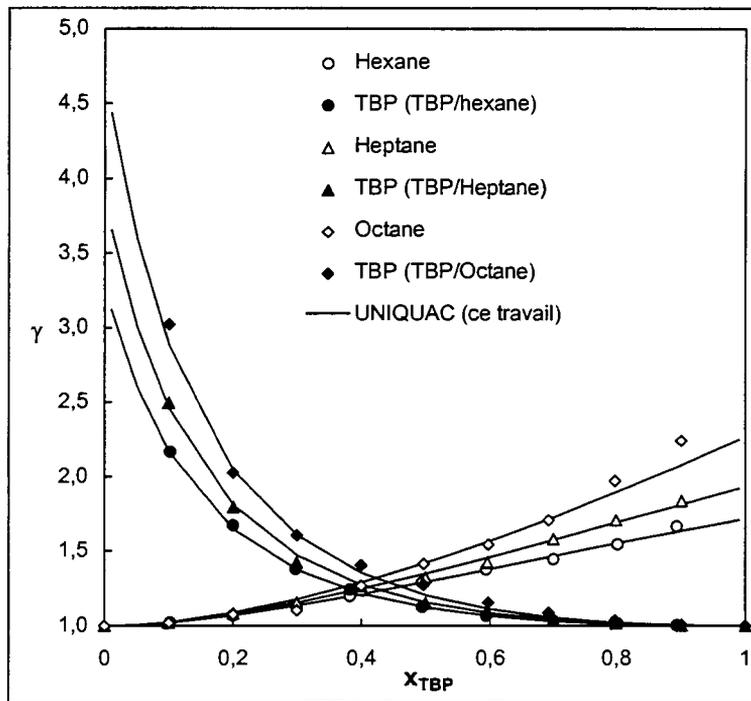


Figure 3- 1 : Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/alcane à 25°C
Comparaison entre les valeurs expérimentales de Li *et al.* [36] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail, c. f. Tableau 3- 4)

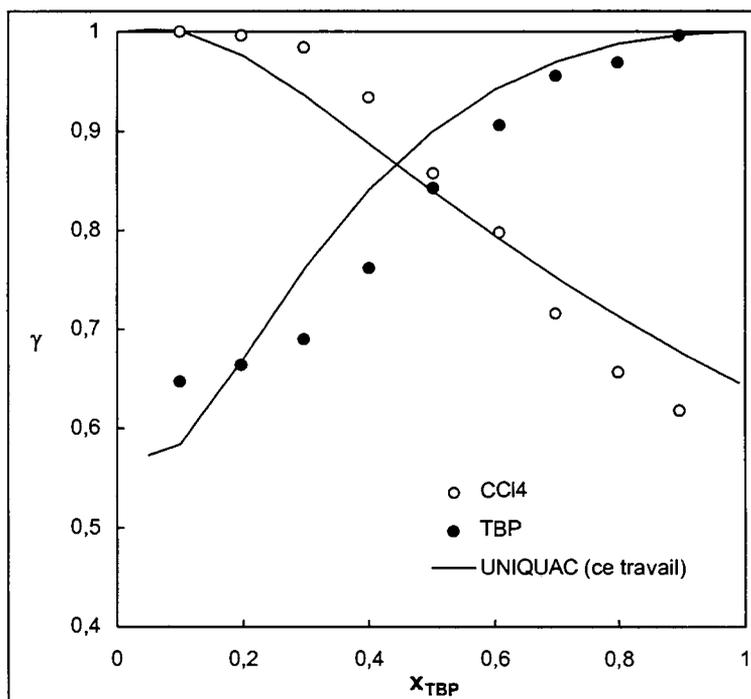


Figure 3- 2 : Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/CCl₄ à 25°C
Comparaison entre les valeurs expérimentales de Li *et al.* [36] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail, c. f. Tableau 3- 5)

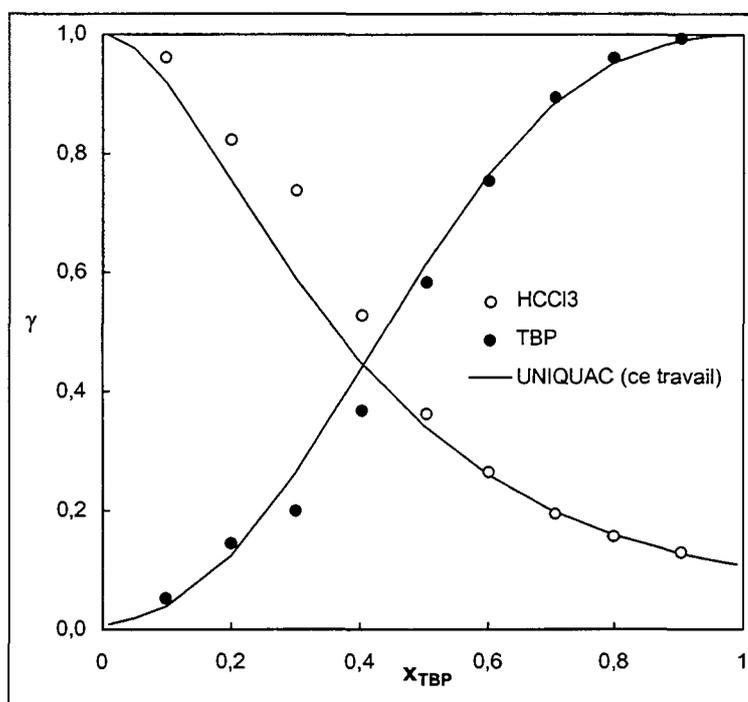


Figure 3- 3 : Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/HCCl₃ à 25°C
Comparaison entre les valeurs expérimentales de Li *et al.* [36] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail, c. f. Tableau 3- 5)

Pour les mélanges TBP/CCl₄, il est difficile de déterminer des paramètres d'interaction qui permettent simultanément de reproduire de façon satisfaisante les coefficients d'activité expérimentaux de Li *et al.* [36] et qui permettent de prévoir le bon ordre de grandeur de l'enthalpie de mélange. On peut du reste constater que les deux séries de valeurs expérimentales que nous possédons [36] et [38] sont assez différentes.

a _{ij}	j	
	Hexane	TBP
i		
Hexane	0	59
TBP	6	0

a _{ij}	j	
	CCl ₄	TBP
i		
CCl ₄	0	250
TBP	-178	0

a _{ij}	j	
	HCCl ₃	TBP
i		
HCCl ₃	0	-384
TBP	530	0

Tableau 3- 6 : Paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur les données expérimentales de Rozen *et al.* [38] concernant les mélanges TBP/hexane, TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃

Plusieurs couples de paramètres permettent d'obtenir une représentation correcte des coefficients d'activité. Cependant, ils ne permettent pas tous de prévoir correctement l'enthalpie de mélange. Nous avons conservé les valeurs des paramètres d'interaction qui représentent simultanément de façon satisfaisante les coefficients d'activité et les enthalpies de mélange. Les valeurs des paramètres d'interaction sont en accord avec le classement qui avait été établi dans le Chapitre 2 sur la base de considérations chimiques.

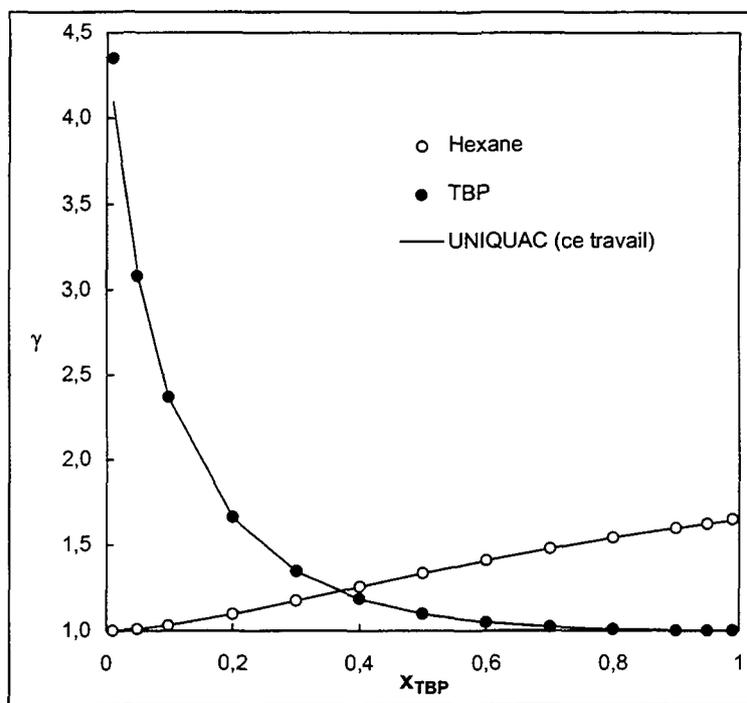


Figure 3- 4 : Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/hexane à 25°C
Comparaison entre les valeurs expérimentales de Rozen *et al.* [38] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur ces valeurs

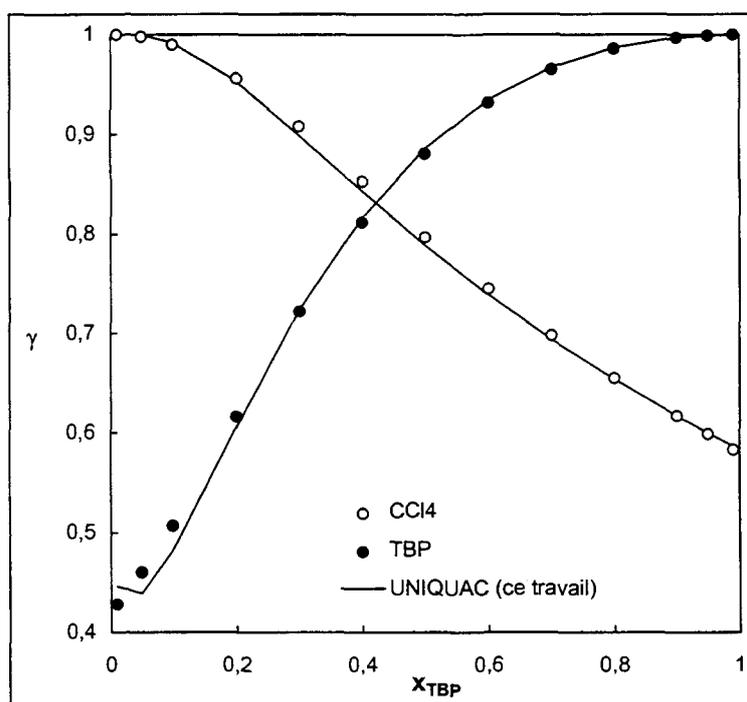


Figure 3- 5 : Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/CCl₄ à 25°C
Comparaison entre les valeurs expérimentales de Rozen *et al.* [38] et les courbes calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur ces valeurs

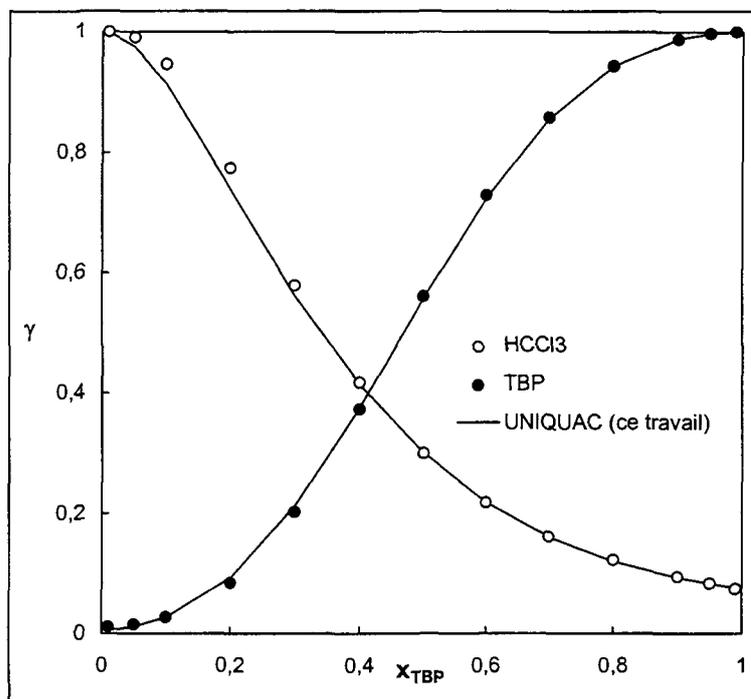


Figure 3- 6 : Coefficients d'activité pour les mélanges TBP/HCCl₃ à 25°C
Comparaison entre les valeurs expérimentales de Rozen *et al.* [38] et les courbes
calculées à l'aide des paramètres d'interaction UNIQUAC ajustés (ce travail) sur ces
valeurs

Le Tableau 3- 7 présente les écarts quadratiques moyens, $E_{\text{quad}}^{(1)}$, et les écarts moyens, $E_{\text{moy}}^{(2)}$, pour chaque mélange TBP/diluant. Ces écarts sont calculés entre les valeurs des coefficients d'activité expérimentaux de Rozen *et al.* [38] et les coefficients d'activité calculés à l'aide d'UNIQUAC en utilisant les paramètres d'interaction ajustés sur ces mêmes valeurs expérimentales. Les valeurs expérimentales de Rozen *et al.* [38] sont utilisées comme référence car ce sont elles qui couvrent le plus large domaine de composition.

Les erreurs les plus grandes concernent les mélanges pour lesquels les interactions sont fortes et les mélanges très dilués.

$$(1) \quad E_{\text{quad}} = \sqrt{\sum \left(\frac{\gamma_{\text{calc.}} - \gamma_{\text{exp.}}}{\gamma_{\text{exp.}}} \cdot 100 \right)^2 / N}$$

$$(2) \quad E_{\text{moy}} = \sum \left(\frac{\gamma_{\text{calc.}} - \gamma_{\text{exp.}}}{\gamma_{\text{exp.}}} \cdot 100 \right) / N$$

avec $\gamma_{\text{calc.}}$: coefficients d'activité calculés à l'aide d'UNIQUAC
 $\gamma_{\text{exp.}}$: coefficients d'activité expérimentaux
 N : nombre de points expérimentaux

	E_{quad}		
	$\gamma_{diluant}$	γ_{TBP}	$\gamma_{diluant}$ et γ_{TBP}
TBP/hexane	0,09	1,64	1,16
	0,05*	0,19*	0,14*
TBP/CCl ₄	0,62	2,26	1,66
	0,62*	2,02*	1,49*
TBP/HCCl ₃	2,05	16,39	11,68
	1,98*	6,56*	4,85*
	E_{moy}		
TBP/hexane	0,00	-0,43	-0,21
	0,02*	0,03*	0,03*
TBP/CCl ₄	-0,29	-0,37	-0,33
	-0,37*	-0,75*	-0,56*
TBP/HCCl ₃	-0,95	-4,66	-2,81
	-1,25*	-0,51*	-0,88*

Tableau 3- 7 : Ecarts quadratiques moyens et écarts moyens entre les coefficients d'activité expérimentaux [38] et ceux calculés à l'aide d'UNIQUAC pour les mélanges TBP/hexane , TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃

* E_{quad} et E_{moy} calculés sans tenir compte des points $x_{TBP}=0,99$ pour $\gamma_{diluant}$ et $x_{TBP}=0,01$ pour γ_{TBP}

III.1.2- Comparaison des parties combinatoire et résiduelle des coefficients d'activité en fonction des diluants

Le Tableau 3- 8 présente les valeurs des coefficients d'activité résiduels, combinatoires et totaux calculés avec le modèle UNIQUAC (Annexe A.2) et les paramètres ajustés sur les données expérimentales de Rozen *et al.* [38] pour des mélanges TBP/diluant équimolaires.

	$\gamma_{diluant}^R$	γ_{TBP}^R	$\gamma_{diluant}^C$	γ_{TBP}^C	$\gamma_{diluant}$	γ_{TBP}
TBP/hexane	1,490	1,170	0,896	0,939	1,335	1,098
TBP/CCl ₄	0,968	0,977	0,815	0,906	0,789	0,886
TBP/HCCl ₃	0,394	0,627	0,762	0,888	0,301	0,557

Tableau 3- 8 : Comparaison des coefficients d'activité combinatoires (γ^C), résiduels (γ^R) et totaux (γ) calculés à l'aide du modèle UNIQUAC en fonction des diluants pour les mélanges équimolaires TBP/hexane, TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃

La partie résiduelle et la partie combinatoire des coefficients d'activité varient dans le même sens lorsqu'on compare les diluants, *i. e.* le mélange le plus favorable du point de vue des interactions, TBP/HCCl₃, est aussi le plus favorable du point de vue des effets de taille et de forme des molécules.

Dans les trois mélanges, la partie combinatoire du coefficient d'activité est inférieure à 1. Le coefficient d'activité combinatoire est composé d'un terme lié uniquement aux paramètres de volume et d'un terme qui fait intervenir à la fois les paramètres de volume et de surface. Nous verrons dans le paragraphe II.2.3.3 que le premier terme ne peut représenter que des écarts négatifs à l'idéalité, *i. e.* il contribue toujours à diminuer les coefficients d'activité. Seul le deuxième terme permet de représenter les écarts positifs à l'idéalité dus aux effets de taille et de forme des molécules.

Dans le cas du mélange TBP/hexane, les effets non-idéaux dus aux différences de taille et de forme du TBP et de l'hexane, qui contribuent à diminuer les coefficients d'activité, ne compensent pas les effets dus aux différences d'énergies d'interaction. Globalement, les coefficients d'activité sont supérieurs à 1, *i. e.* l'enthalpie libre d'excès est positive. Le mélange n'est favorable que parce que l'enthalpie libre idéale est négative et supérieure à l'enthalpie libre d'excès en valeur absolue.

Les molécules de TBP d'une part et d'hexane, de tétrachlorure de carbone et de chloroforme d'autre part, ont des tailles très différentes et des rapports volume sur surface semblables, ce qui est très favorable au mélange. La partie combinatoire des coefficients d'activité est très inférieure à 1 dans ces mélanges.

La contribution combinatoire contribue à diminuer l'enthalpie libre. Cependant, l'entropie d'excès est négative pour les mélanges TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃, ce qui n'est pas favorable au mélange, à cause de l'ordre créé par les interactions fortes TBP-diluant.

III.1.3- Aptitude du modèle à représenter les coefficients d'activité et les enthalpies de mélanges

Les paramètres d'interactions ajustés sur les coefficients d'activité, pour les mélanges TBP/diluant, ont été utilisés pour prévoir les enthalpies de mélange (Annexe A-2).

Les paramètres d'interaction ajustés sur les coefficients d'activité conduisent à une bonne prévision de l'enthalpie de mélange (les enthalpies calculées ont été comparées aux enthalpies expérimentales de Pyartman [77]), à condition que les données expérimentales de coefficients d'activité sur lesquelles les ajustements des paramètres d'interaction sont réalisés couvrent un domaine suffisant de composition. En revanche, l'ajustement des paramètres d'interaction sur l'enthalpie de mélange uniquement, ne conduit pas à une bonne prévision des coefficients d'activité.

Un ajustement simultané sur les coefficients d'activité et les enthalpies de mélange ne conduit pas à une amélioration notable. Concernant le mélange TBP/HCCl₃, qui présente une enthalpie très fortement négative, si l'on ajuste les paramètres d'interaction sur les coefficients d'activité et sur l'enthalpie, on améliore la représentation de l'enthalpie mais la représentation des coefficients d'activité est légèrement altérée.

Le Tableau 3- 9 présente les résultats obtenus, dans le cas des mélanges TBP/HCCl₃, lorsque l'on ajuste les paramètres d'interaction uniquement sur les coefficients d'activité ou simultanément sur les coefficients d'activité et sur les enthalpies de mélange.

	Ajustement sur γ_{TBP} et γ_{HCCl_3}	Ajustement sur γ_{TBP} , γ_{HCCl_3} et h^E
$a_{\text{HCCl}_3, \text{TBP}}$	-384	-399
$a_{\text{TBP}, \text{HCCl}_3}$	530	620
E_{quad}		
/ γ_{HCCl_3}	2,05	10,97
/ γ_{TBP}	16,39	17,42
/ γ_{TBP} et γ_{HCCl_3}	11,68	14,56
/ h^E	21	23
$ h^E _{\text{max}}$ (J/mol) (valeur expérimentale de Pyartman 5685 J/mol)	5009	5570

Tableau 3- 9 : Comparaison des résultats des ajustements sur les coefficient d'activité uniquement ou simultanément avec les enthalpies de mélanges

Le calcul de l'enthalpie maximale en valeur absolue est meilleur dans le cas d'un ajustement des paramètres d'interaction simultanément sur les coefficients d'activité et sur l'enthalpie de mélange, mais il se fait au détriment du calcul des coefficients d'activité du chloroforme et de l'enthalpie pour l'ensemble des compositions.

En conclusion, il n'est pas nécessaire d'ajuster les paramètres d'interaction simultanément sur les enthalpies de mélange et les coefficients d'activité. Il est cependant utile de connaître l'enthalpie de mélange pour faire un tri parmi les couples de paramètres d'interaction qui conduisent à une représentation correcte des coefficients d'activité.

Les enthalpies de mélanges expérimentales [77] ont été comparées aux enthalpies calculés par UNIQUAC (Figure 3- 7, Figure 3- 8, et Figure 3- 9) avec les paramètres d'interactions ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen *et al.* [38] et déjà présentés dans le Tableau 3- 6.

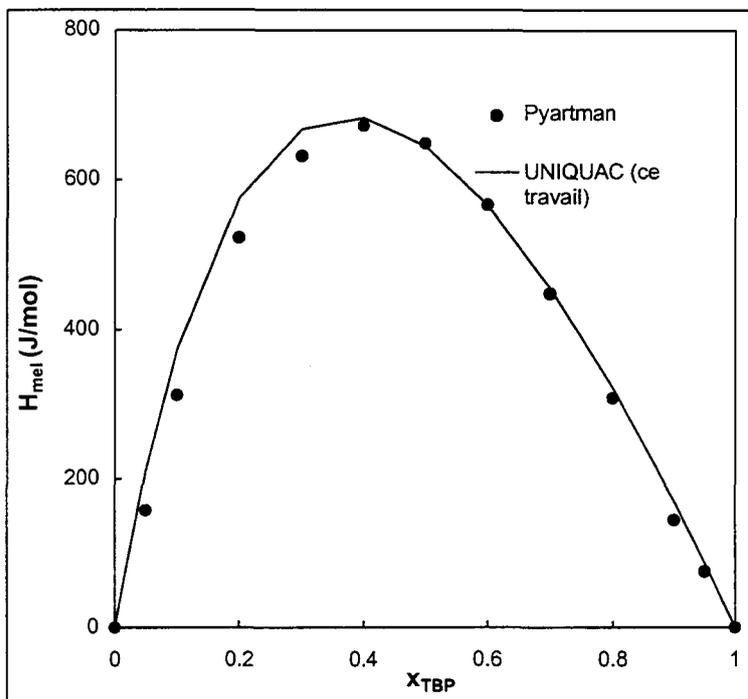


Figure 3- 7 : Enthalpies des mélanges TBP/hexane à 25°C. Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et calculées par nous-mêmes à l'aide du modèle UNIQUAC (paramètres d'interaction ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen *et al.* [38])

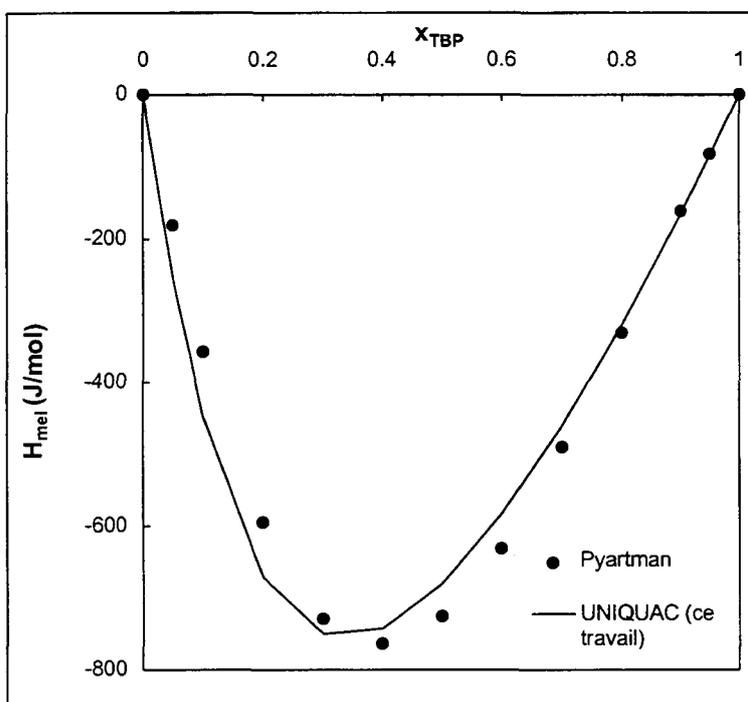


Figure 3- 8 : Enthalpies des mélanges TBP/ CCl_4 à 25°C. Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et calculées par nous-mêmes à l'aide du modèle UNIQUAC (paramètres d'interaction ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen *et al.* [38])

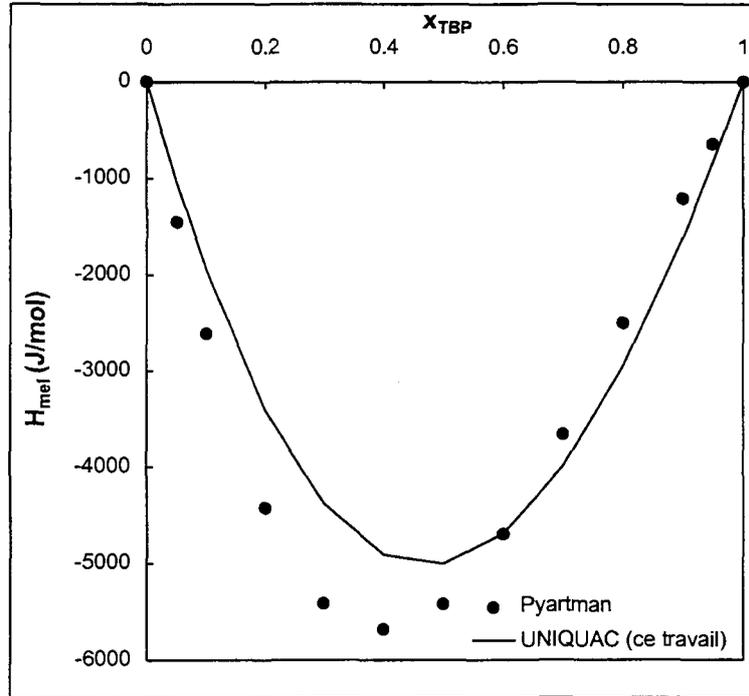


Figure 3- 9 : Enthalpies des mélanges TBP/HCCl₃ à 25°C. Valeurs expérimentales de Pyartman [77] et calculées par nous-mêmes à l'aide du modèle UNIQUAC (paramètres d'interaction ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen *et al.* [38])

III.1.4- Capacité prédictive d'UNIQUAC vis-à-vis d'un changement de température

L'enthalpie libre d'excès, l'enthalpie d'excès (égale à l'enthalpie de mélange), l'entropie d'excès et les coefficients d'activité sont liés selon :

$$s^E = - \left(\frac{\partial g^E}{\partial T} \right)_{P, x_j} = -R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{T, x_j} \quad (3.III-1)$$

$$h^E = -T^2 \left(\frac{\partial \frac{g^E}{T}}{\partial T} \right)_{P, x_j} = -RT^2 \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (3.III-2)$$

Nous disposons de coefficients d'activité expérimentaux du diluant pour des mélanges TBP/heptane, TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃ pour des températures comprise entre 20 et 60°C [85]. Les paramètres d'interaction UNIQUAC pour l'heptane ont été ajustés sur les données expérimentales de Li *et al.* [36] à 25°C, puis ont servi à faire des calculs prévisionnels pour d'autres températures. Pour le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, les ajustements sur les données de Rozen *et al.* [38] à 25°C ont été utilisés. Les effets prévisionnels de la température sont présentés Figure 3- 10, Figure 3- 11 et Figure 3- 12 pour les mélanges TBP/heptane , TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃, respectivement.

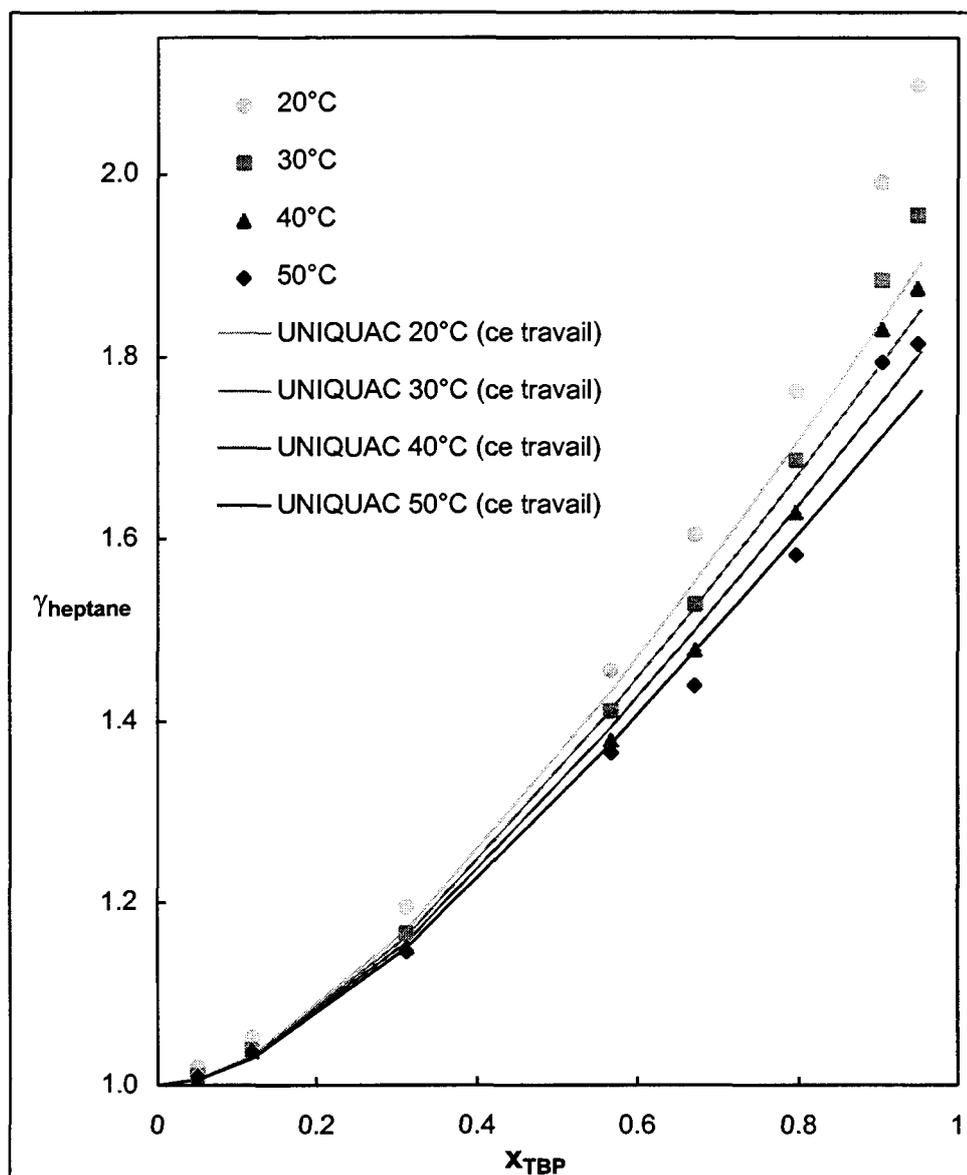


Figure 3- 10 : Coefficients d'activité expérimentaux [85] et calculés (ce travail) de l'heptane pour les mélanges TBP/heptane pour des températures variant de 20°C à 50°C

Les coefficients d'activité de l'heptane diminuent quand la température augmente. Les mélanges TBP/alcane étant endothermiques (enthalpie de mélange positive), ils sont favorisés par une augmentation de température.

Conformément à ce comportement, les coefficients d'activité calculés par UNIQUAC diminuent quand la température augmente. Cependant, l'effet prévu par UNIQUAC est plus faible que l'effet mesuré. Néanmoins, l'erreur sur le calcul des coefficients d'activité reste inférieure à 10% quelle que soit la température.

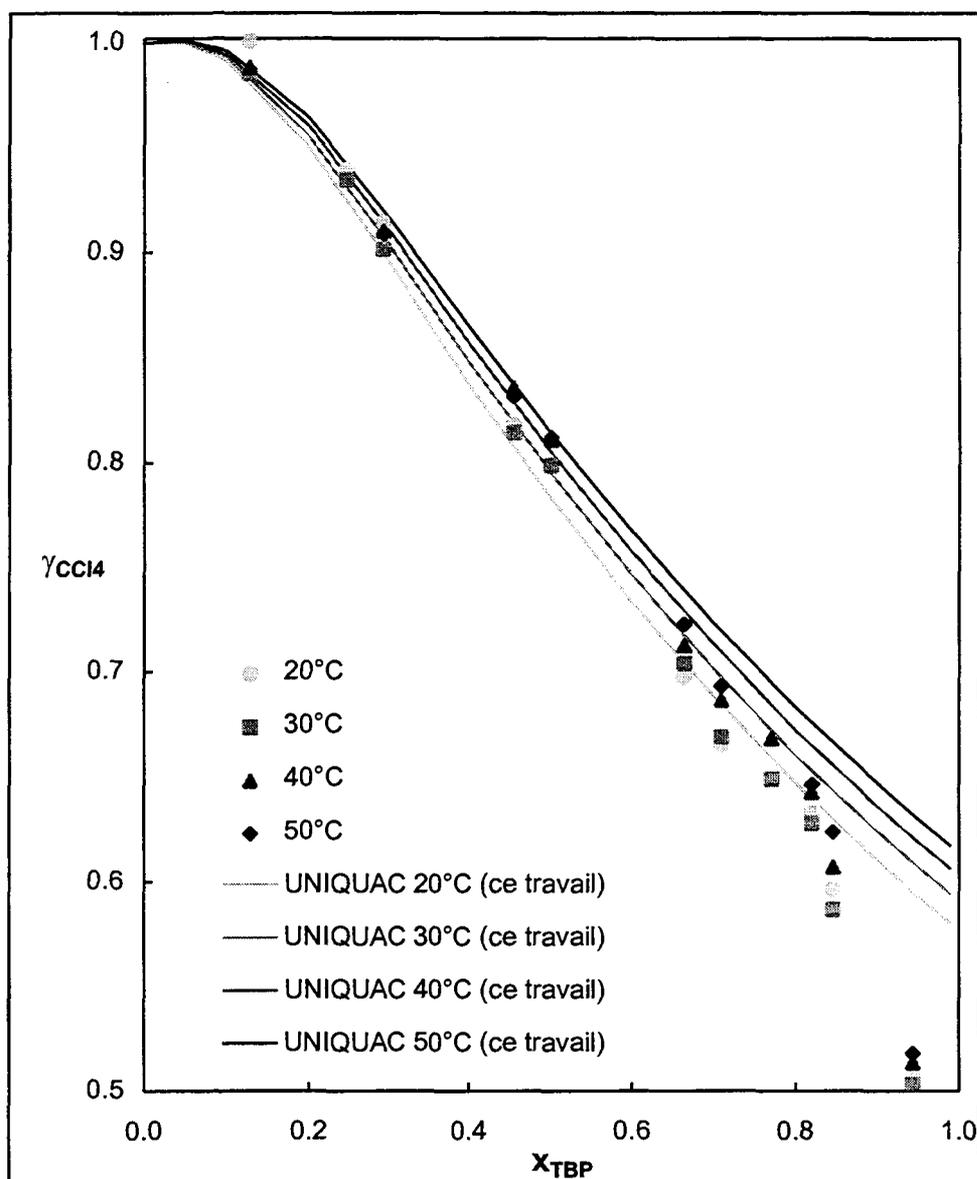


Figure 3- 11 : Coefficients d'activité expérimentaux [85] et calculés (ce travail) du tétrachlorure de carbone dans les mélanges TBP/ CCl_4 pour des températures variant de 20°C à 50 °C

Les coefficients d'activité dans les mélanges TBP/ CCl_4 augmentent avec la température. En effet, ces mélanges sont exothermiques (enthalpie de mélange négative) et donc défavorisés par une augmentation de température. L'effet prévu par UNIQUAC va dans le bon sens mais est légèrement supérieur à l'effet expérimental.

Les paramètres d'interaction utilisés pour réaliser ces calculs prévisionnels ont été ajustés en se basant sur les données expérimentales de Rozen *et al.* [38]. Or, ces données diffèrent de celles de Kharchenko [85], utilisées pour comparer les effets de température calculés et expérimentaux, dans le domaine des fractions molaires élevées de TBP. Cela explique sans doute la mauvaise prévision obtenue avec nos paramètres UNIQUAC dans ce domaine. Cela ne remet cependant pas en cause les conclusions auxquelles nous avons abouti concernant les effets de la température.

Si l'on excepte les points correspondant à une fraction molaire de TBP de 0,94, l'erreur relative entre les résultats expérimentaux et calculés reste inférieure à 10%. Elle est, pour la plupart des points, située entre -3 et +3%.

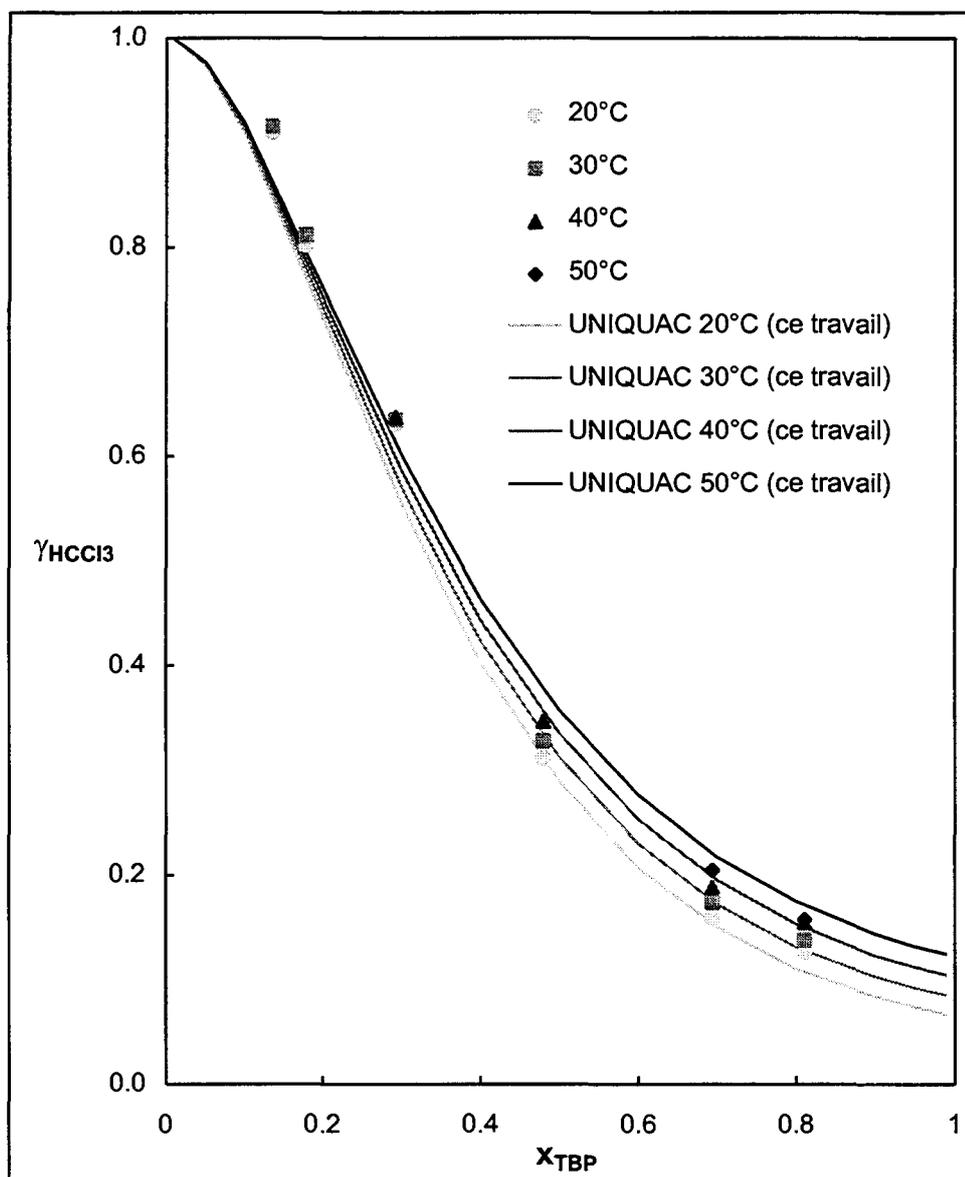


Figure 3- 12 : Coefficients d'activité expérimentaux [85] et calculés (ce travail) du chloroforme pour les mélanges TBP/ HCCl_3 pour des températures variant de 20°C à 50°C

Les mélanges TBP/ HCCl_3 sont également exothermiques. Tout en restant très favorisés, ces mélanges sont moins favorisés lorsque la température augmente. Comme dans le cas du tétrachlorure de carbone, l'effet prévu par UNIQUAC va dans le bon sens mais est légèrement supérieur à l'effet expérimental.

La Figure 3- 13 regroupe les résultats obtenus pour les trois diluants en présentant la variation du coefficient d'activité du diluant en fonction de la température pour une composition du mélange donnée.

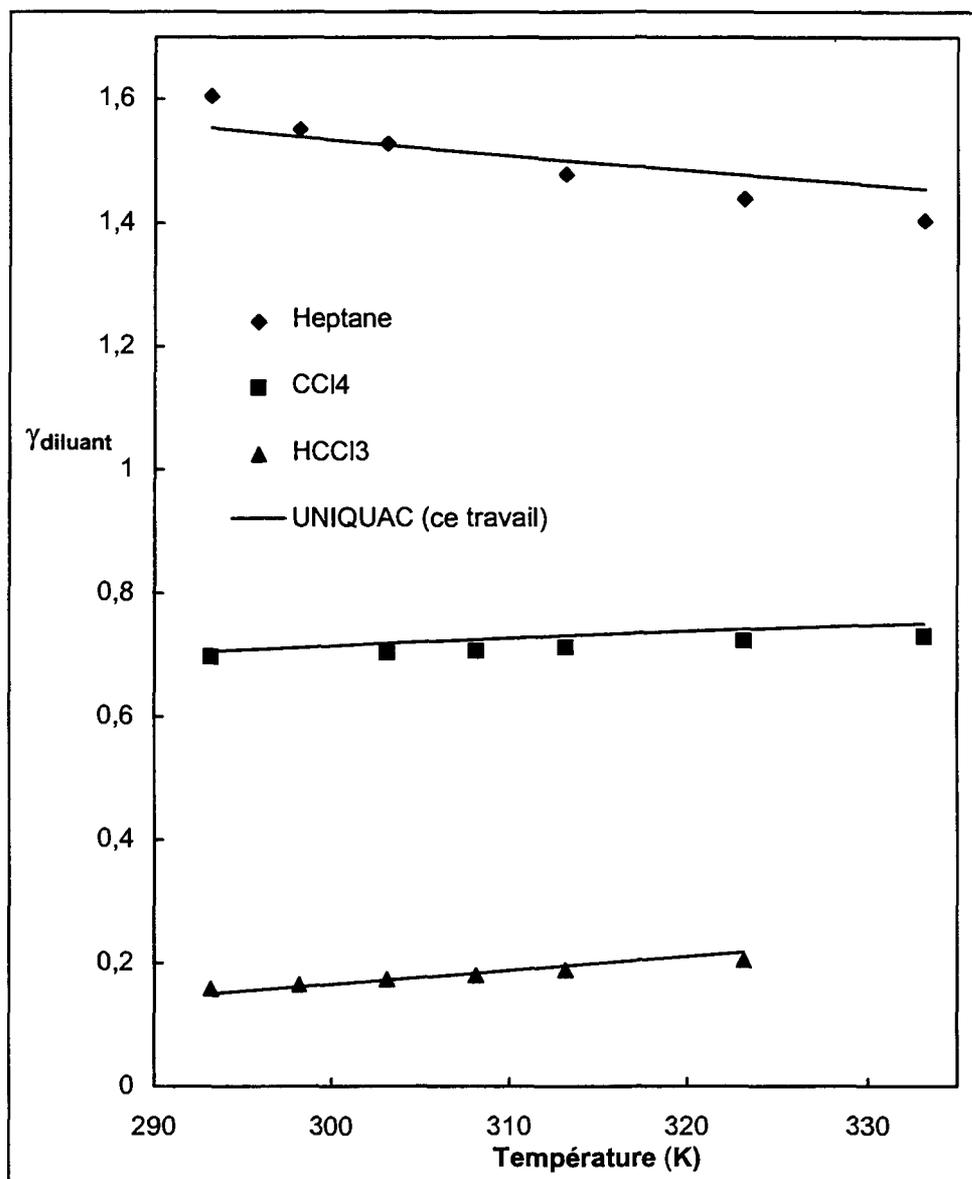


Figure 3- 13 : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés du diluant en fonction de la température pour une fraction molaire de TBP de 0,7 pour les mélanges TBP/heptane, TBP/ CCl_4 et TBP/ HCCl_3

Les écarts quadratiques moyens entre les valeurs expérimentales et calculées pour les trois diluants sont regroupés dans le Tableau 3- 10.

		HEPTANE					
Température (°C)		20	25	30	40	50	60
E_{quad}		4,8	3,5	2,6	2,2	2,2	2,4
		CCl ₄					
Température (°C)		20	30	35	40	50	60
E_{quad}		5,8	7,3	1,2	7,3	8,5	2,2
E_{quad} (sans les points $\times \text{TBP}=0.94$)		2,4	3,8	1,2	3,3	3,5	2,2
		HCCl ₃					
Température (°C)		20	25	30	40	50	60
E_{quad}		8,1	5,3	5,5	8,0	4,6	8,2

Tableau 3- 10 : Ecart quadratiques moyens entre les coefficients d'activité du diluant expérimentaux de Kharchenko [85] et les coefficients d'activité calculés (ce travail) à l'aide du modèle UNIQUAC pour l'heptane, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme pour des températures comprises entre 20°C et 60°C

La bonne prévision de la variation en fonction de la température des coefficients d'activité à l'aide du modèle UNIQUAC est à rapprocher de sa capacité à représenter les enthalpies de mélange.

Afin de mieux représenter la variation des coefficients d'activité avec la température certains auteurs [75, 98-100] introduisent une dépendance des paramètres d'interactions avec la température selon :

– Larsen [75]

$$a_{ji} = a_{ji,1} + a_{ji,2}(T - T^\circ) + a_{ji,3} \left(T \ln \frac{T^\circ}{T} + T - T^\circ \right) \quad (3.III-3)$$

– Gmehling [98, 99]

$$a_{ji} = a_{ji,1} + a_{ji,2}T + a_{ji,3}T^2 \quad (3.III-4)$$

La dépendance des paramètres avec la température apporte une amélioration notable au modèle notamment pour simuler des opérations de séparation par distillation. L'inconvénient est la multiplication par trois du nombre de paramètres à ajuster et la nécessité de disposer de nombreuses données expérimentales : des données d'équilibres liquide - vapeur à différentes températures et des enthalpies de mélanges.

Notre but étant de modéliser des opérations d'extraction liquide-liquide dans lesquelles la température varie d'environ 20°C à 60°C, cette modification d'UNIQUAC n'apporte pas de gain suffisant par rapport au coût en termes de données expérimentales à acquérir.

III.1.5- Conclusion

La représentation des écarts à l'idéalité dans les mélanges TBP/diluant en termes d'interactions physiques et de différences de taille et de forme des molécules est satisfaisant. Les enthalpies de mélange et les coefficients d'activité peuvent être déterminés avec les mêmes valeurs des paramètres d'interaction. Les difficultés d'application du modèle concernent la détermination des coefficients d'activité pour les solutions très diluées et de l'enthalpie de mélange lorsque l'interaction TBP-diluant est très forte (cas du chloroforme).

Si l'on compare les ajustements que nous avons réalisés avec ceux de Li *et al.* [36] en se basant sur les mêmes points expérimentaux, on constate que :

- les résultats obtenus sont semblables concernant les mélanges TBP/hexane,
- nos valeurs des paramètres d'interaction obtenues pour les mélanges TBP/CCl₄ sont très différentes de celles obtenues par Li *et al.* [36]. Elles ne permettent pas de représenter correctement les coefficients d'activité expérimentaux de Li *et al.* [36] mais elles permettent néanmoins de beaucoup mieux représenter les enthalpies de mélange. On peut du reste noter que les coefficients d'activité ainsi calculés se rapprochent davantage des coefficients d'activité expérimentaux de Rozen *et al.* [38], notamment dans le domaine des faibles fractions molaires de TBP,
- nos valeurs des paramètres d'interaction obtenues pour les mélanges TBP/HCCl₃ sont du même signe mais supérieures en valeur absolue à celles de Li *et al.* [36], elles permettent de mieux représenter les enthalpies de mélange.

Les valeurs des paramètres d'interaction ajustées en se basant sur les données expérimentales de Rozen *et al.* [38] sont meilleures et permettent de mieux représenter les enthalpies de mélange expérimentales de Pyartman [77]. Ces données expérimentales couvrent un plus large domaine de fractions molaires, même si certaines de ces données ont été extrapolées. Leur utilisation sera d'autant plus intéressante car l'ajustement sur les valeurs expérimentales pour les solutions diluées est nécessaire pour obtenir des paramètres d'interaction qui permettent de représenter correctement les enthalpies de mélange.

III.2- Modèle UNIFAC

III.2.1- Introduction

Comme nous l'avons expliqué, UNIFAC reprend UNIQUAC en ajoutant le concept de contribution de groupes. Ce qui a été présenté quant à la signification physique des paramètres d'interaction, la prévision des enthalpies de mélange et des variations des coefficients d'activité avec la température pour UNIQUAC reste valable pour UNIFAC. L'élément nouveau à tester concerne la capacité d'UNIFAC à prévoir, avec les mêmes paramètres d'interaction, les coefficients d'activité pour des mélanges différents mais contenant les mêmes groupes. Avec les groupes structuraux CH₃, CH₂, CH, C (appartenant au groupe principal "CH₂") et (CH₂O)₃PO, tous les mélanges phosphate de trialkyle/alcane devraient pouvoir être décrits.

III.2.2- Application du concept de contribution de groupes aux alcanes et au TBP

III.2.2.1- Ajustement des paramètres d'interaction

Les mélanges TBP/alcanes sont décrits à l'aide de deux paramètres d'interaction UNIFAC : $a_{\text{CH}_2,(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}}$ et $a_{(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO},\text{CH}_2}$. Ces paramètres sont ajustés en identifiant les coefficients d'activité du TBP et de l'alcane calculés à l'aide d'UNIFAC et les coefficients d'activité du TBP et de l'alcane expérimentaux.

	CH ₂	(CH ₂ O) ₃ PO
CH ₂	0	300
(CH ₂ O) ₃ PO	229	0

Tableau 3- 11 : Paramètres d'interaction UNIFAC ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen *et al.* [38] pour les mélanges TBP/hexane

III.2.2.2- Capacité prédictive d'UNIFAC vis-à-vis d'un changement du nombre d'atome de carbone de l'alcane pour les mélanges TBP/n-alcane

Les paramètres d'interaction entre le groupe phosphate et le groupe méthyle ajustés sur les mélanges TBP/hexane ont été utilisés pour effectuer des prévisions de coefficients d'activité et d'enthalpie de mélange pour les mélanges TBP/heptane, TBP/octane et TBP/décane. Les résultats sont présentés sur la Figure 3- 14 et comparés aux coefficients expérimentaux de Rozen *et al.* [38], de Li *et al.* [36], et à ceux que nous avons nous-mêmes mesurés.

Conformément à l'expérience, les coefficients d'activité augmentent lorsque la chaîne de l'alcane s'allonge. Cependant, UNIFAC sous-estime cet effet en particulier pour les solutions diluées. Il est à noter que les paramètres d'interactions ont été ajustés sur les données expérimentales des mélanges TBP/hexane de Rozen *et al.* [38] qui ne présentent pas cette augmentation importante du coefficient d'activité de l'hexane pour les solutions très diluées en hexane. On peut en outre s'interroger sur la précision des valeurs expérimentales pour ces solutions très diluées, car ces données expérimentales sont particulièrement difficiles à obtenir.

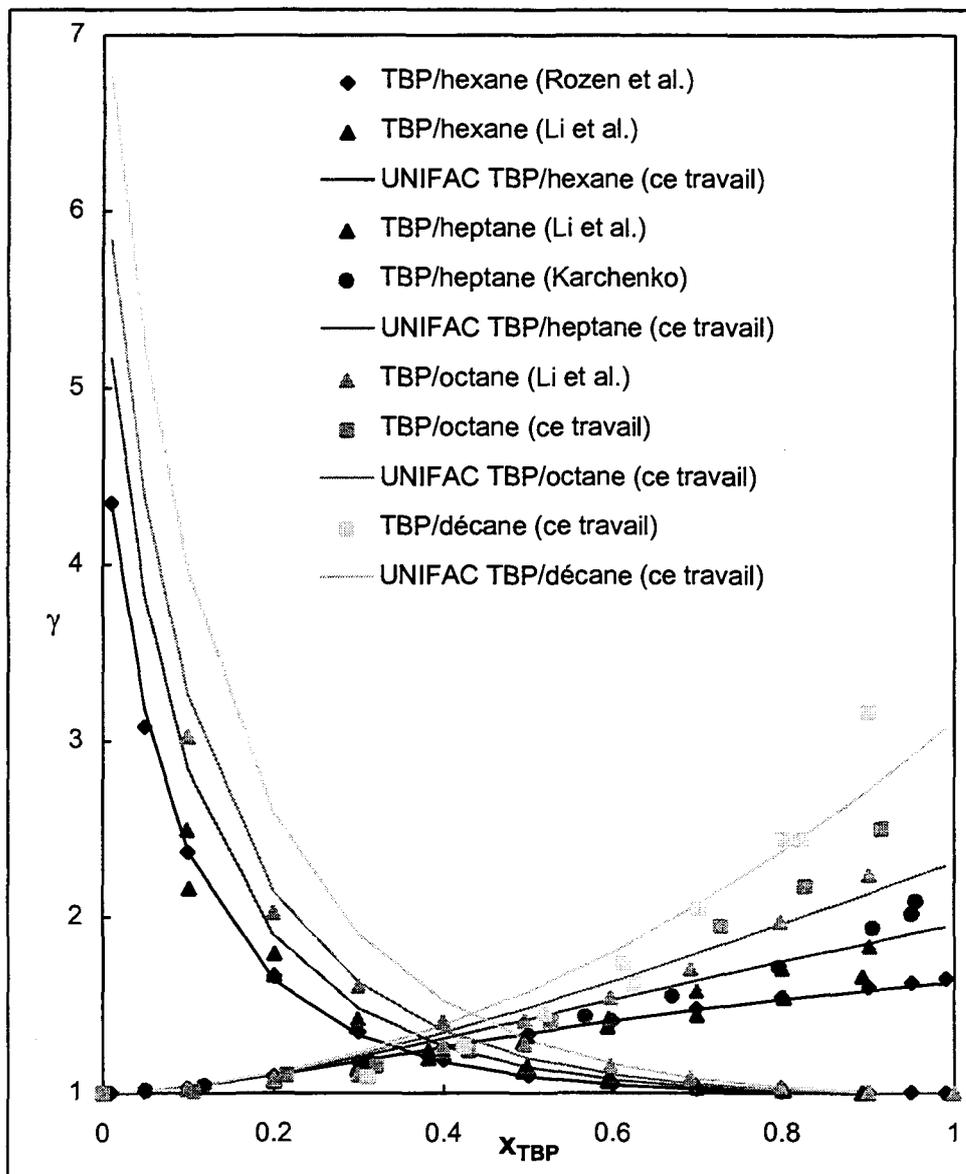


Figure 3- 14 : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés à l'aide d'UNIFAC pour les mélanges TBP/alcane à 25°C

Les paramètres d'interaction ont été ajustés sur les données expérimentales de Rozen et al. [38] pour les mélanges TBP/hexane

La Figure 3- 15 présente les enthalpies de mélanges dans ces mêmes mélanges TBP/alcane calculées à l'aide des paramètres d'interaction ajustés sur les coefficients d'activité des mélanges TBP/hexane. Ces valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales de Pyartman [77] et d'Afanas'ev [88] en ce qui concerne les mélanges TBP/décane. L'augmentation de l'enthalpie de mélange avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcane est sous-estimée par le modèle si l'on compare les valeurs calculées aux valeurs expérimentales de Pyartman. Cependant, on constate qu'entre les deux sources de données expérimentales dont nous disposons pour les mélanges TBP/décane, l'écart est également très grand. Les valeurs calculées par UNIFAC sont plus proches des données expérimentales d'Afanas'ev.

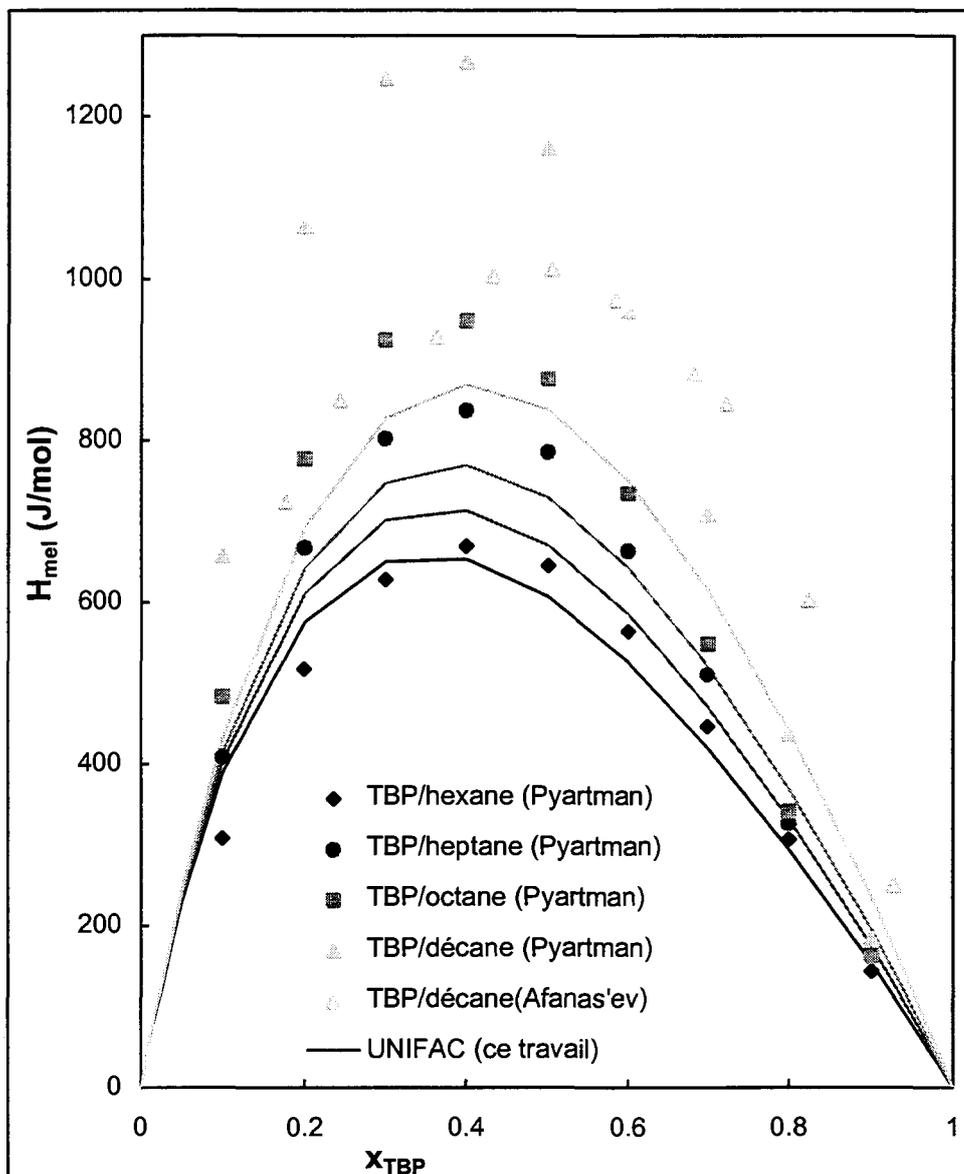


Figure 3- 15 : Enthalpies expérimentales et calculées à l'aide d'UNIFAC (ce travail) pour les mélanges TBP/alcane à 25°C

Les paramètres d'interaction ont été ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen et al. [38] pour les mélanges TBP/hexane

III.2.2.3- Capacité prédictive d'UNIFAC vis-à-vis d'un changement du nombre d'atomes de carbone de l'alcane et du phosphate de trialkyle

III.2.2.3.1- Prévion de la miscibilité des mélanges phosphate de trialkyle/alcane

L'utilisation d'UNIFAC a permis, avec les mêmes paramètres d'interaction ajustés sur les mélanges TBP/n-hexane, de prévoir les coefficients d'activité des mélanges TBP/n-alcane, de l'hexane au décane. Nous avons ensuite testé la capacité d'UNIFAC à représenter un phénomène de démixtion. Pour cela, ces mêmes paramètres ont été utilisés pour réaliser des calculs prévisionnels pour des mélanges phosphate de trialkyle/n-alcane, tels que l'on atteigne les limites de miscibilité, *i. e.* pour des phosphates de trialkyle à chaînes plus courtes que le TBP et des alcanes à chaînes plus longues que l'hexane.

L'instabilité d'un mélange se traduit par une courbure négative de l'enthalpie libre de mélange (Annexe B.1) [17, 101, 102]. La miscibilité prévue du phosphate de tripropyle avec les alcanes linéaires n'est plus totale à partir du dodécane. Concernant le phosphate de triéthyle la miscibilité prévue n'est déjà plus totale avec l'hexane (Figure 3- 17).

Les paramètres d'interaction entre "CH₂" et (CH₂O)₃PO ont été utilisés pour calculer les coefficients d'activité et les enthalpies libres de mélange des systèmes phosphate de tripropyle (phosphate de triéthyle)/hexane, heptanedodécane, hexadécane.

La Figure 3- 16 présente les enthalpies libres de mélanges des systèmes phosphate de tripropyle/alcanes. Le modèle prévoit que lorsque la longueur de chaîne de l'alcane s'allonge, le mélange est de moins en moins favorable et devient finalement instable, *i. e.* qu'il y a démixtion.

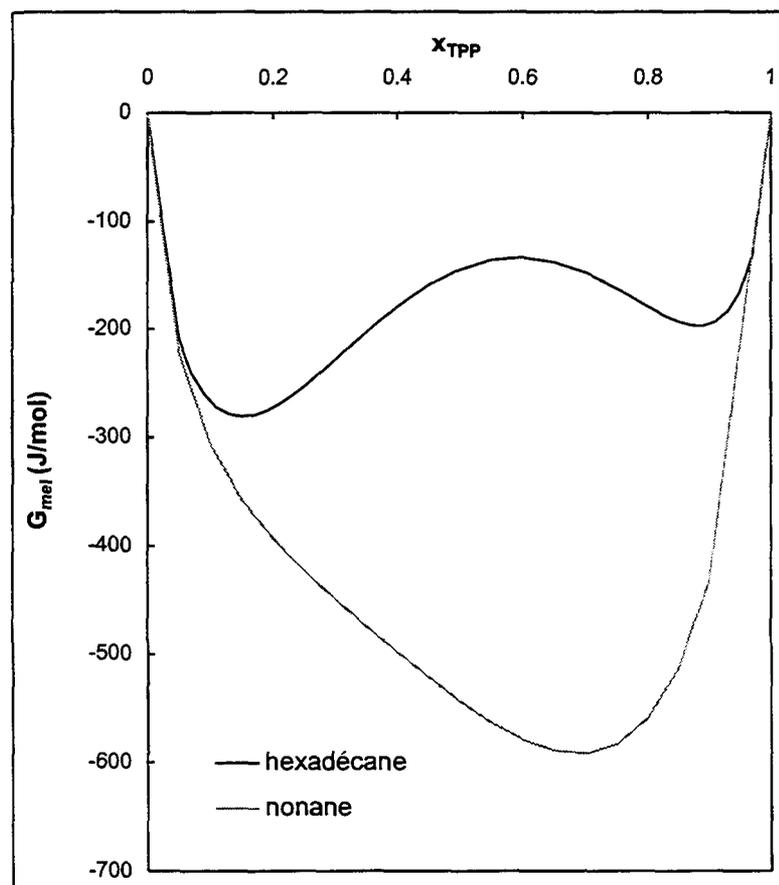


Figure 3- 16 : Enthalpies libres de mélange des systèmes phosphate de tripropyle/nonane et phosphate de tripropyle/hexadécane calculées à l'aide d'UNIFAC (ce travail) à 25°C

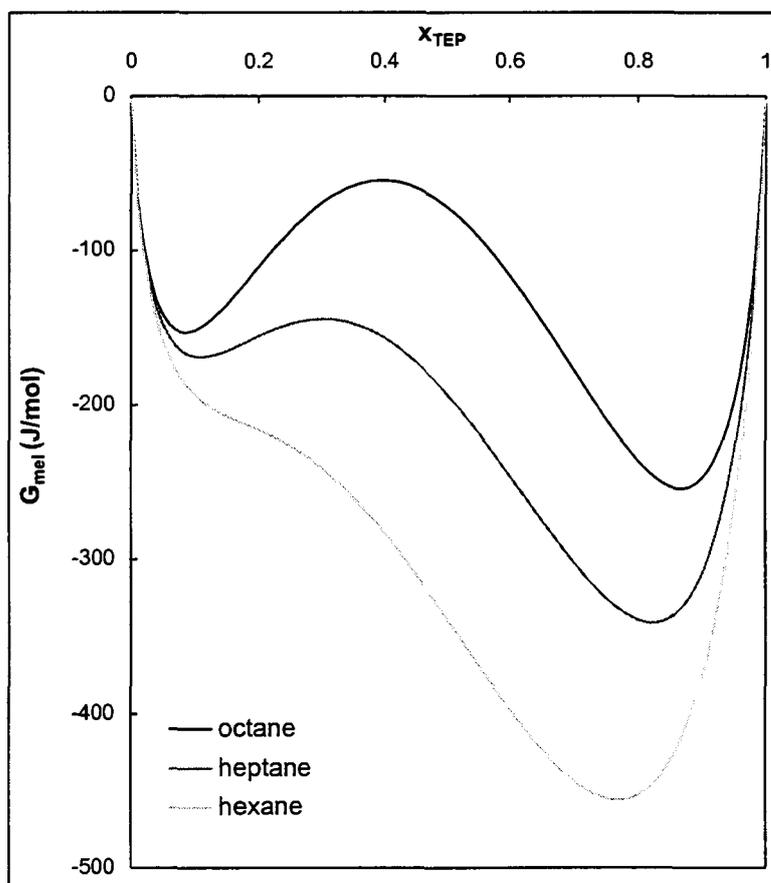


Figure 3- 17 : Enthalpies libres de mélange des systèmes phosphate de triéthyle/hexane, phosphate de triéthyle/heptane et phosphate de triéthyle/octane calculées à l'aide d'UNIFAC (ce travail) à 25°C

III.2.2.3.2- Vérification expérimentale des zones de démixtion

Pour vérifier la validité des prévisions d'UNIFAC, une étude expérimentale a été réalisée sur la miscibilité des mélanges phosphate de trialkyle/alcane. La nature des mélanges et les compositions testés sont regroupés dans le Tableau 3- 12. Dans ce tableau est indiqué pour chaque mélange si la démixtion est prévue par le modèle et si elle a effectivement lieu.

Extractant (E)	Diluant (D)	X_E	Démixtion	
			UNIFAC	Expérience
TEP	hexane	0,051	non	non
		0,125	oui	non
		0,301	oui	non
		0,600	oui	non
	octane	0,050	non	non
		0,151	oui	non
		0,501	oui	non
		0,800	oui	non
	nonane	0,501	oui	non
	hexadécane	0,414	oui	oui
	0,500	oui	oui	
TPP	hexadécane	0,203	oui	non
		0,501	oui	non
		0,601	oui	non
		0,819	oui	non

Tableau 3- 12 : Démixtions prévues et expérimentales des mélanges phosphate de trialkyle/alcane à 25°C

Tous les mélanges testés sont miscibles en toutes proportions, mis à part le mélange phosphate de triéthyle/hexadécane. Les mélanges ne s'effectuent pas tous rapidement, une forte agitation est nécessaire mais elle conduit toujours à une seule phase. Or le modèle prévoit des zones de démixtion. Le concept de contribution de groupe doit en conséquence être utilisé avec prudence.

III.2.2.4- Capacité prédictive d'UNIFAC vis-à-vis de la ramification de l'alcane et du phosphate de trialkyle

La capacité prédictive d'UNIFAC, déjà testée vis-à-vis d'une modification du nombre d'atomes de carbone dans les chaînes alkyle, l'a ensuite été vis-à-vis d'une ramification des chaînes alkyle.

A l'aide des paramètres d'interaction UNIFAC ajustés sur les coefficients d'activité des mélanges TBP/hexane, des calculs prévisionnels ont été réalisés pour les mélanges TBP/octane, TBP/*isooctane* et TiBP/octane (Figure 3- 18).

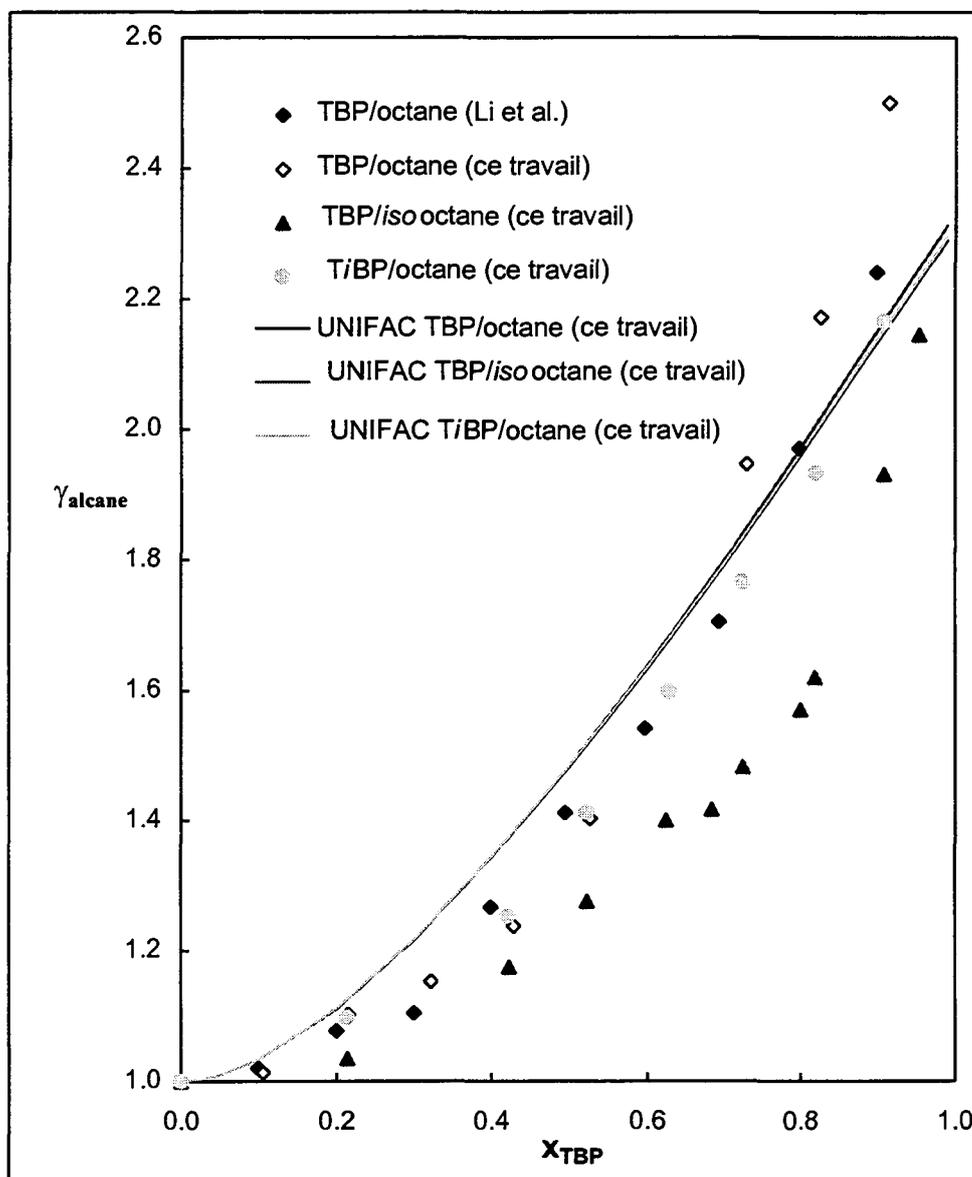


Figure 3- 18 : Coefficients d'activité expérimentaux et calculés à l'aide d'UNIFAC (ce travail) de l'alcane pour les mélanges TBP/octane, TiBP/octane et TBP/isooctane
Les paramètres d'interaction ont été ajustés sur les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen et al. [38] pour les mélanges TBP/hexane

UNIFAC ne permet pas de distinguer le comportement des mélanges TBP/octane, TiBP/octane et TBP/isooctane.

UNIFAC conduit au même résultat pour les trois mélanges. La première explication de ce résultat que l'on peut donner est relative au calcul des surfaces des molécules par addition. Une molécule d'alcane linéaire et une molécule ramifiée ayant le même nombre d'atomes de carbone ont un volume semblable et ne diffèrent que par leur surface, celle de la molécule ramifiée étant inférieure à celle de la molécule linéaire.

Or, lorsque les paramètres de volume et de surface sont calculés par addition, on aboutit au résultat suivant (Tableau 3- 13) :

	r	q	r/q
octane	5,849	4,936	1,185
isooctane	5,846	5,008	1,167
TBP	10,475	9,000	1,164
TiBP	10,472	8,988	1,165

Tableau 3- 13 : Paramètres de volume (r), de surface (q) et rapport (r/q) de ces paramètres

Le calcul par addition des paramètres de surface et de volume conduit à des résultats identiques pour le TBP et le TiBP et à un paramètre de surface pour l'isooctane supérieur à celui de l'octane. Le calcul par addition des paramètres de surface ne permet pas de faire la distinction, par exemple, entre un groupe CH_3 en bout de chaîne d'un alcane linéaire et ce même groupe entouré d'autres groupes CH_3 . Dans le second cas, du fait de l'encombrement stérique, la surface externe du groupe CH_3 est moindre.

III.2.2.5- Conclusion

L'utilisation d'UNIFAC a permis de reproduire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux relatifs aux mélanges TBP/hexane, TBP/heptane et TBP/octane. L'ajustement des paramètres d'interaction sur les coefficients d'activité pour les mélanges TBP/hexane permet de prévoir les coefficients d'activité des mélanges TBP/heptane, TBP/octane et TBP/décane.

En revanche, l'extrapolation de ces résultats à des phosphates de trialkyle à chaînes alkyles plus courtes que celles du TBP et à des alcanes à chaînes plus longues, conduit à une mauvaise prévision des zones de miscibilité. Cela met en évidence les limites de la loi d'additivité.

Un des inconvénients de cette loi est de ne pas distinguer les molécules ayant un même nombre de groupes identiques. La modélisation à l'aide d'UNIFAC a été réalisée en décrivant une molécule de TBP comme la somme de trois groupes CH_3 , six groupes CH_2 et un groupe $(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$. Cette description correspond également au diéthylphosphate.

Il convient donc d'être prudent avec l'utilisation de la loi d'additivité, par exemple en limitant son application aux alcanes et en considérant la molécule de TBP comme un groupe.

Il convient également de s'interroger sur l'absence de distinction par UNIFAC des molécules à mêmes nombres d'atomes de carbone mais degrés de ramification différents. Pour cela, il est nécessaire d'observer chaque terme des coefficients d'activité séparément et leur variation avec les paramètres de volume et de surface.

III.2.3- Examen des termes combinatoire et résiduel des coefficients d'activité UNIFAC

III.2.3.1- Introduction

Après avoir constaté que le modèle UNIFAC permettait de représenter les différences de comportements en fonction d'un changement de la longueur de chaîne de l'alcane mais pas

d'une ramification, nous avons cherché à savoir pourquoi, et si c'était aussi le cas pour n'importe quel mélange A/B où A est un alcane.

En premier lieu, comme nous l'avons dit, les paramètres de surface des molécules ramifiés déterminés en faisant la somme des paramètres de surface des groupes CH₃, du groupe CH₂, du groupe CH et du groupe C, ne reflètent pas la réalité. Le paramètre de surface de l'*isooctane* ainsi déterminé est supérieur à celui de l'*octane*. Or, à nombre d'atomes de carbone identique, la surface externe d'un alcane ramifié est inférieure à celle de l'alcane linéaire ayant le même nombre d'atomes de carbone. Le calcul de la surface par addition, ne tient pas compte du fait qu'un groupe CH₃ en bout de chaîne d'un alcane linéaire a une surface accessible plus grande qu'un groupe CH₃ entouré d'autres groupes CH₃, comme c'est le cas dans l'*isooctane*.

Une correction du paramètre de surface du groupe CH₃ dans l'*isooctane* a été effectuée grâce à un calcul de modélisation moléculaire de façon à respecter le rapport des surfaces de l'*octane* et de l'*isooctane*. Malgré cette correction, le modèle UNIFAC ne permet pas de distinguer le comportement des mélanges TBP/*octane* et TBP/*isooctane*. En effet, une diminution de surface a des conséquences opposées sur la partie combinatoire et sur la partie résiduelle des coefficients d'activité. Il a donc été nécessaire d'observer plus en détail les effets morphologiques sur les différents termes des coefficients d'activité UNIFAC.

III.2.3.2- Variation du terme résiduel du coefficient d'activité avec la longueur de chaîne ou le degré de ramification

La variation de la partie résiduelle du coefficient d'activité est la plus simple à observer. Ce terme fait intervenir la surface disponible pour interagir. Les mélanges TBP/alcane sont défavorisés du point de vue des interactions, les coefficients d'activité résiduels sont supérieurs à 1. Aussi, une diminution de la surface disponible pour interagir rend le mélange moins défavorable. Cette diminution de surface intervient soit lorsque la longueur de chaîne de l'alcane diminue, soit lorsque la chaîne se ramifie.

III.2.3.3- Variation du terme combinatoire avec la longueur de chaîne ou le degré de ramification

La variation de la partie combinatoire du coefficient d'activité est plus complexe. Cette partie est elle-même composée de deux termes, un qui fait seulement intervenir les volumes des molécules (terme 1), et un qui fait intervenir les surfaces et les volumes (terme 2).

$$\text{terme 1 :} \quad \ln \gamma_i^{C1} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (3.III-5)$$

$$\text{terme 2 :} \quad \ln \gamma_i^{C2} = -\frac{zq_i}{2} \left\{ \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right\} \quad (3.III-6)$$

avec :

ϕ_i, θ_i : fractions volumique et surfacique des molécules de type i dans le mélange.

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.III-7)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.III-8)$$

avec :

r_i, q_i : paramètres de volume et de surface d'une molécule de type i .

Le premier terme, terme de Flory-Huggins, conduit toujours à des écarts à l'idéalité négatifs, γ^{C1} est toujours inférieur à 1. Ces écarts sont d'autant plus grands, et donc γ^{C1} petit, que les différences de taille (volume) des molécules dans le mélange sont importantes.

Le deuxième terme tempère le premier. Il est seul capable de représenter des écarts à l'idéalité athermaux positifs. γ^{C2} est toujours supérieur à 1 et est d'autant plus grand que les molécules ont des rapports volume sur surface différents.

Globalement, pour qu'un mélange soit très favorisé du point de vue des effets athermaux, il faut que les molécules dans le mélange aient des volumes très différents et des rapports volume sur surface identiques.

Ces deux termes ont été examinés pour deux types de mélanges, alcane/benzène et alcane/TBP. Leur variation avec un allongement de la chaîne de l'alcane et avec la ramification de l'alcane a été observée.

Le Tableau 3- 14 regroupe les paramètres de volume, r , de surface, s (après correction en ce qui concerne l'*isooctane*) et les rapports des paramètres de volume sur surface des molécules de ces mélanges pour trois alcanes.

	r	q	r/q
benzène	3,190	2,400	1,329
octane	5,849	4,936	1,185
<i>isooctane</i>	5,846	4,658	1,255
dodécane	8,546	7,096	1,204
TBP	10,475	9,000	1,164

Tableau 3- 14 : Paramètres de volume (r), de surface (q) et rapport (r/q) de ces paramètres

Les valeurs des paramètres de volume, de surface, et leur rapport des alcanes sont situés entre ceux du benzène et du TBP.

A nombre d'atomes de carbone constant lorsque le degré de ramification de l'alcane augmente, le paramètre de volume reste constant, tandis que le paramètre de surface diminue. Le rapport volume sur surface augmente donc.

Concernant les alcanes linéaires, lorsque la chaîne alkyle s'allonge, les paramètres de volume, de surface et leur rapport augmente.

Le Tableau 3- 15 présente les différents termes des coefficients d'activité combinatoire dans les mélanges A/B où A est un alcane et B est soit le benzène, soit le TBP.

	γ_A^{C1}	γ_B^{C1}	γ_A^{C2}	γ_B^{C2}	γ_A^C	γ_B^C
octane/benzène	0,9644	0,9472	1,0188	1,0360	0,9825	0,9814
<i>isooctane</i> /benzène	0,9644	0,9473	1,0046	1,0086	0,9688	0,9555
dodécane/benzène	0,9227	0,8580	1,0118	1,0331	0,9336	0,8864
octane/TBP	0,9514	0,9667	1,0016	1,0009	0,9530	0,9676
<i>isooctane</i> /TBP	0,9513	0,9666	1,0289	1,0156	0,9788	0,9818
dodécane/TBP	0,9945	0,9952	1,0065	1,0052	1,0009	1,0004

Tableau 3- 15 : Coefficients d'activité combinatoire pour des mélanges équimolaires alcane/benzène et alcane /TBP

Lorsque l'on passe de l'octane à l'*isooctane* :

- le volume de la molécule d'alcane reste identique. Le premier terme des coefficients d'activité combinatoires, inférieur à 1, reste identique, que ce soit dans le mélange avec le benzène ou dans celui avec le TBP,
- le rapport volume sur surface de la molécule d'alcane augmente. Le rapport volume sur surface de l'alcane se rapproche de celui du benzène et s'éloigne de celui du TBP. Les rapports volume sur surface de l'alcane et du benzène étant moins différents, le deuxième terme des coefficients d'activité combinatoire est toujours supérieur mais moins grand. Dans le cas du TBP, la différence entre ces rapports est accrue et donc le deuxième terme des coefficients d'activité combinatoire augmente.

Dans le cas des mélanges alcane/benzène, les coefficients d'activité combinatoires sont inférieurs à 1 et diminuent lorsque l'on passe de l'octane à l'*isooctane*. Le mélange *isooctane*/benzène est plus favorisé que le mélange octane/benzène du point de vue des effets athermaux.

Dans le cas des mélanges alcane/TBP, les coefficients d'activité combinatoires sont inférieurs à 1 et augmentent lorsque l'on passe de l'octane à l'*isooctane*. Le mélange octane/TBP est plus favorisé que le mélange *isooctane*/TBP du point de vue des effets athermaux.

Lorsque l'on passe de l'octane au dodécane :

- le volume de la molécule d'alcane augmente, se rapprochant ainsi de celui du TBP et s'éloignant de celui du benzène. Le premier terme des coefficients d'activité combinatoires, inférieur à 1, diminue dans le cas du benzène et augmente dans le cas du TBP,
- le rapport volume sur surface de la molécule d'alcane augmente se rapprochant de celui du benzène et s'éloignant de celui du TBP. Le deuxième terme des coefficients d'activité

combinatoires, supérieur à 1, diminue dans le cas du benzène et augmente dans le cas du TBP.

Les deux termes varient dans le même sens dans le cas du mélange avec le TBP et avec le benzène. Une augmentation de longueur de chaîne de l'alcane conduit donc à une diminution des coefficients d'activité combinatoires pour les mélanges alcane/benzène et à une augmentation dans le cas des mélanges alcane/TBP.

III.2.3.4- Modification du terme combinatoire

Des essais de modification de la partie combinatoire ont été réalisés par différents auteurs [74]. Ces essais ont été réalisés à partir du constat suivant : l'équation de Flory-Huggins (terme 1) exagère la contribution combinatoire aux coefficients d'activité. Même corrigé des effets de forme, l'équation de Staverman-Guggenheim (terme 1 + terme 2), surestime les écarts à l'idéalité dus aux différences de taille et de forme des molécules, par exemple dans les mélanges d'hydrocarbures.

Le Tableau 3- 16 rassemble les différentes équations pour la partie combinatoire des coefficients d'activité.

	$\ln \gamma_i^C$	Paramètres
Flory-Huggins	$\ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i}$	$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum x_j r_j}$
Staverman-Guggenheim (S-G)	$\ln \frac{\psi_i}{x_i} + 1 - \frac{\psi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right)$	$\psi_i = \phi_i$ $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum x_j q_j}$
S-G modifié V (1)	"	$\psi_i = \frac{x_i V_i}{\sum x_j V_j}$
S-G modifié q (2)	"	$\psi_i = \theta_i$
S-G modifié $r^{2/3}$ (3)	"	$\psi_i = \frac{x_i r_i^{2/3}}{\sum x_j r_j^{2/3}}$
S-G modifié $V^{2/3}$ (4)	"	$\psi_i = \frac{x_i V_i^{2/3}}{\sum x_j V_j^{2/3}}$

Tableau 3- 16 : Différentes expressions pour le coefficient d'activité combinatoire

avec :

r, q : paramètres de volume et de surface (sans dimension)

V : volume molaire (m^3/mol)

Ces différentes expressions ont été testées pour décrire le comportement de mélanges binaires d'hydrocarbures aliphatiques, dans lesquels la contribution résiduelle aux coefficients d'activité est supposée nulle.

Les coefficients d'activité expérimentaux et calculés (terme combinatoire uniquement) pour les mélanges hexane/hexadécane, 2,2-diméthylbutane/hexadécane et 2,3-diméthylbutane/hexadécane ont été comparés. L'équation de Staverman-Guggenheim surestime largement les écarts à l'idéalité dans ces mélanges. Les modifications (1) et (2) n'apportent pas une correction suffisante. En revanche, les modifications (3) et (4) améliorent beaucoup la prévision des coefficients d'activité dans ces mélanges. Seule, l'utilisation du volume molaire, V, permet de faire une distinction parmi des isomères dans le premier terme du coefficient d'activité combinatoire.

III.2.3.5- Conclusion

L'effet d'une diminution de surface d'un alcane, due à sa ramification, a pour effet d'augmenter le terme combinatoire et de diminuer le terme résiduel des coefficients d'activité des mélanges TBP/alcane, l'effet sur le terme combinatoire est supérieur à celui sur le terme résiduel et conduit à une augmentation des coefficients d'activité globaux, contrairement à ce que l'on observe expérimentalement dans le cas des mélanges TBP/octane et TBP/*isooctane*.

La taille et la forme des molécules sont décrites dans UNIQUAC et UNIFAC par un paramètre de volume et un paramètre de surface. Cependant, ces paramètres ne suffisent pas à rendre compte de la forme d'une molécule. En ce qui concerne la distinction de l'octane et l'*isooctane*, la forme de l'*isooctane* se rapproche plus de celle d'un ballon que celle de l'octane, son volume est à peu près identique à celui de l'octane mais sa surface externe est plus petite. Les paramètres de volume et surface, après correction en ce qui concerne l'*isooctane*, et leur rapport rendent compte de la morphologie de ces molécules. Ceci est également vrai pour le benzène qui est encore plus proche d'une sphère. Mais lorsque l'on considère le TBP, il s'agit d'une molécule de taille importante avec trois branches relativement longues et éloignées les unes des autres. Il est évident que les paramètres utilisés pour décrire des petites molécules sphériques, comme le benzène, ou de forme allongée, comme les alcanes linéaires, ne permettent pas de représenter correctement une molécule de TBP.

Les modifications de la partie combinatoire ne permettent pas d'améliorer la représentation des mélanges TBP/alcane. En effet, la modification qui consiste à mettre un exposant $2/3$ au paramètre de volume n'affecte que le terme du coefficient d'activité qui représente les effets de taille des molécules. Or, à même nombre d'atomes de carbone, les volumes des alcanes linéaires et ramifiés sont semblables. Le seul effet est de diminuer la part des effets de taille des molécules, *i. e.* que cela conduit à une augmentation du coefficient d'activité combinatoire. Le coefficient d'activité global restant le même, la partie résiduelle va diminuer et se rapprocher de un. Ainsi, une diminution de surface aura moins d'effet sur la partie résiduelle et contribuera encore moins à diminuer les coefficients d'activité.

Par la suite, nous utiliserons l'équation UNIFAC originelle sans modification de la partie combinatoire.

III.3- Description des mélanges en tenant compte de la formation d'un complexe du TBP avec le diluant

III.3.1- Introduction

Afin d'améliorer la description des mélanges TBP/diluant dans lesquels l'interaction TBP-diluant est forte et peut conduire à la formation d'espèces nouvelles dans le mélange, la possibilité d'associer une description des mélanges en termes de coefficients d'activité et de formation de complexes a été testée.

Dans ce modèle, une distinction est faite entre contribution physique et chimique à l'enthalpie libre. Cette distinction reste arbitraire et comme nous le verrons, il n'est pas possible, sur un système binaire, d'attribuer à chaque contribution son poids réel.

Dans les mélanges TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃, l'hypothèse de formation d'un complexe TBP.diluant a été faite. La loi d'action de masse a été appliquée à cet équilibre, les coefficients d'activité des espèces qui interviennent dans la loi d'action de masse sont déterminés à l'aide d'UNIFAC.

Le choix d'un modèle pour les coefficients d'activité s'est porté sur UNIFAC plutôt que sur UNIQUAC, car la contribution de groupes permet de décrire les espèces libres et toutes les espèces complexées dans un mélange binaire à l'aide de deux groupes seulement.

Le système est décrit par les deux paramètres d'interaction et la constante thermodynamique de formation du complexe TBP.diluant.

III.3.2- Résultats de la modélisation

Les nouveaux paramètres d'interaction, paramètres UNIFAC, ajustés sur les données expérimentales de Rozen *et al.* [38] concernant les mélanges TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃, dans le cas où l'on considère la formation d'un complexe 1/1 TBP-diluant, sont présentés dans le Tableau 3- 17 :

a _{ij}	j		a _{ij}	j	
	CCl ₄	TBP		HCCl ₃	TBP
i			i		
CCl ₄	0	92,0	HCCl ₃	0	-150
TBP	-58,5	0	TBP	151	0

Tableau 3- 17 : Paramètres d'interaction UNIFAC ajustés sur les données expérimentales de Rozen *et al.* [38] (TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃) en prenant en compte la formation de complexes TBP-diluant (1/1)

Les valeurs des constantes thermodynamiques de formation des complexes TBP.diluant associées sont les suivantes : $K_{TBP.CCl_4} = 0,44$ $K_{TBP.HCCl_3} = 8,9$

Les coefficients d'activité des constituants, ou coefficients d'activité apparents, expérimentaux [38] et calculés à l'aide de Chem-UNIFAC sont présentés sur la Figure 3- 19 pour le mélange TBP/CCl₄ et sur la Figure 3- 21 pour le mélange TBP/HCCl₃. Les

diagrammes de répartition des espèces sont quant à eux présentés sur la Figure 3- 20 et sur la Figure 3- 22, respectivement.

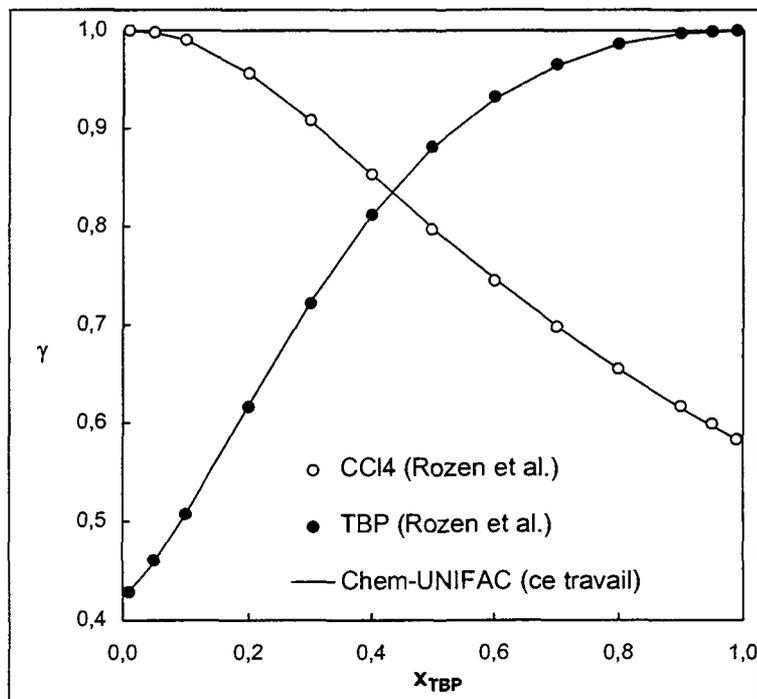


Figure 3- 19 : Coefficients d'activité apparents, expérimentaux [38] et calculés à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les mélanges TBP/ CCl_4 à 25°C

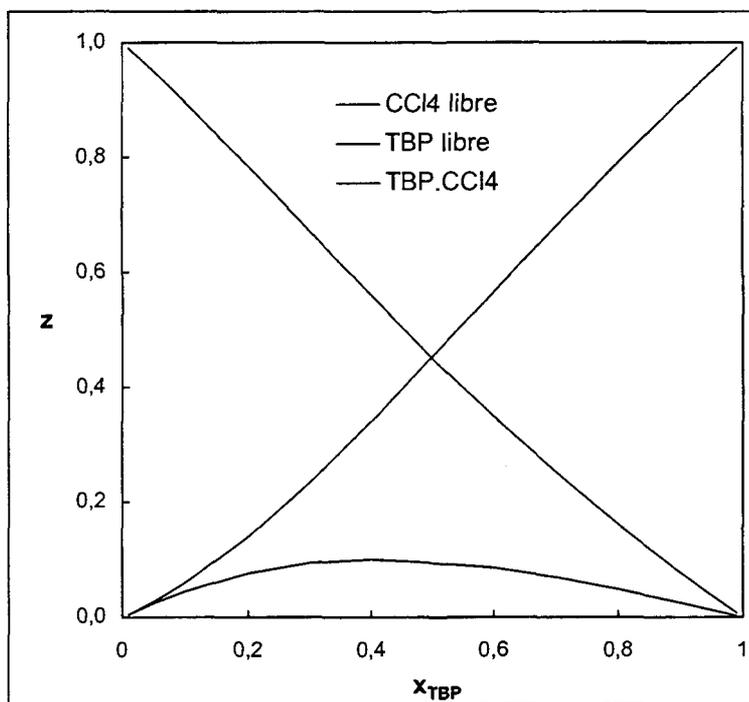


Figure 3- 20 : Diagramme de répartition des espèces dans les mélanges TBP/ CCl_4

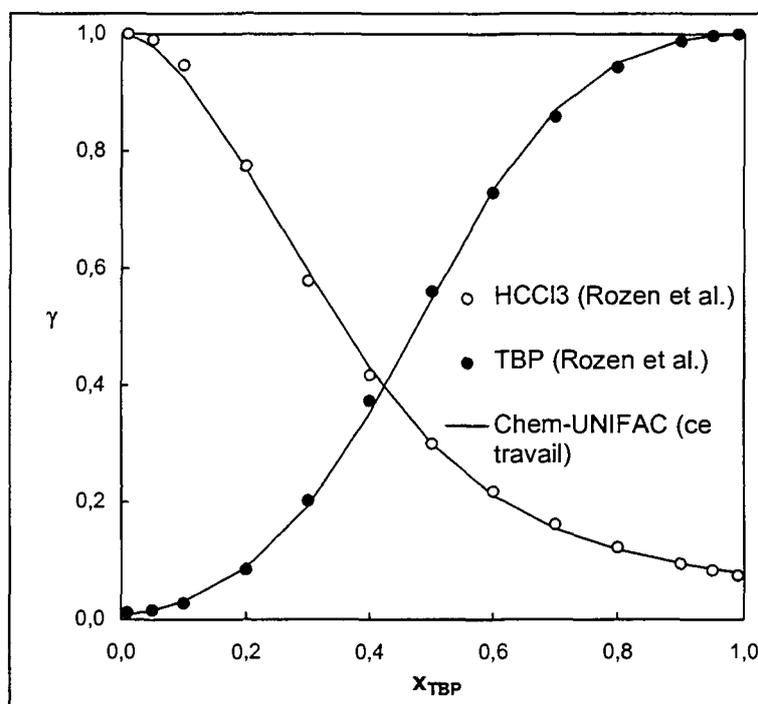


Figure 3- 21 : Coefficients d'activité apparents, expérimentaux [38] et calculés à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les mélanges TBP/HCCl₃ à 25°C

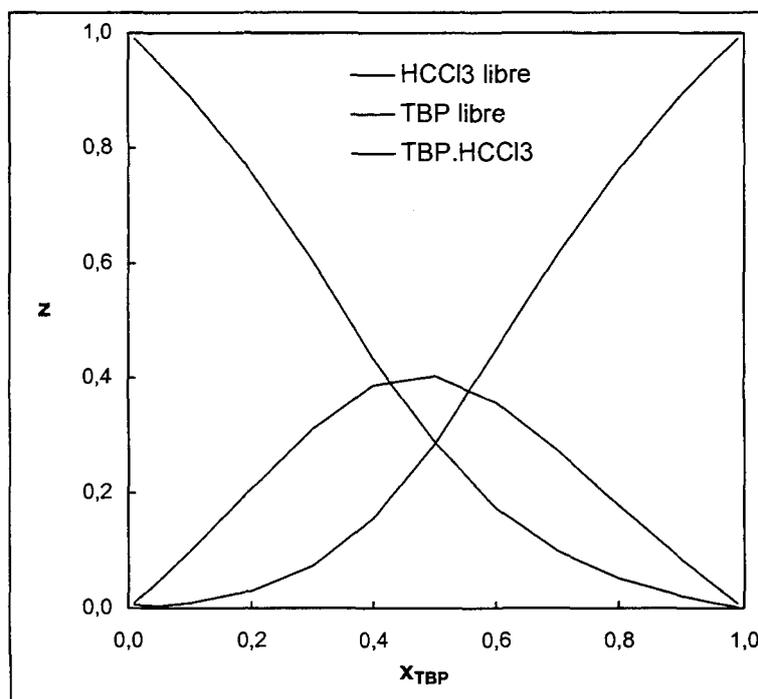


Figure 3- 22 : Diagramme de répartition des espèces dans les mélanges TBP/HCCl₃

Il existe plusieurs jeux de paramètres ($a_{\text{dil},\text{TBP}}$, $a_{\text{TBP},\text{dil}}$, $K_{\text{TBP},\text{diluant}}$) qui permettent de représenter correctement les coefficients d'activité. En l'absence d'informations expérimentales fiables sur les proportions de complexes, on ne peut déterminer quel est le jeu correct de paramètres. Suivant que les interactions TBP-diluant sont prises en compte dans la constante d'équilibre ou dans les paramètres d'interaction, *i. e.*, que l'on suppose que ces interactions ont

une nature davantage chimique ou davantage physique, on obtient une constante d'équilibre et des paramètres d'interaction plus ou moins grands.

Le Tableau 3- 18 présente les écarts quadratiques moyens et les écarts moyens obtenus pour les mélanges TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃.

	E _{quad}		
	/γ _{diluant}	/γ _{TBP}	/ γ _{diluant} et γ _{TBP}
TBP/CCl ₄	0,17 (0,62)	0,21 (1,64)	0,18 (1,16)
	0,18 * (0,62)	0,19 * (0,19)	0,19 * (0,14)
TBP/HCCl ₃	3,42 (2,05)	8,98 (16,39)	6,80 (11,68)
	2,29 * (1,98)	5,04 * (6,56)	3,91 * (4,85)
	E _{moy}		
TBP/CCl ₄	-0,01 (-0,29)	0,00 (-0,37)	-0,01 (-0,33)
	-0,01 * (-0,37)	-0,02 * (-0,75)	-0,02 * (-0,56)
TBP/HCCl ₃	1,42 (-0,95)	-0,56 (-4,66)	0,43 (-2,81)
	0,75 * (-1,25)	1,66 * (-0,56)	1,21 * (-0,88)

Tableau 3- 18 : Ecarts quadratiques moyens et écarts moyens entre les coefficients d'activité expérimentaux de Rozen *et al.* [38] dans les mélanges TBP/CCl₄ et TBP/HCCl₃ et ceux calculés à l'aide de Chem-UNIFAC ce travail)

Entre parenthèses, sont rappelés les écarts qui avaient été obtenus avec UNIQUAC

** E_{quad} et E_{moy} calculés sans tenir compte des points x_{TBP}=0,99 pour γ_{diluant} et x_{TBP}=0,01 pour γ_{TBP}*

C'est pour les solutions diluées que les écarts sur les coefficients d'activité sont les plus grands. L'amélioration apporté par le modèle Chem-UNIFAC est particulièrement sensible dans les domaines des solutions diluées et notamment pour le TBP.

III.3.3- Variation des termes résiduels et combinatoires des coefficients d'activité avec la prise en compte de complexes

Lorsque la formation d'un complexe TBP.diluant est explicitement prise en compte, l'interaction TBP-diluant qui était entièrement prise en compte par les paramètres d'interaction UNIQUAC, l'est maintenant pour une partie par la constante thermodynamique et pour l'autre par les nouveaux paramètres d'interaction UNIFAC. Aussi, les coefficients d'activité résiduels qui représentent la part d'écart à l'idéalité due aux interactions ont tendance à augmenter.

Une forte interaction se traduisait avec UNIQUAC par des coefficients d'activité petits, inférieurs à 1. Si la part des interactions prise en compte par les paramètres d'interaction diminue, les coefficients d'activité résiduels ont tendance à se rapprocher de un, voire à devenir supérieur à 1 comme dans les mélanges TBP/alcane.

Concernant la partie combinatoire des coefficients d'activité, étant donné que l'on considère désormais le mélange de trois types de molécules de taille et de forme différentes, l'entropie aura tendance à augmenter et donc les coefficients d'activité combinatoires à diminuer.

Le Tableau 3- 19 et le Tableau 3- 20 présentent les variations des coefficients d'activité combinatoire et résiduel entre UNIQUAC et Chem-UNIFAC.

	γ^R	γ^C	γ
	UNIQUAC		
TBP	0,894 à 1,000	0,539 à 0,997	0,482 à 0,997
CCl ₄	1,009 à 0,925	0,983 à 0,667	0,992 à 0,617
	Chem-UNIFAC		
TBP libre	1,815 à 1,000	0,402 à 1,000	0,730 à 1,000
CCl ₄ libre	1,000 à 1,113	1,000 à 0,639	1,000 à 0,711
TBP.CCl ₄	1,653 à 1 à 1,013	0,201 à 0,956	0,331 à 0,968

Tableau 3- 19 : Variation des termes résiduel et combinatoire des coefficients d'activité pour les mélanges TBP/CCl₄ pour des fractions molaires de TBP variant de 0,01 à 0,99

	γ^R	γ^C	γ
	UNIQUAC		
TBP	0,062 à 0,991	0,441 à 0,997	0,027 à 0,988
HCCl ₃	0,936 à 0,155	0,975 à 0,599	0,913 à 0,093
	Chem-UNIFAC		
TBP libre	0,407 à 1,000	0,286 à 1,000	0,116 à 1,000
HCCl ₃ libre	1,000 à 0,704	0,999 à 0,568	0,999 à 0,399
TBP.HCCl ₃	0,526 à 1 à 0,910	0,138 à 0,970	0,073 à 0,951 à 0,882

Tableau 3- 20 : Variation des termes résiduel et combinatoire des coefficients d'activité pour les mélanges TBP/HCCl₃ pour des fractions molaires de TBP variant de 0,01 à 0,99

III.3.4- Apport des équilibres de complexation dans la description des mélanges TBP/diluant

Nous avons utilisé les valeurs des constantes thermodynamiques ajustés par Rozen *et al.* [38, 70, 73] comme valeurs initiales et nous avons ensuite ajusté cette valeur et les valeurs des paramètres d'interaction. Cependant, pour chaque mélange TBP/diluants, plusieurs jeux de valeurs (K_{TAB} , a_{AB} , a_{BA}) permettent de représenter de façon correcte les coefficients d'activité dans les mélanges binaires TBP/diluant. Rozen *et al.* affirment que l'utilisation du modèle Chem-UNIFAC permet de savoir s'il existe ou non des composés chimiques qui se forment en solution et, si c'est le cas, de déterminer les valeurs de leur constante thermodynamique de formation. Or, en ajustant le jeu de paramètres (K_{TAB} , a_{AB} , a_{BA}), on constate que même avec une constante thermodynamique égale à zéro, des résultats corrects sont obtenus pour les coefficients d'activité. Ne possédant des données de coefficients d'activité que sur un système binaire, et sans l'apport d'autres données qui pourraient renseigner sur la proportion de complexes, il apparaît difficile de trancher entre plusieurs jeux de paramètres.

Le modèle Chem-UNIFAC permet d'améliorer la représentation des coefficients d'activité, en particulier dans le cas des solutions diluées. Il est en outre plus proche de la réalité puisque l'existence de complexes TBP.diluant a été prouvée, notamment par des mesures RMN.

III.4- Conclusions

Nous avons examiné les possibilités du modèle UNIQUAC à la prédiction des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires TBP/diluant pour des diluants différents, alcane, tétrachlorure de carbone et chloroforme. Les résultats que nous avons obtenus, laissent penser que ce modèle permet au travers de paramètres morphologiques et de deux paramètres d'interaction, de représenter le comportement de ces mélanges quelles que soient la nature et la force des interactions TBP-diluant. En outre, les paramètres que nous avons ajustés permettent de représenter à la fois les coefficients d'activité et les enthalpies de mélange. Dans le cas des mélanges TBP/chloroforme où les interactions sont fortes, la prévision de l'enthalpie de mélange est cependant moins bonne. La prévision de la variation des coefficients d'activité avec la température est relativement bonne dans un domaine de température de 20°C à 60°C. Cette prévision pourrait être améliorée en introduisant une dépendance des paramètres avec la température. Toutefois, cette amélioration n'est utile que lorsque l'on envisage de simuler des opérations de distillation. Concernant nos opérations d'extraction liquide-liquide, où la température se situe entre 20°C et 60°C, l'apport de ce type de modification est faible en regard du nombre de paramètres d'interaction supplémentaires et du nombre de données expérimentales nécessaires pour les ajuster.

Nous avons ensuite testé, avec le modèle UNIFAC, l'application du concept de contribution de groupes vis-à-vis d'une part, des effets d'allongement des chaînes alkyle, d'autre part des effets de ramification :

- les paramètres d'interaction ajustés pour les mélanges TBP/hexane, ne permettent pas de représenter le comportement de tous mélanges phosphate de trialkyle (TBP, TPP, TEP)/alcane linéaires (n-hexane au n-hexadécane), comme l'a montré notre étude expérimentale sur les zones de miscibilité. La validité de la contribution de groupe est donc limitée. Elle permet cependant, avec les mêmes paramètres d'interaction de représenter de façon satisfaisante le comportement des mélanges TBP/hexane, TBP/heptane, TBP/octane et TBP/décane.

- si le modèle UNIFAC permet de représenter de façon limitée les variations du comportement des mélanges en fonction de la longueur de chaîne de l'alcane, en revanche il ne permet pas du tout de représenter les variations avec la ramification de l'alcane. La partie combinatoire et la partie résiduelle des coefficients d'activité des mélanges TBP/alcane varient de façon opposée pour l'octane et l'isooctane. Les modifications empiriques de la partie combinatoire que nous avons testées n'apportent pas d'amélioration. La description des molécules avec un paramètre de volume et un paramètre de surface n'est pas suffisante pour représenter la taille et la forme de la molécule. En particulier, des molécules comme le TBP qui ont une taille importante et des ramifications sont mal décrites. Seules des modifications du modèle lui-même pourraient permettre d'apporter une amélioration.

Nous avons appliqué le modèle Chem-UNIFAC aux mélanges TBP/diluant. Les résultats que nous avons obtenus, confirment le bien fondé du principe qui consiste à tenir compte de façon explicite de la formation de complexes et de représenter les interactions physiques par l'équation UNIFAC.

CHAPITRE 4 : Elaboration d'un modèle d'extraction d'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible

I- Introduction

Dans le Chapitre 3, le comportement des mélanges binaires TBP/diluant a été étudié ainsi que la capacité des modèles UNIQUAC, UNIFAC et Chem-UNIFAC à représenter ces systèmes. On s'intéresse maintenant aux mélanges organiques ternaires TBP/diluant/H₂O dans les systèmes biphasiques TBP/diluant/H₂O/sel non extractible. Le mélange ternaire TBP/diluant/H₂O est étudié dans tout le domaine de miscibilité, ce qui est rendu possible par la variation de la proportion TBP/diluant et l'ajout d'un sel non extractible dans la phase aqueuse.

Afin de constituer une base de données étendue vis-à-vis de la nature du diluant et de la composition des mélanges ternaires, nous avons réalisé une étude expérimentale afin de compléter les données recueillies dans la littérature. En effet, peu d'auteurs utilisent un sel non extractible pour fixer l'activité d'eau et donc la teneur en eau de la phase organique. Les seules études réalisées en faisant varier l'activité d'eau concernent le TBP pur et le TBP dilué dans le dodécane. Les études réalisées avec d'autres diluants (CCl₄, HCCl₃) ont été faites avec de l'eau pure [76, 103, 104].

Cette base de données a été utilisée pour poursuivre l'évaluation des modèles UNIQUAC/UNIFAC à la description thermodynamique de mélanges organiques ternaires au sein de systèmes d'extraction. Les aspects complémentaires qui peuvent être testés concernent la possibilité de décrire les mélanges ternaires avec des paramètres d'interaction binaires uniquement. Ces paramètres binaires peuvent être ajustés à l'aide des données concernant les mélanges ternaires ou en utilisant les paramètres d'interaction ajustés préalablement sur des systèmes binaires. Cette seconde possibilité permet de tester le caractère prédictif de ces modèles. Elle permet aussi de tester la possibilité d'utiliser des paramètres ajustés sur des équilibres liquide - vapeur pour décrire des équilibres liquide - liquide.

Dans le cas des mélanges binaires TBP/diluant, nous avons vu que l'utilisation de Chem-UNIFAC, *i. e.* la prise en compte de la formation d'espèces nouvelles en solution pour décrire les interactions fortes, permettait d'améliorer la détermination des coefficients d'activité, bien qu'UNIQUAC conduisait déjà à un calcul correct de ces coefficients d'activité. Nous verrons ici s'il en est de même dans les mélanges ternaires où coexistent plusieurs interactions fortes.

II- Données expérimentales

II.1- Introduction

Les données disponibles dans la littérature concernent :

- la solubilité de l'eau dans le TBP pur en fonction de l'activité d'eau [105],
- des systèmes TBP/dodécane/H₂O/sel non extractible [11, 12] pour des pourcentages volumiques de TBP égaux à 10, 30 et 50%.

Ces données constituent une base complète vis-à-vis de la composition des mélanges ternaires TBP/dodécane/H₂O.

Les données concernant d'autres diluants et notamment ceux dont on a étudié le mélange avec le TBP sont très partielles et ne concernent que des équilibres avec de l'eau pure [26, 106, 107].

Remarque : les données disponibles dans la littérature ne sont pas toujours facilement exploitables pour construire un modèle UNIQUAC. En effet, les concentrations qui interviennent dans UNIQUAC sont exprimées dans l'échelle rationnelle (fractions molaires). La plupart des données de la littérature font intervenir des pourcentages volumiques de TBP et des concentrations d'eau en phase organique dans l'échelle des molarités. Si la masse volumique de la phase organique n'est pas fournie, la conversion des données en fractions molaires ne peut être réalisée de façon précise.

Nous avons été amenés à compléter la base de données de la littérature en faisant varier :

- la nature du diluant,
- la proportion TBP/diluant,
- l'activité d'eau.

II.2- Etude expérimentale de l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible

II.2.1- Introduction

Deux séries d'expériences ont été menées. La première était destinée à comparer trois alcanes de longueurs de chaîne et de degré de ramification différents (dodécane, octane et *isooctane*), la deuxième à comparer trois diluants présentant des interactions de nature et de force différentes avec le TBP (hexane, CCl₄ et HCCl₃).

II.2.2- Les phases aqueuses

L'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible a été étudiée pour différentes activités d'eau. Le chlorure de lithium a permis de fixer l'activité d'eau de la phase aqueuse. Ce sel, très soluble dans l'eau, permet d'atteindre des activités d'eau très basses. A la limite de solubilité du chlorure de lithium dans l'eau (20 mol/kgH₂O à 25°C), l'activité d'eau est égale à 0,11.

Un fichier de données binaires eau/chlorure de lithium [108] a été constitué, permettant de corréler la concentration de chlorure de lithium avec sa molalité, l'activité d'eau et la masse volumique de la solution.

La concentration de LiCl correspondant à l'activité d'eau recherchée est déterminée par interpolation sur ces données. La solution de chlorure de lithium est alors préparée par pesée dans une fiole jaugée. Sa masse volumique est mesurée à 25°C, ce qui permet de déterminer l'activité d'eau exacte de la solution préparée. Des solutions aqueuses d'activités d'eau connues précisément, autour des valeurs de 1 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,4 et 0,2, ont été préparées.

II.2.3- Les mélanges organiques

Pour comparer les différents diluants, des mélanges TBP/diluant de fractions molaires identiques ont été préparés. Les pourcentages molaires de TBP égaux à : 8,5%, 20,4%, 45,5% ont été choisis. Ces pourcentages molaires, identiques pour tous les diluants, correspondent à des pourcentages volumiques de 10, 30 et 50 dans le cas du dodécane, déjà étudiés par Mokili [12].

Remarque : pour la première série d'expériences concernant les alcanes, les pourcentages de TBP étudiés ont été 8,5% molaire, 30% volumique et 45,5% molaire. Les masses molaires et les masses volumiques de ces trois alcanes étant différentes, un pourcentage volumique de TBP de 30 correspond à un pourcentage molaire de 26,4 s'il est mélangé avec du dodécane, de 20,6 avec de l'*isooctane* et de 20,4 avec de l'*octane*.

Avant la préparation des mélanges, le TBP subit le traitement chimique suivant destiné à éliminer les acides et les cations métalliques qu'il peut contenir. Il est lavé par une solution de carbonate de sodium (Na₂CO₃) 5 % massique, puis par de l'eau, puis par une solution légèrement acidifiée (HNO₃ 0,05M). Plusieurs lavages à l'eau sont ensuite effectués jusqu'à ce que l'eau de lavage reste neutre.

La teneur en eau du TBP lavé est ensuite déterminée à l'aide de la méthode de Karl-Fischer coulométrique (Annexe C.5), ainsi que sa masse volumique (Annexe C.4). Ces mesures permettent de déterminer les masses de TBP lavé et d'alcane à peser pour préparer les mélanges organiques avec les proportions TBP/alcane désirées (Annexe C.6).

II.2.4- Mise à l'équilibre des phases organique et aqueuse

Des volumes identiques (10 à 15 mL) de phase aqueuse et de phase organique sont mis en contact dans des tubes pouvant aller dans une centrifugeuse. Les tubes sont fortement agités pendant plusieurs minutes. L'ensemble des phases est ensuite centrifugé pendant 15 minutes à 3000 tr/min. (centrifugeuse C400 Jouan).

Les mises à l'équilibre ont été réalisées à température ambiante. La température du laboratoire a été de 25 ± 2°C. La centrifugeuse n'est pas thermostatée et l'on constate une augmentation de la température lors de la centrifugation. Cependant, la séparation des phases se fait rapidement, et l'on peut supposer qu'il n'y a rapidement plus d'échange entre les phases. Ainsi, l'équilibre après centrifugation est celui établi à 25°C.

Une augmentation de température a pour effet de diminuer la quantité d'eau extraite par le TBP [76, 109, 110]. Roddy [110] présente la variation de la molalité d'eau dans le TBP non dilué entre 0 et 60°C. Autour de 25°C, une augmentation de la température de 1°C conduit à une diminution de la molalité d'eau de 0,4%. En se basant sur ces données on peut estimer que l'incertitude de 2°C sur la température conduit à une incertitude de 0,8% sur les concentrations d'eau que nous avons mesurées.

II.2.5- Caractérisation des phases à l'équilibre

II.2.5.1- Phase aqueuse

Les phases organiques initiales sont saturées d'eau car préparées à partir de TBP lui-même saturé d'eau après le traitement chimique. L'activité d'eau est donc susceptible de varier lors de la mise à l'équilibre suite à une dés-extraction de l'eau présente dans le TBP. La masse

volumique de la phase aqueuse est donc de nouveau mesurée afin de déterminer l'activité d'eau à l'équilibre. La masse volumique varie peu lors du premier contact, il est donc inutile de faire plusieurs contacts avec des phases aqueuses renouvelées.

II.2.5.2- Phase organique

La teneur en eau des phases organiques à l'équilibre est mesurée par la méthode de Karl-Fischer coulométrique. La seringue utilisée pour l'échantillon a un volume maximal de 50 µL. L'indication volumétrique de la seringue a été contrôlée par pesée de différents volumes d'eau prélevés à l'aide de cette seringue. La seringue est rincée deux fois avec la phase organique dont la teneur en eau doit être déterminée, avant d'effectuer la mesure. Pour chaque phase organique, trois mesures sont réalisées. Une mesure supplémentaire est effectuée si l'une des trois mesures s'écarte de plus de deux à trois % des autres.

Des mesures de masse volumique des phases organiques à l'équilibre sont également effectuées afin de convertir les mesures de molarités d'eau en fractions molaires (Annexe C.7).

II.2.6- Comportement des systèmes d'extraction pour les fortes concentrations de LiCl

II.2.6.1- Observations et commentaires

Des solutions aqueuses de chlorure de lithium ont été utilisées pour fixer l'activité d'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl. Le chlorure de lithium est très soluble dans l'eau et permet donc d'atteindre des activités d'eau très basses. Ce sel, que l'on avait supposé non extractible, a été utilisé par Mokili [12] pour étudier l'extraction de l'eau par des mélanges TBP/dodécane.

En effectuant les mesures, nous avons constaté que lorsque des activités d'eau très basses sont atteintes, en augmentant la concentration en chlorure de lithium de la phase aqueuse, la teneur en eau de la phase organique diminue dans un premier temps, conformément à ce que l'on attend. Ensuite, au lieu de tendre vers zéro, elle augmente doucement puis de façon brusque. L'activité d'eau à laquelle se produit ce phénomène dépend de la nature du diluant et de la proportion de TBP. Il apparaît d'autant plus tôt, *i. e.* à des concentrations de chlorure de lithium d'autant plus faibles (ou des activités d'eau d'autant plus grandes) que la teneur en eau de la phase organique est grande (pourcentage de TBP élevé et alcane plutôt que chloroforme).

Lorsque ce phénomène apparaît, la teneur en eau augmente au lieu de tendre vers zéro et devient très importante, supérieure même à la teneur en eau pour une phase organique en équilibre avec de l'eau pure. Ce phénomène est accompagné d'une brusque augmentation de la viscosité de la phase organique. Cet effet sur la viscosité est surtout observé dans le cas du TBP non dilué.

Pour expliquer ces phénomènes, on suppose que le chlorure de lithium s'extrait, avec un coefficient de distribution qui augmente lorsque la concentration de chlorure de lithium augmente, et entraîne des molécules d'eau lors de son extraction. Toutefois, l'importance du phénomène et l'augmentation de la viscosité suggèrent que lorsque la concentration de chlorure de lithium est très élevée, il y a formation de micelles dans la phase organique avec solubilisation d'eau à l'intérieur des micelles.

II.2.6.2- Expériences complémentaires

Pour vérifier l'extraction du chlorure de lithium par le TBP, les deux expériences suivantes ont été réalisées.

Tout d'abord, une phase organique (TBP 8,5% molaire/dodécane) a été contactée avec une solution aqueuse de chlorure de lithium très concentrée, correspondant à une activité d'eau de 0,25. Les deux phases ont été séparées. La phase organique a ensuite été contactée avec une solution aqueuse de nitrate d'argent (0,3 M). Le blanchiment de la phase aqueuse, dû à la précipitation de chlorure d'argent, atteste de l'extraction de chlorure de lithium.

Ensuite, une phase organique TBP 45% molaire/hexane a été contactée avec une solution aqueuse de chlorure de lithium très concentrée, correspondant à une activité d'eau de 0,203, ce qui correspond à une concentration de LiCl égale à 11,33 M. Les deux phases ont ensuite été séparées.

- La masse volumique de la phase aqueuse à l'équilibre a été mesurée. Par interpolation sur les données binaires on a déterminé l'activité d'eau correspondante soit 0,253 et la concentration de chlorure de lithium soit 10,41 M.
- La phase organique a ensuite été contactée avec de l'eau pure (activité d'eau égale à 1). Les deux phases ont été séparées et la masse volumique de la phase aqueuse a été mesurée. Par interpolation sur les données binaires on a déterminé l'activité d'eau soit 0,978 et la concentration en chlorure de lithium soit 0,6 M.

Les extractions ont été réalisées à peu près volume à volume. On constate que la différence de concentration de LiCl de la première phase aqueuse avant et après équilibre (0,9 M) est du même ordre de grandeur que la concentration de LiCl de la deuxième phase aqueuse. Cette expérience semi-quantitative confirme l'extraction de chlorure de lithium aux fortes concentrations.

II.2.6.3- Bibliographie

Nous avons recherché dans la littérature des données concernant l'extraction de chlorure de lithium par le TBP.

Osseo-Asare [111] et Naganawa *et al.* [112] confirment l'extraction de chlorure de lithium par le TBP. Celle-ci est faible mais sensible aux fortes concentrations de chlorure de lithium en phase aqueuse ; celui-ci entraîne avec lui de l'eau. Lorsque la concentration en chlorure de lithium de la phase aqueuse varie entre 0,508 et 12,8 M, le coefficient de distribution du chlorure de lithium passe de 0,002 à 0,156. Osseo-Asare suppose qu'il s'agit d'une extraction par paires d'ions avec formation d'espèce $(\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TBP})_2^+\text{Cl}^-)_n$.

Ils font également l'hypothèse de formation de micelles, suggérée par l'augmentation de la viscosité de la phase organique. Ceci permet d'expliquer la brusque augmentation de la teneur en eau de la phase organique (les agrégats $(\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TBP})_2^+\text{Cl}^-)_n$ peuvent solubiliser de l'eau à l'intérieur de micelles).

II.2.6.4- Conclusion

L'utilisation de chlorure de lithium permet de fixer l'activité d'eau du système jusqu'à des valeurs très basses de l'ordre de 0,1. Cependant, l'étude expérimentale montre qu'il n'est pas totalement non extractible et qu'à fortes concentrations, il conduit probablement à la formation de micelles qui solubilisent des quantités d'eau importantes. Osseo-Asare annonce

un coefficient de distribution de Li⁺ égal à 0,156 pour une concentration aqueuse en LiCl de 12,8 M et pour du TBP pur. Si l'on ramène ces valeurs aux conditions expérimentales de notre expérience (LiCl 10,41 M et TBP 45,5% molaire) de façon élémentaire par une règle de trois sur la concentration et le pourcentage de TBP, on aboutit à un coefficient de distribution de 0,058. L'expérience que nous avons menée conduit à un coefficient de distribution d'environ 0,06 ce qui est conforme aux valeurs annoncées par Osseo-Asare.

Le constat a été fait de l'extraction de chlorure de lithium à fortes concentration, toutefois, il n'est pas possible de trouver un sel qui permettent d'obtenir à des activités d'eau aussi basses et qui ne soit pas extractible. Par la suite, pour construire un modèle d'extraction d'eau par des mélanges TBP/diluant, les points expérimentaux pour lesquels l'extraction de chlorure de lithium peut être négligée ont été conservés. Les points retenus sont ceux pour lesquels l'isotherme d'extraction d'eau tend vers zéro.

Pour les alcanes les points expérimentaux retenus correspondent à :

- une activité d'eau supérieure ou égale à 0,4 pour des pourcentages molaires de TBP de 8,5 et 20,4,
- une activité d'eau supérieure ou égale à 0,6 pour un pourcentage molaire de TBP de 45,5.

Pour le tétrachlorure de carbone les points expérimentaux retenus correspondent à :

- une activité d'eau supérieure ou égale à 0,2 pour un pourcentage de TBP de 8,5,
- une activité d'eau supérieure ou égale à 0,4 pour des pourcentages de TBP de 20,4 et 45,5.

Pour le chloroforme les points expérimentaux retenus correspondent à :

- une activité d'eau supérieure ou égale à 0,2 pour des pourcentages de TBP de 8,5 et 20,4,
- une activité d'eau supérieure ou égale à 0,4 pour un pourcentage de TBP de 45,5.

Pour réaliser des expériences sans problème d'extraction de l'électrolyte qui fixe l'activité d'eau, les expériences devraient être réalisées sans que les phases liquides aqueuses et organiques soient contactées. En effet, l'atteinte de l'équilibre peut se faire par l'intermédiaire de la phase vapeur au-dessus des phases liquides. Cette méthode n'est pas applicable aux électrolytes volatils à moins de placer les deux phases liquides dans deux compartiments séparés par un filtre qui ne laisse passer que les molécules d'eau. L'inconvénient de ce protocole est d'allonger le temps de la manipulation. L'équilibre entre les deux phases liquides, lorsqu'elles sont contactées, est atteint au bout de quelques minutes. Si l'on passe par la phase vapeur, plusieurs heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre.

Les données expérimentales concernant l'extraction de l'eau par le TBP pur, de Roddy [105], couvrent un domaine d'activité d'eau très large. Divers électrolytes ont été utilisés pour acquérir ces données, dont le chlorure de lithium et l'acide sulfurique pour les activités d'eau très basses. Ces données ont été acquises sans contacter les phases liquides ce qui permet d'atteindre des activités d'eau très basses.

II.3- Résultats expérimentaux

II.3.1- Isothermes d'extraction d'eau dans les systèmes TBP/alcanes/H₂O/LiCl

Les isothermes expérimentales d'extraction d'eau dans les systèmes TBP/alcanes/H₂O/LiCl que nous avons déterminées sont présentées pour les quatre alcanes suivants : hexane, octane, dodécane et *isooctane* pour des titres en TBP de 8,5% molaire

(Figure 4- 1), 30% volumique (Figure 4- 2), 45,5% molaire (Figure 4- 3) et 100% (Figure 4- 4).

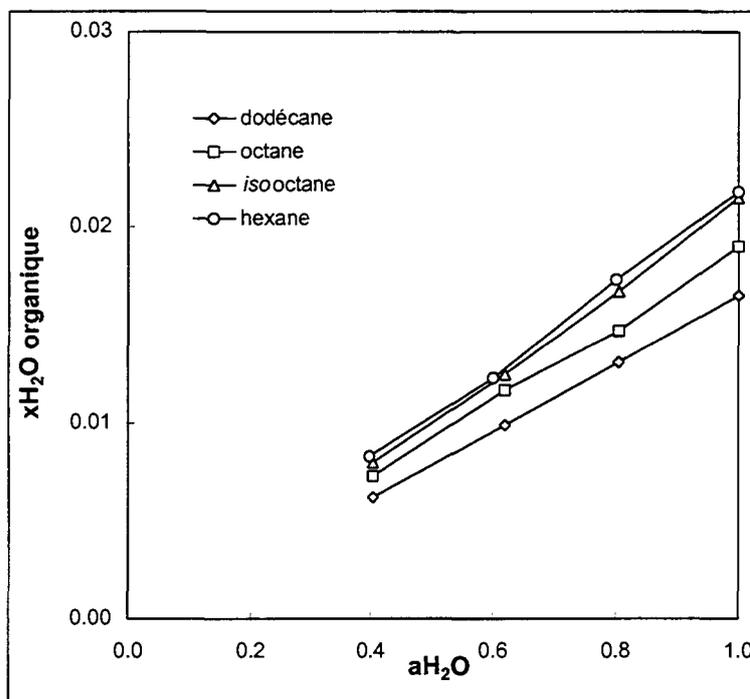


Figure 4- 1 : Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl (%TBP molaire 8,5) à 25°C

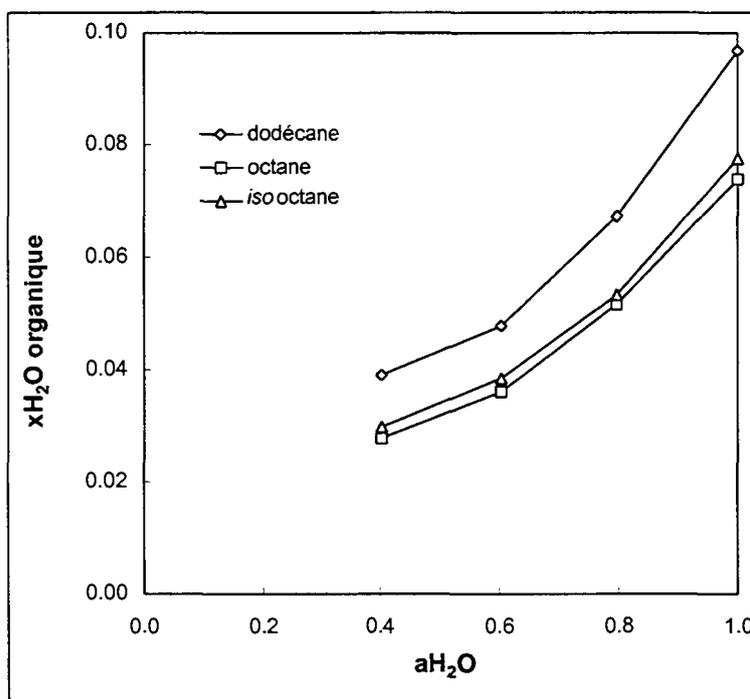


Figure 4- 2 : Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl (%TBP volumique 30) à 25°C

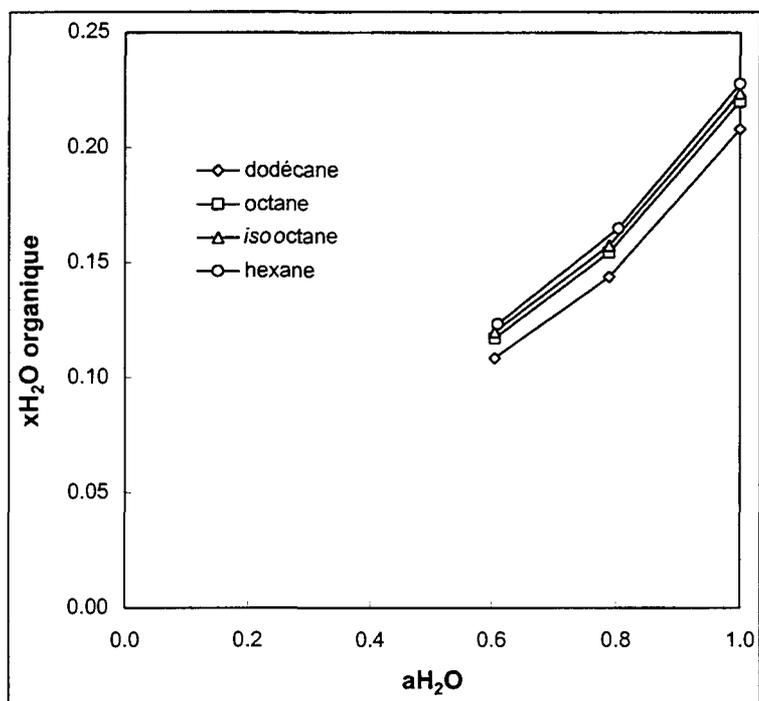


Figure 4- 3 : Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl (%TBP molaire 45,5) à 25°C

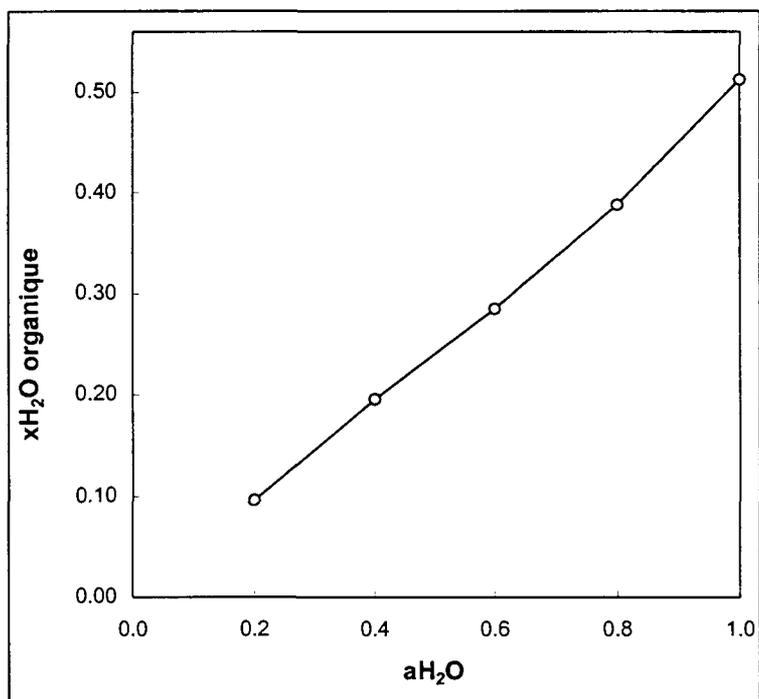


Figure 4- 4 : Données expérimentales de Roddy *et al.* [105] concernant la solubilité de l'eau dans le TBP à 25°C

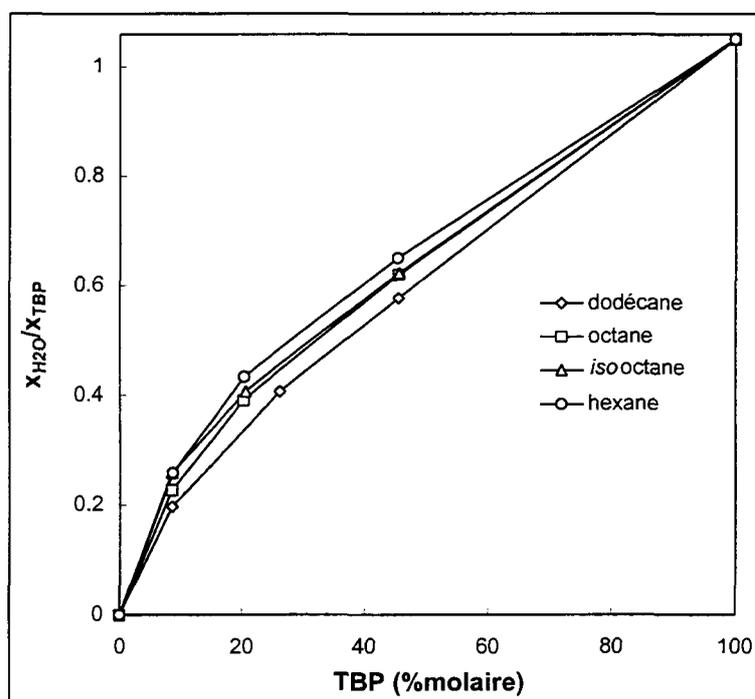


Figure 4- 5 : Nombre de moles d'eau par mole de TBP en phase organique pour les systèmes TBP/alcane/H₂O

Pour les quatre alcanes, le nombre de moles d'eau extraites par mole de TBP augmente avec le pourcentage de TBP (Figure 4- 5).

L'influence de la nature de l'alcane sur la teneur en eau de la phase organique avec l'alcane est faible. Elle est plus facilement observable à faible pourcentage de TBP. La quantité d'eau extraite par les mélanges TBP/diluant augmente selon la séquence hexane>iso-octane>octane>dodécane.

Ainsi, plus la chaîne de l'alcane est courte et ramifiée, plus la teneur en eau de la phase organique est importante à pourcentage molaire identique.

Dans les mélanges TBP 30% volumique, l'eau extraite par le mélange TBP/dodécane est à peu près égale à celle extraite par le mélange TBP/Octane suite à l'action de deux effets opposés, celui de l'augmentation du pourcentage molaire de TBP et celui de l'augmentation du nombre de carbone de l'alcane.

II.3.2- Isothermes d'extraction d'eau dans d'autres systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl

Dans ce paragraphe, le cas de l'hexane est à nouveau présenté à titre de comparaison.

Les isothermes expérimentales d'extraction d'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl sont présentées pour les trois diluants suivants : hexane, tétrachlorure de carbone et chloroforme et pour des pourcentages molaires de TBP égaux à 8,5 (Figure 4- 6), 20,4 (Figure 4- 7) et 45,5 (Figure 4- 8).

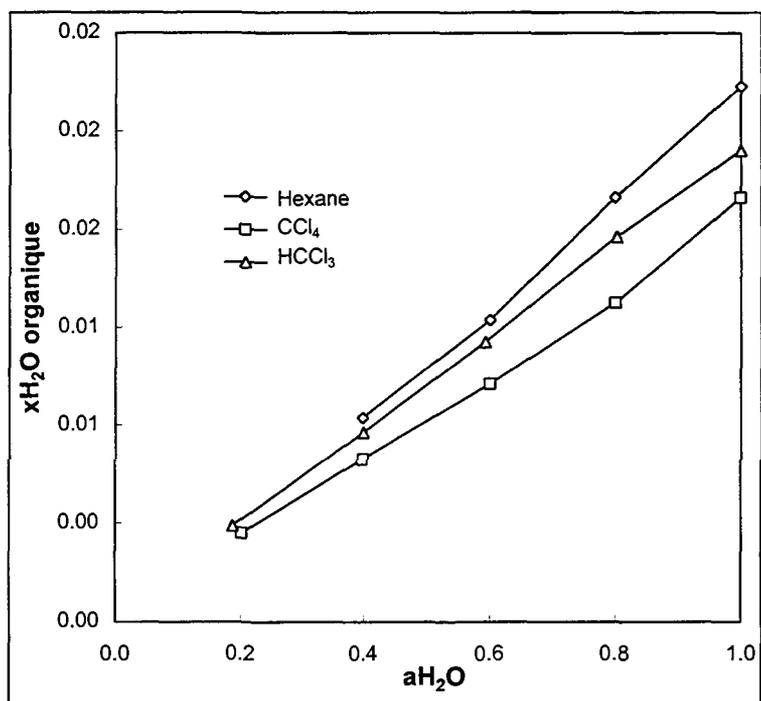


Figure 4- 6 : Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl (%TBP molaire 8,5) à 25°C

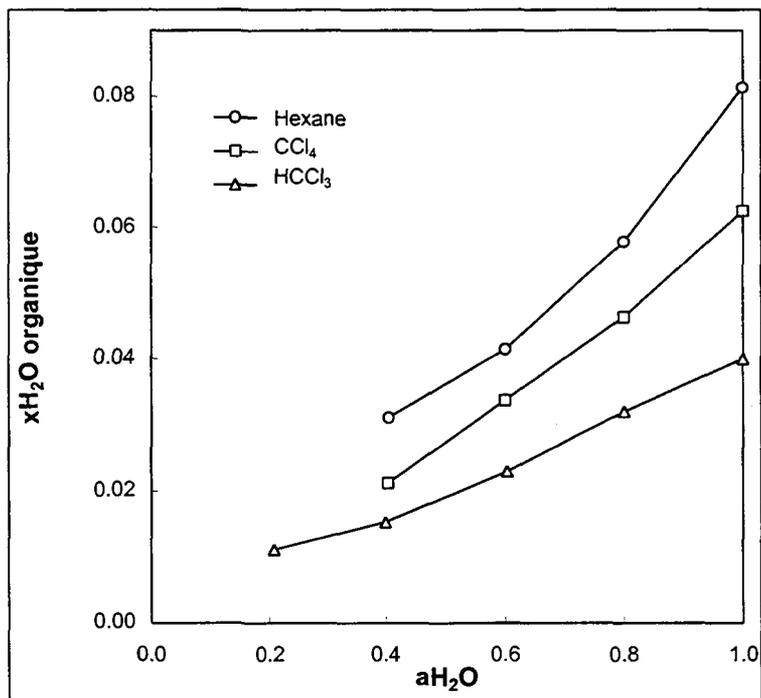


Figure 4- 7 : Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau pour les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl (%TBP molaire 20,4) à 25°C

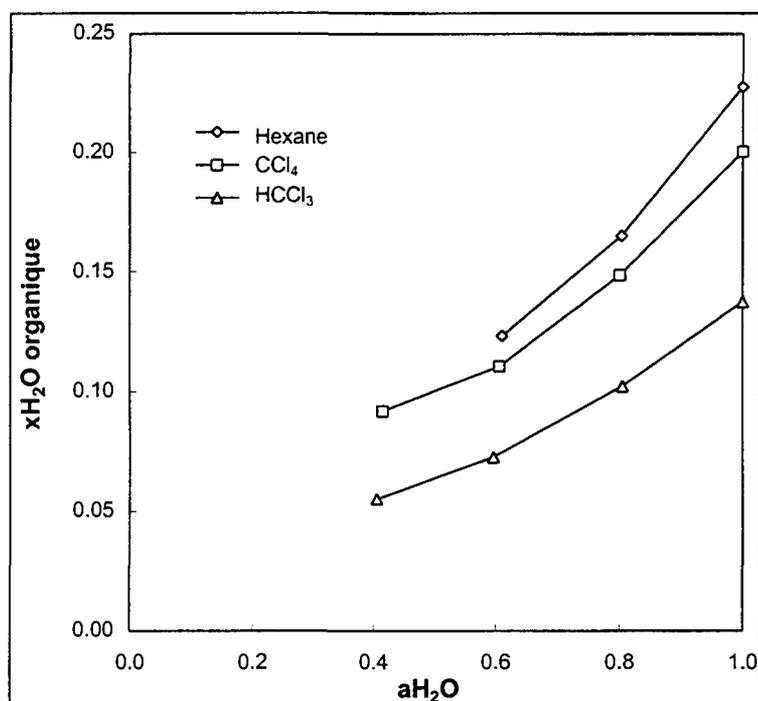


Figure 4- 8 : Isothermes d'extraction expérimentales de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl (%TBP molaire 45,5) à 25°C

On observe que les classements en fonction du pouvoir d'extraction d'eau des mélanges TBP/diluant dépendent du titre en TBP.

- à %TBP molaire 8,5 : TBP/Hexane > TBP/HCCl₃ > TBP/CCl₄,
- à %TBP molaire 20,4 et 45,5 : TBP/Hexane > TBP/CCl₄ > TBP/HCCl₃,

On sait par ailleurs que parmi les trois diluants c'est le chloroforme qui présente la meilleure affinité avec le TBP d'une part et avec l'eau d'autre part. A l'inverse, c'est l'hexane qui présente le moins d'affinité à la fois avec le TBP et avec l'eau. Le tétrachlorure de carbone se situant entre l'hexane et le chloroforme.

Or, d'après les résultats expérimentaux d'extraction d'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl, il s'avère que le mélange ternaire TBP/HCCl₃/H₂O est le moins favorisé bien que composé des espèces qui forment les mélanges binaires les plus favorisés.

On peut en déduire que le raisonnement en termes d'interactions physiques ne suffit pas à expliquer le comportement de ces systèmes. Il semble que dans le cas du tétrachlorure de carbone et du chloroforme, il y a compétition entre le diluant et l'eau auprès du TBP. Pour expliquer le comportement de ces systèmes, il faut supposer la formation de complexes d'une part entre le TBP et l'eau, d'autre part entre le TBP et le chloroforme. Ainsi, dans le cas du mélange TBP/chloroforme, par exemple, le TBP en partie complexé avec le chloroforme est moins disponible pour extraire de l'eau que dans le cas du mélange TBP/Hexane. A très faible pourcentage de TBP (8,5% molaire), le fait que l'affinité de l'eau avec le chloroforme soit supérieure à celle avec le tétrachlorure de carbone, certainement grâce aux liaisons hydrogène H₂O-HCCl₃, modifie le classement des mélanges TBP/diluant vis-à-vis de l'extraction d'eau.

Ces observations sont semblables à celles de Bach [113, 114], qui a étudié l'extraction de l'eau par des mélanges TBP/diluant (dodécane, xylène, orthodichlorobenzène). Pour des

concentrations moyennes ou élevées en TBP, l'ordre d'extraction est le suivant : dodécane > xylène > *orthodichlorobenzène*. Pour une concentration initiale donnée en TBP, la quantité d'eau extraite est d'autant plus importante que le diluant est moins polaire. Cette ordre est modifié pour des solutions très diluées de TBP (*orthodichlorobenzène* > xylène > dodécane), la polarité de la phase organique est alors proche de celle du diluant. L'eau, qui est un composé polaire, se solubilisera d'autant mieux que la polarité du milieu sera importante.

Cela laisse d'ores et déjà supposer que le modèle UNIQUAC seul, utilisé avec les paramètres binaires ajustés sur les mélanges TBP/H₂O, TBP/diluant et diluant/H₂O ne permettra pas de représenter correctement les systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible.

II.3- Conclusion

La base expérimentale qui a été constituée, a permis d'étudier le comportement des systèmes d'extraction d'eau par des mélanges TBP/diluant en fonction :

- de la proportion TBP/diluant,
- de l'activité d'eau,
- du diluant (effet de la nature et de la force des interactions du diluant avec le TBP et effet de la longueur de chaîne et de la ramification pour les alcanes),

Nous avons ainsi pu observer que :

- la concentration d'eau extraite diminue quand l'activité d'eau diminue,
- la nombre de mole d'eau extraite par mole de TBP augmente quand la proportion de TBP par rapport au diluant augmente,
- lorsque le diluant est un alcane, la concentration d'eau extraite est d'autant plus grande que la chaîne de l'alcane est courte et ramifiée,
- lorsque l'interaction TBP-diluant est forte, la quantité d'eau extraite est faible, c'est le cas pour le chloroforme et dans une moindre mesure pour le tétrachlorure de carbone.

III- Modélisation

III.1- Introduction

La description de la phase organique dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl est réalisée à l'aide des modèles UNIQUAC, UNIFAC et Chem-UNIFAC.

La phase organique que l'on cherche à modéliser est un mélange ternaire TBP/diluant/H₂O. Elle est décrite à l'aide de six paramètres d'interaction binaires. Ces paramètres peuvent soit être ajustés simultanément de façon à représenter les données de partage de l'eau, soit être issus d'ajustement sur des mélanges binaires (TBP/diluant, TBP/H₂O et H₂O/diluant). Dans ce dernier cas, il n'y a pas de nouveaux paramètres à ajuster et l'on effectue un calcul prévisionnel pour déterminer la teneur en eau de la phase organique. Il existe un protocole d'ajustement intermédiaire où deux ou quatre des paramètres peuvent avoir déjà été ajustés. Ces protocoles ne permettent pas tous de garantir une signification aux paramètres d'interaction.

Tout d'abord, les modèles UNIQUAC/UNIFAC ont été utilisés pour décrire les phases organiques dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl, l'eau en phase organique étant considérée comme entièrement sous forme solubilisée.

Par la suite, l'utilisation du modèle Chem-UNIFAC s'est révélé nécessaire pour décrire les phases organiques des systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl dans lesquelles l'interaction TBP/diluant était forte.

III.2- L'eau en phase organique

La forme sous laquelle se trouve l'eau en phase organique n'est pas parfaitement connue. Les molécules d'eau sont petites et l'eau est un liquide caractérisé par l'importance des liaisons hydrogène en son sein. Les molécules de TBP sont grosses et caractérisées par un moment dipolaire élevé. Il y a deux manières d'envisager l'extraction de l'eau par le TBP. On peut traiter l'attraction mutuelle du TBP et de l'eau en termes de complexes et de constantes de formation ou par une théorie des solutions conventionnelle [76].

Les auteurs qui privilégient les interactions ordonnées entre le TBP et l'eau donnant lieu à la formation d'hydrates stœchiométriques, justifient ce choix par l'apparition dans les spectres infrarouges de nouvelles bandes qu'ils expliquent par la formation de composés nouveaux. Des modifications des déplacements en RMN peuvent également indiquer la présence de complexes. Pour les systèmes contenant uniquement du TBP, de l'eau et éventuellement un diluant, la formation d'un composé TBP.H₂O a d'abord été proposée. Plus récemment, certains auteurs ont proposé l'existence de plusieurs complexes, [106, 115]. Les espèces en phase organique seraient alors : TBP, TBP.H₂O, (TBP)₂.(H₂O)₂, (TBP)₄.(H₂O)₄, TBP.(H₂O)₂, (TBP)₂.H₂O. La proportion de ces espèces varie notamment avec la dilution du TBP et le type de diluant.

A l'opposé, Rozen *et al.* [103] remarquent que la pression partielle d'eau, au-dessus de sa solution dans le TBP, est plus grande que celle déterminée par la loi de Raoult. Ainsi ce système présente une déviation positive à l'idéalité. Il en déduit que les réactions chimiques dans le système TBP/H₂O ne sont pas le facteur déterminant. En effet, la formation de composés nouveaux conduit à une non-idéalité négative.

La proposition d'un processus pour l'extraction de l'eau est difficile. Il n'existe pas de méthode physique permettant de caractériser les complexes sans ambiguïté. Des modèles basés sur l'une ou l'autre des hypothèses conduisent à des résultats qui ne permettent pas de conclure sur le mécanisme mis en jeu.

Dans le cas des modèles UNIQUAC et UNIFAC, l'eau a été considérée en phase organique entièrement sous forme solubilisée. L'utilisation du modèle Chem-UNIFAC a ensuite permis de considérer l'eau en partie sous forme solubilisée et l'autre sous forme de complexe avec le TBP.

III.3- Modélisation avec UNIQUAC et UNIFAC

III.3.1- Extraction de l'eau dans les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl

III.3.1.1- Introduction

Les coefficients d'activité dans le mélange ternaire TBP/alcane/H₂O, déterminés à l'aide d'UNIQUAC ou d'UNIFAC sont fonction de six paramètres d'interaction (Tableau 4- 1).

	H ₂ O	"CH ₂ " ou alcane	(CH ₂ O) ₃ PO ou TBP
H ₂ O	0	(3)	(2)
"CH ₂ " ou alcane	(3)	0	(1)
(CH ₂ O) ₃ PO ou TBP	(2)	(1)	0

Tableau 4- 1: Paramètres d'interaction UNIQUAC/UNIFAC pour les mélanges ternaires TBP/alcane/H₂O

Lors de l'ajustement des paramètres, sont connus :

- la proportion TBP/alcane,
- la concentration d'eau dans la phase organique à l'équilibre,
- l'activité d'eau du système,
- certains paramètres d'interaction. En effet, sur les six paramètres d'interaction, certains peuvent avoir été ajustés lors d'étapes précédentes ou être issus des tables UNIFAC. Par exemple, les paramètres $a_{CH_2,TBP}$ et a_{TBP,CH_2} peuvent avoir été ajustés sur les données expérimentales concernant les mélanges TBP/alcane.

Lors de la prévision de l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/alcane/H₂O/sel non extractible, sont connus :

- la proportion TBP/alcane,
- l'activité d'eau du système,
- les six paramètres d'interaction.

Que ce soit dans l'étape d'ajustement ou dans celle de prévision, l'optimisation des paramètres d'interaction ou le calcul de la teneur en eau de la phase organique est basé sur l'égalité du potentiel chimique de l'eau dans la phase aqueuse et dans la phase organique. Ayant choisi la même référence (constituant pur) pour l'eau dans les deux phases, l'égalité des potentiels chimiques est équivalente à l'égalité des activités.

L'activité d'eau dans les phases aqueuses binaires (eau/sel) est, soit mesurée, soit déduite à partir de la concentration du sel ou de la masse volumique de la solution.

L'activité d'eau dans la phase organique est égale au produit de la fraction molaire d'eau et du coefficient d'activité de l'eau. Celui-ci est déterminé à l'aide d'UNIQUAC ou d'UNIFAC.

$$\overline{x_{H_2O}} \overline{\gamma_{UNIFAC}}(a_{nm}, x_i) = a_{H_2O} \quad (4.III-1)$$

$$\overline{x_{H_2O}} \overline{\gamma_{UNIQUAC}}(a_{ji}, x_i) = a_{H_2O} \quad (4.III-2)$$

III.3.1.2- Modèle UNIQUAC

L'ajustement simultané des six paramètres d'interaction permet, certes, d'aboutir à une représentation correcte des isothermes de partage de l'eau, mais les paramètres d'interaction perdent leur signification physique. Cette méthode ne garantit pas une bonne représentation des systèmes binaires.

L'ajustement des six paramètres d'interaction en deux ou trois étapes (selon que l'on possède ou non des données expérimentales sur les mélanges TBP/alcane) est plus à même de conserver une signification physique aux paramètres.

Dans le cas où l'on possède des données sur les mélanges TBP/alcane, le protocole d'ajustement est le suivant :

- 1^{ère} étape : ajustement des paramètres d'interaction entre l'alcane et le TBP en se basant sur les données concernant les mélanges TBP/alcane,
- 2^{ème} étape : ajustement des paramètres d'interaction entre le TBP et l'eau en se basant sur les données concernant le système TBP/H₂O/sel non extractible,
- 3^{ème} étape : ajustement des paramètres d'interaction entre le l'eau et l'alcane en se basant sur les données du système TBP/alcane/H₂O/sel non extractible.

La première et la deuxième étape sont indépendantes. La première correspond à l'étude présentée dans le Chapitre 3. La troisième étape est réalisée en utilisant les paramètres d'interaction ajustés lors des deux premières étapes. La seconde étape, indépendante du diluant, est présentée ci-après.

Les paramètres d'interaction entre l'eau et le TBP, qui résultent de l'ajustement sur les données d'extraction d'eau pour le système TBP/H₂O/sel non extractible, sont présentés dans le Tableau 4- 2. L'isotherme d'extraction d'eau dans ce système est présentée sur la Figure 4-9.

	H ₂ O	TBP
H ₂ O	0	46,3
TBP	238,2	0

Tableau 4- 2 : Paramètres d'interaction UNIQUAC (TBP/H₂O)

	H ₂ O	TBP
r	0,92	10,475
q	1,40	9,000

Tableau 4- 3 : Paramètres de volume, r, et de surface, q (TBP/H₂O)

Les deux paramètres d'interaction sont positifs ce qui signifie que l'interaction TBP-H₂O est à la fois moins forte que l'interaction TBP-TBP et que l'interaction H₂O-H₂O. A priori, on aurait pu penser que l'interaction TBP-H₂O de type liaison hydrogène aurait été plus forte que l'interaction dipôle-dipôle TBP-TBP. Il faut cependant noter que les paramètres d'interaction UNIQUAC traduisent des interactions globales entre les molécules. Si l'interaction PO-H₂O est plus forte que l'interaction PO-PO, en revanche, du fait de l'augmentation d'interaction due aux chaînes alkyle du TBP, l'interaction TBP-TBP est plus forte que l'interaction TBP-H₂O. De façon évidente, l'interaction H₂O-H₂O est plus forte que l'interaction TBP-H₂O.

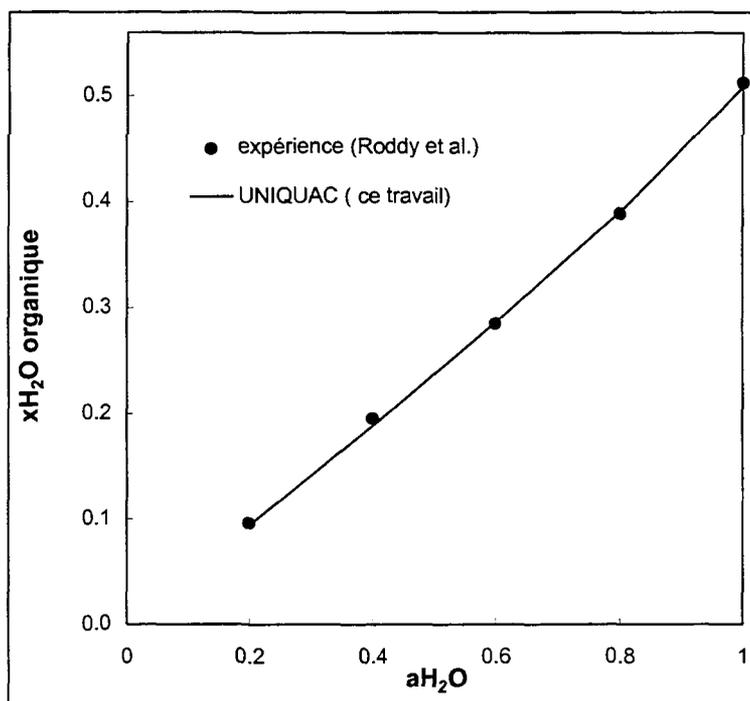


Figure 4- 9 : Solubilités de l'eau dans le TBP, expérimentale (Roddy *et al.* [105]) et calculée à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) en fonction de l'activité d'eau à 25°C

Remarque : les deux paramètres d'interaction entre le TBP et l'eau sont positifs, la partie résiduelle de l'enthalpie libre contribue à augmenter l'enthalpie libre globale. Ces paramètres traduisent le fait que le TBP et l'eau ne sont pas entièrement miscibles. C'est pour l'eau que le mélange est le moins favorisé, l'eau est ainsi assez soluble dans le TBP tandis que le TBP est très peu soluble dans l'eau.

Les étapes 1 et 2 ayant été réalisées, de façons indépendantes, on utilise maintenant les paramètres ajustés dans ces étapes lors de l'ajustement des deux paramètres d'interaction entre l'alcane et l'eau.

Les paramètres d'interaction UNIQUAC concernant les systèmes TBP/Alcane/H₂O/LiCl sont présentés dans le Tableau 4- 4, les paramètres de surface et de volume dans le Tableau 4- 5.

	H ₂ O	Hexane	TBP
H ₂ O	0	161,2	46,3
Hexane	1545,4	0	59,3
TBP	238,2	6,1	0
	H ₂ O	Octane	TBP
H ₂ O	0	152,1	46,3
Octane	1385,25	0	30,6
TBP	238,2	28,6	0
	H ₂ O	Isooctane	TBP
H ₂ O	0	124,4	46,3
Isooctane	1414,8	0	-98,3
TBP	238,2	171,0	0
	H ₂ O	Dodécane	TBP
H ₂ O	0	89,6	46,3
Dodécane	1922	0	40
TBP	238,2	30	0

Tableau 4- 4 : Paramètres d'interaction UNIQUAC (TBP/alcane/H₂O)

	H ₂ O	Hexane	Octane	Isooctane	Dodécane	TBP
r	0,92	4,500	5,849	5,846	8,546	10,475
q	1,40	3,856	4,936	5,008	7,096	9,000

Tableau 4- 5 : Paramètres de volume, r, et de surface, q (TBP/alcane/H₂O)

Les isothermes d'extraction d'eau sont présentées sur la Figure 4- 10 dans le cas de l'hexane et sur la Figure 4- 11 dans le cas l'octane.

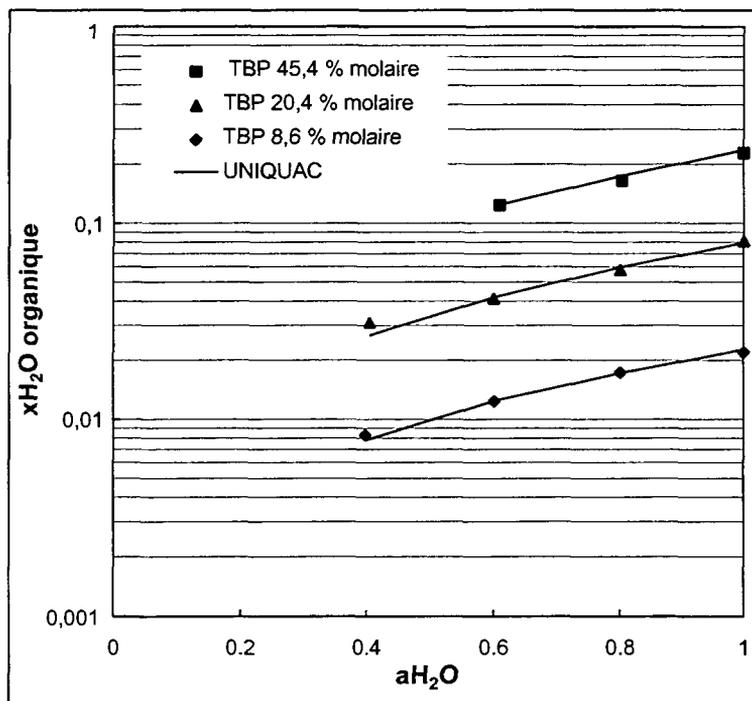


Figure 4- 10 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Hexane/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,6 ; 20,4 et 45,4) à 25°C

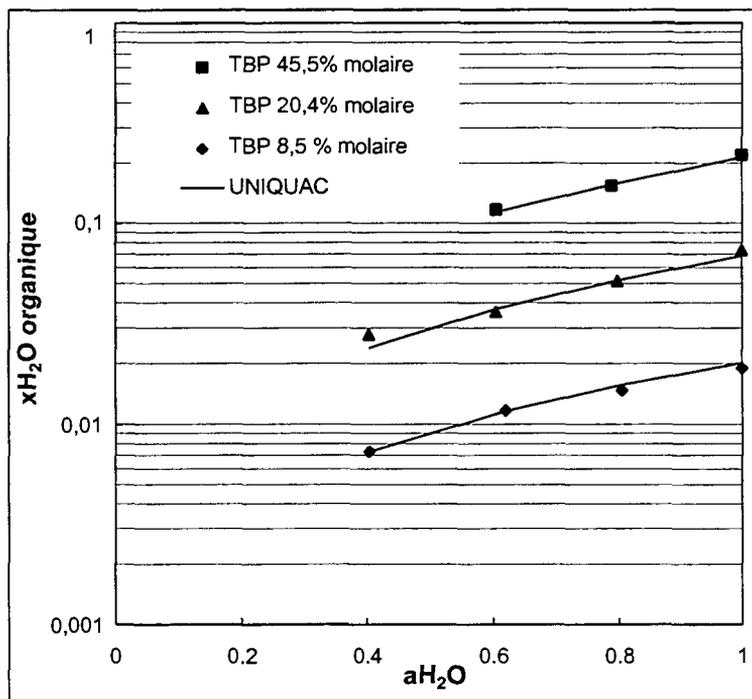


Figure 4- 11 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Octane/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,5) à 25°C

Concernant l'*isooctane*, nous avons vu dans le Chapitre 3 que la correction du paramètre de surface de l'*isooctane* n'apportait pas d'amélioration vis-à-vis de la distinction entre l'octane et l'*isooctane*. C'est pourquoi, dans ce chapitre, les calculs ont été réalisés avec le paramètre non corrigé de l'*isooctane*.

Le protocole d'ajustement suivi est le même que celui utilisé pour l'hexane et l'octane, *i. e.* : étapes 1 et 2 réalisées de façon indépendantes, puis utilisation des paramètres issus de ces deux étapes pour ajuster les deux paramètres d'interaction entre l'*isooctane* et l'eau (cf Tableau 4- 4).

Les isothermes d'extraction d'eau pour le système TBP/*Isooctane*/H₂O/LiCl sont présentées sur la Figure 4- 12.

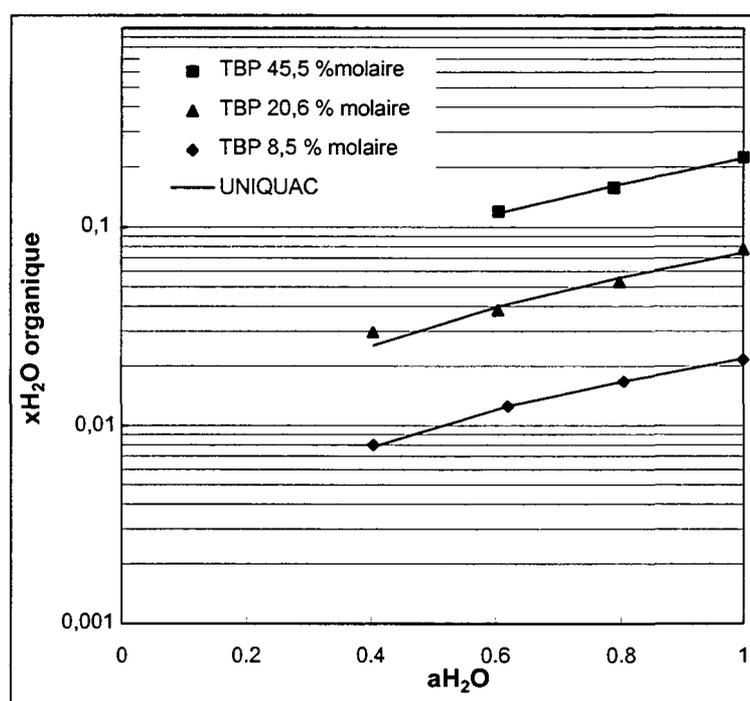


Figure 4- 12 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/*Issooctane*/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,6 et 45,5) à 25°C

Concernant le dodécane, nous ne possédons pas de données expérimentales sur les mélanges de cet alcane avec le TBP. A priori, il faudrait réunir en une seule étape, les étapes 1 et 3, protocole que l'on a évité de suivre dans le cas de l'hexane et de l'octane. Quatre paramètres sont alors ajustés simultanément, les paramètres entre l'alcane et le TBP et les paramètres entre l'eau et l'alcane. Un essai a été réalisé en suivant ce protocole sur les systèmes TBP/Hexane/H₂O/LiCl et TBP/Octane/H₂O/LiCl. On parvient à représenter correctement les isothermes d'extraction d'eau mais les paramètres ainsi ajustés ne permettent pas de représenter correctement les mélanges TBP/alcane.

C'est pourquoi dans le cas du dodécane, sans pouvoir ajuster précisément les paramètres entre le TBP/dodécane, nous avons cherché à les évaluer de façon approximative. Nous nous sommes basés pour cela sur les variations des coefficients d'activité dans les mélanges TBP/n-alcane de l'hexane à l'heptane, à l'octane et au décane.

Nous avons retenu les paramètres d'interaction entre le dodécane et le TBP qui permettent de reproduire l'augmentation des coefficients d'activité du TBP et de l'alcane avec la longueur de la chaîne de l'alcane en respectant la progression entre deux alcanes voisins (Figure 4- 13). Cela conduit aux paramètres suivant : $a_{\text{dodécane,TBP}} = 40$ et $a_{\text{TBP,dodécane}} = 30$.

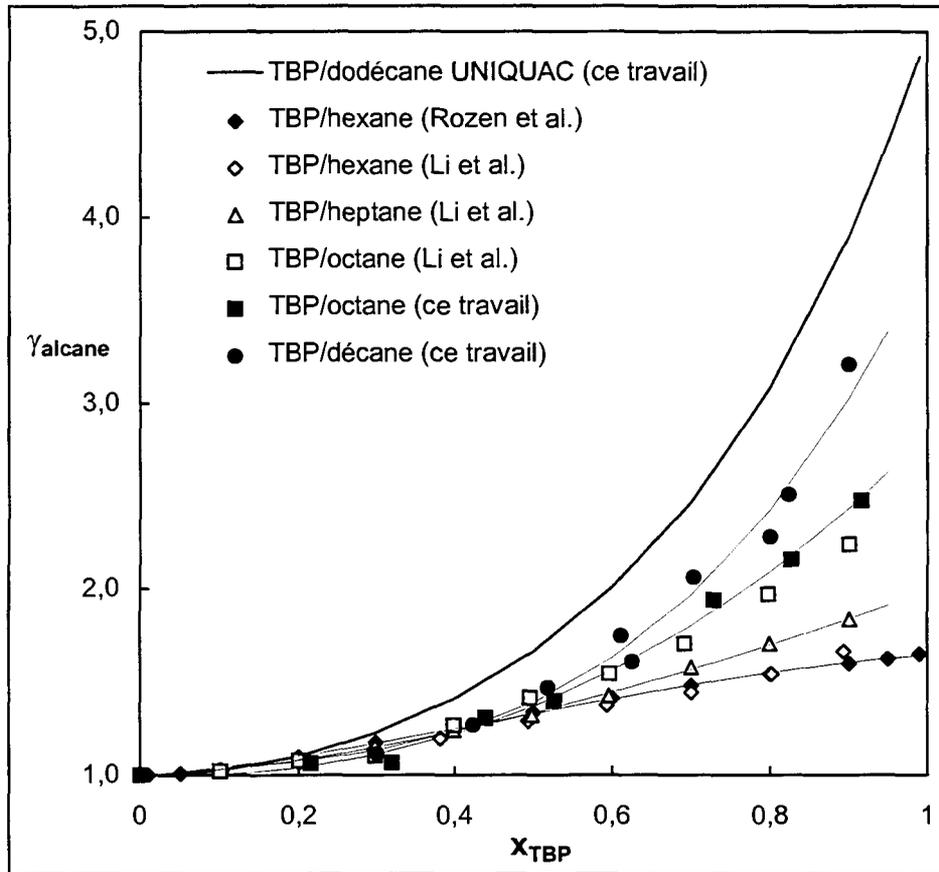


Figure 4- 13 : Coefficients d'activité de l'alcane dans les mélanges TBP/alcane à 25°C - Valeurs expérimentales pour l'hexane, l'heptane, l'octane et le décane, valeurs calculées avec UNIQUAC pour le dodécane

L'étape 1 ayant été réalisée, comme pour l'hexane et l'octane nous sommes passés à l'étape 3. Les paramètres d'interaction sont présentés dans le Tableau 4- 4 Les isothermes de partage de l'eau sur la Figure 4- 14.

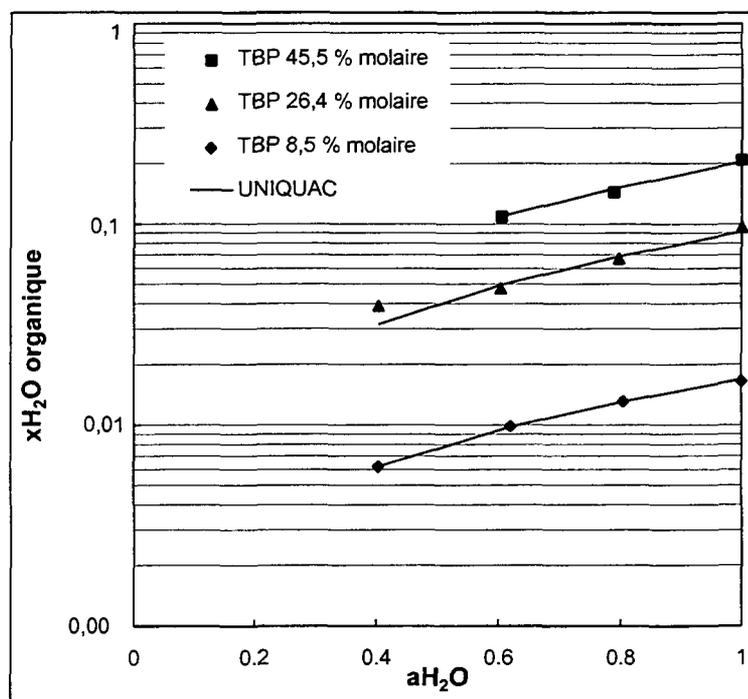


Figure 4- 14 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Dodécane/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 26,4 et 45,5) à 25°C

Pour tous les alcanes, un jeu unique de paramètres d'interaction permet de représenter l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/alcanes/H₂O/LiCl, quelle que soit la proportion TBP/alcanes. Seuls deux de ces six paramètres ont été ajustés sur ces systèmes.

Les valeurs des paramètres d'interaction des alcanes avec l'eau traduisent leur absence d'affinité mutuelle. Le mélange alcanes/eau est particulièrement défavorable pour l'eau. En effet, la différence d'énergie d'interaction entre une molécule d'alcanes et une molécule d'eau d'une part, et entre deux molécules d'eau d'autre part, est particulièrement grande ($u_{\text{alcanes,H}_2\text{O}} - u_{\text{H}_2\text{O,H}_2\text{O}} > 1000$).

Les valeurs des paramètres d'interaction permettant de déterminer les coefficients d'activité dans les systèmes ternaires TBP/alcanes/H₂O sont toutes positives. Ceci traduit le fait que les trois composants de ces systèmes ne sont que partiellement miscibles. Les mélanges stables de ces trois composants sont réalisés grâce à l'augmentation d'entropie, ces mélanges étant tous défavorisés du point de vue enthalpique.

III.3.1.3- Modèle UNIFAC

III.3.1.3.1- Introduction

Pour appliquer la contribution de groupes dans les systèmes TBP/alcanes/H₂O/sel non extractible, le même découpage en groupes du TBP et des alcanes que celui présenté dans le Chapitre 3 est appliqué. La molécule d'eau constitue un groupe.

On choisit soit de considérer la molécule de TBP comme un groupe et de n'appliquer la contribution de groupes qu'aux alcanes, soit de la considérer comme formée de groupes

(CH₂O)₃PO et "CH₂". Par la suite, nous désignerons par "UNIFAC groupe TBP" et "UNIFAC groupe phosphate", les modèles correspondant à ces choix.

Le même protocole d'ajustement que celui présenté pour UNIQUAC est utilisé. Néanmoins deux différences sont à noter :

- dans le cas du modèle UNIQUAC, les paramètres d'interactions entre les alcanes étudiés et l'eau n'étaient pas connus. Ici, les paramètres d'interaction entre le groupe principal "CH₂" et l'eau sont disponibles dans les tables UNIFAC. Cela signifie que la troisième étape est a priori déjà réalisée.
- dans le cas d'UNIQUAC, les deux premières étapes, ajustement des paramètres d'interaction entre le TBP et un alcane d'une part, et ajustement des paramètres d'interaction entre le TBP et l'eau d'autre part, étaient indépendantes. Dans le cas du modèle "UNIFAC groupe phosphate", la deuxième étape qui consiste à ajuster les paramètres entre le groupe (CH₂O)₃PO et H₂O nécessite d'avoir ajusté préalablement les paramètres d'interaction entre (CH₂O)₃PO et "CH₂", *i. e.* d'avoir réalisé la première étape. La deuxième étape, dans ce cas, utilise les paramètres d'interaction entre "CH₂" et le TBP. En résumé, dans le cas d'UNIQUAC, deux paramètres d'interaction seulement étaient nécessaires pour décrire le système TBP/H₂O/sel non extractible alors que dans le cas d'"UNIFAC groupe phosphate" les six paramètres sont d'emblée nécessaires. Dans le cas d'"UNIFAC groupe TBP", la deuxième étape est identique à celle d'UNIQUAC.

III.3.1.3.2- Modèle "UNIFAC groupe phosphate" appliqué au système TBP/H₂O/sel non extractible

Nous avons vu dans le Chapitre 3 que le modèle "UNIFAC groupe phosphate" ne permettait pas de représenter correctement le comportement de tous les mélanges phosphate de trialkyle/alcane. Si, dans un premier temps, nous avons appliqué le modèle "UNIFAC groupe phosphate" au système TBP/H₂O/sel non extractible, c'est pour comparer les paramètres d'interaction entre TBP et H₂O d'une part et (CH₂O)₃PO et H₂O d'autre part.

Pour cela nous avons utilisé :

- les paramètres d'interaction entre "CH₂" et (CH₂O)₃PO ajustés sur les données de coefficients d'activité dans les mélanges TBP/Hexane (étape 1),
- les paramètres d'interaction entre "CH₂" et H₂O issus des tables UNIFAC [116, 117].

Nous avons ajusté les paramètres entre (CH₂O)₃PO et H₂O. Les paramètres de surface et de volume des groupes sont rassemblés dans le Tableau 4- 6, les paramètres d'interaction dans le Tableau 4- 7.

	H ₂ O	CH ₃	CH ₂	(CH ₂ O) ₃ PO
R	0.92	0.9011	0.6744	3.7249
Q	1.40	0.848	0.540	3.216

Tableau 4- 6 : Valeur des paramètres de volume R_k et de surface Q_k des groupes (TBP/alcane/H₂O)

	H ₂ O	CH ₂	(CH ₂ O) ₃ PO
H ₂ O	0	300	-113,3
CH ₂	1318	0	300
(CH ₂ O) ₃ PO	32,5	229	0

Tableau 4- 7 : Paramètres d'interaction "UNIFAC groupe phosphate" (TBP/alcane/H₂O)

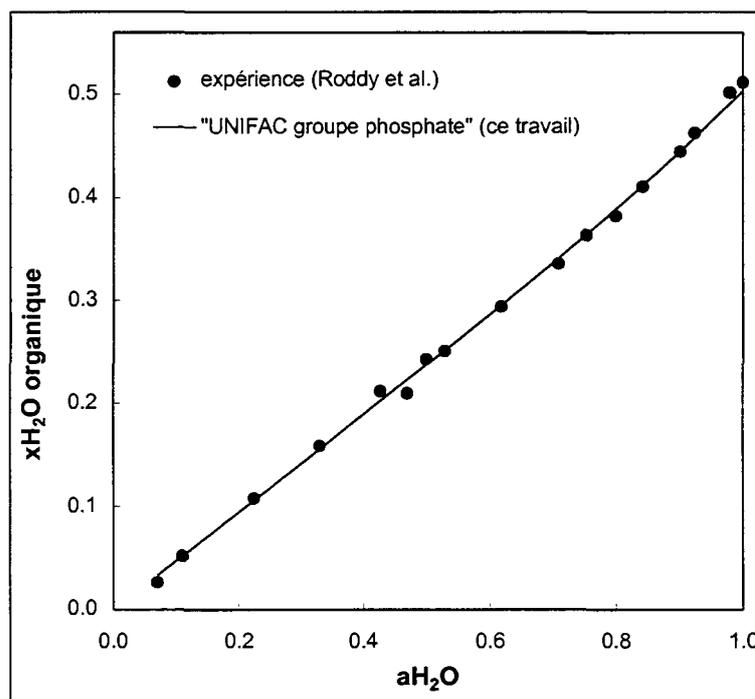


Figure 4- 15 : Solubilités de l'eau dans le TBP, expérimentale (Roddy *et al.* [105]) et calculée à l'aide d'"UNIFAC groupe phosphate" (ce travail) en fonction de l'activité d'eau à 25°C

L'application de la contribution de groupe à la molécule TBP permet de comparer les paramètres d'interaction entre le TBP et l'eau,

$$a_{\text{H}_2\text{O},\text{TBP}} = u_{\text{H}_2\text{O},\text{TBP}} - u_{\text{TBP},\text{TBP}} = 46,3$$

$$a_{\text{TBP},\text{H}_2\text{O}} = u_{\text{H}_2\text{O},\text{TBP}} - u_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2\text{O}} = 238,2$$

avec les paramètres d'interaction entre le groupe (CH₂O)₃PO et l'eau

$$a_{\text{H}_2\text{O},(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}} = u_{\text{H}_2\text{O},(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}} - u_{(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO},(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}} = -113,3$$

$$a_{(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO},\text{H}_2\text{O}} = u_{\text{H}_2\text{O},(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}} - u_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2\text{O}} = 32,5$$

Ces valeurs confirment l'hypothèse faite dans le paragraphe III.3.1.2 : le paramètre $a_{\text{H}_2\text{O},(\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}}$ est négatif ce qui signifie que l'interaction entre (CH₂O)₃PO et H₂O est plus forte que l'interaction entre (CH₂O)₃PO et (CH₂O)₃PO, alors que l'interaction entre TBP et TBP est

plus forte que l'interaction entre TBP et H₂O en raison de l'interaction entre les chaînes alkyle des molécules de TBP.

III.3.1.3.3- Modèle "UNIFAC groupe TBP"

Les paramètres présentés dans le Tableau 4- 8 ont été utilisés pour effectuer des calculs prévisionnels de l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl (hexane, octane, dodécane).

- les paramètres entre CH₂ et TBP ont été ajustés sur les données expérimentales de Rozen *et al.* [38] concernant le système TBP/Hexane,
- les paramètres entre H₂O et TBP ont été ajustés sur les données expérimentales de Roddy *et al.* [105] concernant la solubilité de l'eau dans le TBP en fonction de l'activité d'eau,
- les paramètres entre CH₂ et H₂O sont issus des tables UNIFAC [116].

	H ₂ O	CH ₂	TBP
H ₂ O	0	300	46,3
CH ₂	1318	0	55,2
TBP	238,2	9,7	0

Tableau 4- 8 : Paramètres d'interaction "UNIFAC groupe TBP" (TBP/alcane/H₂O)

Nous avons constaté que la teneur en eau des phases organiques ainsi calculée est sous-estimée.

Remarque sur les paramètres d'interaction entre le groupe CH₂ et le groupe H₂O :

- Selon le système utilisé pour ajuster les paramètres d'interaction, on peut aboutir à des valeurs différentes. Ainsi, Fredenslund [18] dans les premières tables UNIFAC publiées en 1975 donne les valeurs suivantes : $a_{\text{CH}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1452$ et $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2} = 657,7$. Skjold-Jørgensen *et al.* [116, 118] en 1979 donnent des valeurs révisées de ces paramètres en se basant sur des données correspondant à des équilibres liquide - vapeur, soit $a_{\text{CH}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1318$ et $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2} = 300$. Cette révision a été effectuée par Skjold-Jørgensen après avoir constaté que les paramètres ajustés par Fredenslund en se basant sur la solubilité mutuelle des alcanes et de l'eau ne permettaient pas de décrire les équilibres liquide - vapeur dans les systèmes contenant les groupes "CH₂" et H₂O. D'une part, il est difficile d'ajuster des paramètres d'interaction à partir des solubilités mutuelles puisque, pour chaque alcane, il n'y a que deux points expérimentaux (la concentration d'eau dans l'alcane et la concentration de l'alcane dans l'eau. Ces points expérimentaux correspondent à des solutions très diluées et il n'est pas évident de pouvoir réutiliser ces paramètres pour des solutions où la concentration de chacun des groupe sera plus importante. D'autre part, Skjold-Jørgensen fait apparaître la difficulté d'utiliser des paramètres ajustés sur des équilibres liquide-liquide pour décrire des équilibres liquide-vapeur et vice versa.

- Dans les mélanges que nous considérons, les paramètres d'interaction de Skjold-Jørgensen conduisent à une sous-estimation de l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl. Les paramètres d'interaction de Fredenslund étant encore plus grands,

i. e. augmentant la différence d'énergie d'interaction "CH₂",H₂O avec "CH₂", "CH₂" d'une part, et H₂O,H₂O d'autre part, ne peuvent que conduire à davantage sous-estimer la teneur en eau de la phase organique, ce que nous avons vérifié.

Nous avons donc cherché à ajuster les paramètres entre l'eau et le groupe "CH₂" en nous basant sur les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl.

Si l'on fixe le paramètre $a_{\text{CH}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1318$ et que l'on ajuste le paramètre $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2}$, on aboutit aux valeurs suivantes :

- $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2} = 189,6$ si l'ajustement est réalisé sur le système TBP/Hexane/H₂O/LiCl,
- $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2} = 169,2$ si l'ajustement est réalisé sur le système TBP/Octane/H₂O/LiCl,
- $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2} = 152,9$ si l'ajustement est réalisé sur le système TBP/*Iso*octane/H₂O/LiCl,
- $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2} = 130,23$ si l'ajustement est réalisé sur le système TBP/dodécane/H₂O/LiCl,

Avec $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2} = 300$, la teneur en eau, calculée, de la phase organique est sous-estimée. Pour améliorer ce calcul, il est cohérent de diminuer cette valeur, *i. e.* diminuer la différence d'énergie d'interaction entre "CH₂",H₂O et "CH₂", "CH₂". Il faut d'autant plus diminuer cette valeur que la longueur de chaîne de l'alcane est grande. Cela signifie que l'effet réel de l'allongement de chaîne est inférieur à l'effet calculé en faisant la somme des contributions de chaque groupe "CH₂". Il faut également diminuer cette valeur entre l'octane et l'*isoo*ctane pour rendre compte de l'augmentation de la teneur en eau de la phase organique avec la ramification de l'alcane.

Afin de déterminer des paramètres qui permettent de décrire les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl de l'hexane à l'octane et au dodécane, nous avons repris le protocole d'ajustement mais en nous basant sur les données concernant les mélanges TBP/Octane, puis les systèmes TBP/Octane/H₂O/LiCl. L'octane a été retenu car, sachant que le modèle UNIFAC, surestime l'effet dû à l'allongement de la longueur de chaîne, il est souhaitable d'ajuster les paramètres sur l'alcane ayant la longueur de chaîne intermédiaire entre l'hexane et le dodécane. Les paramètres entre le TBP et l'eau ajustés sur les systèmes TBP/H₂O/sel non extractible ont été conservés. Les paramètres ainsi ajustés sont rassemblés dans le Tableau 4-9.

	H ₂ O	CH ₂	TBP
H ₂ O	0	146,5	46,3
CH ₂	1414,3	0	30,6
TBP	238,2	28,2	0

Tableau 4- 9 : Paramètres d'interaction "UNIFAC groupe TBP" (TBP/alcane/H₂O)

Les isothermes d'extraction de l'eau pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl calculées avec ces paramètres sont présentées de la Figure 4- 16 à la Figure 4- 19.

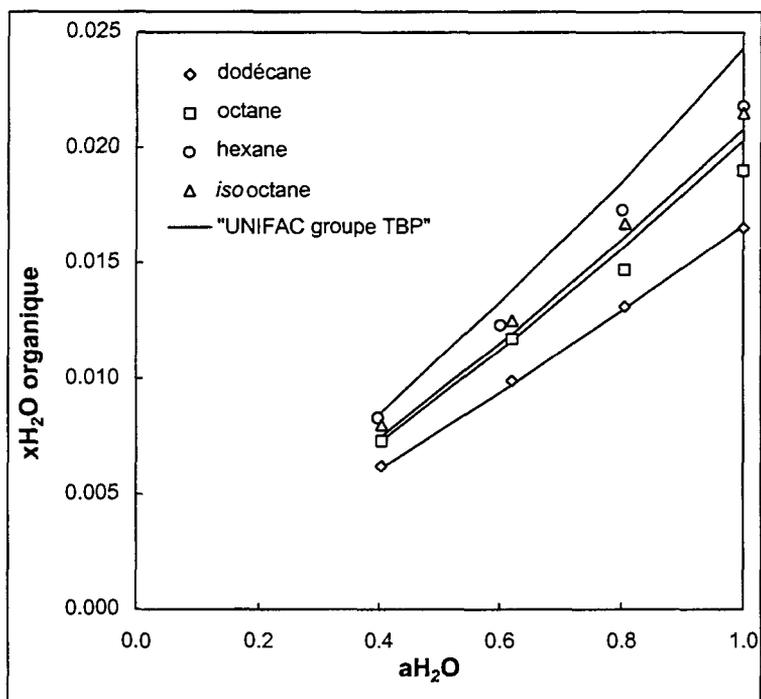


Figure 4- 16 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentale et calculée à l'aide d'UNIFAC groupe TBP pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl (%TBP molaire 8,5) à 25°C

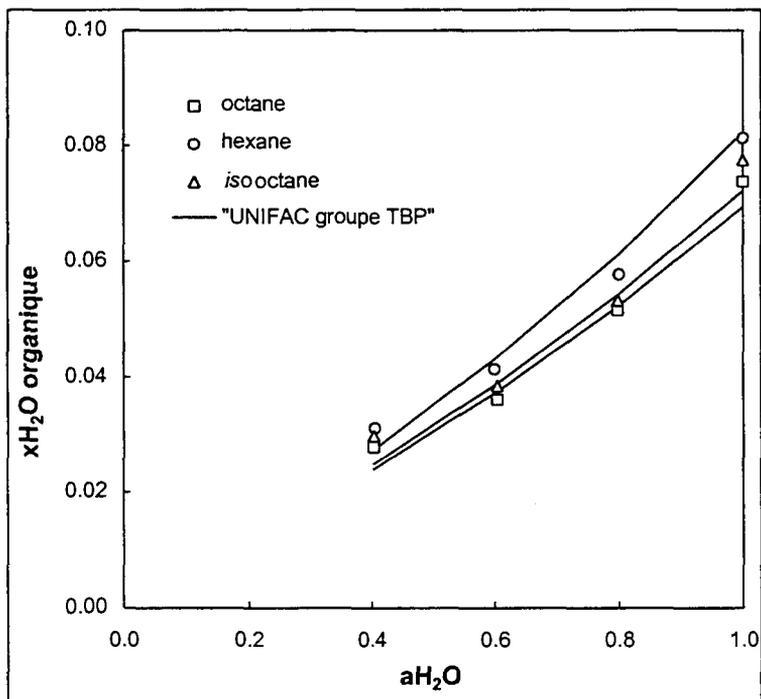


Figure 4- 17 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentale et calculée à l'aide d'UNIFAC groupe TBP pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl (%TBP molaire 20,4) à 25°C

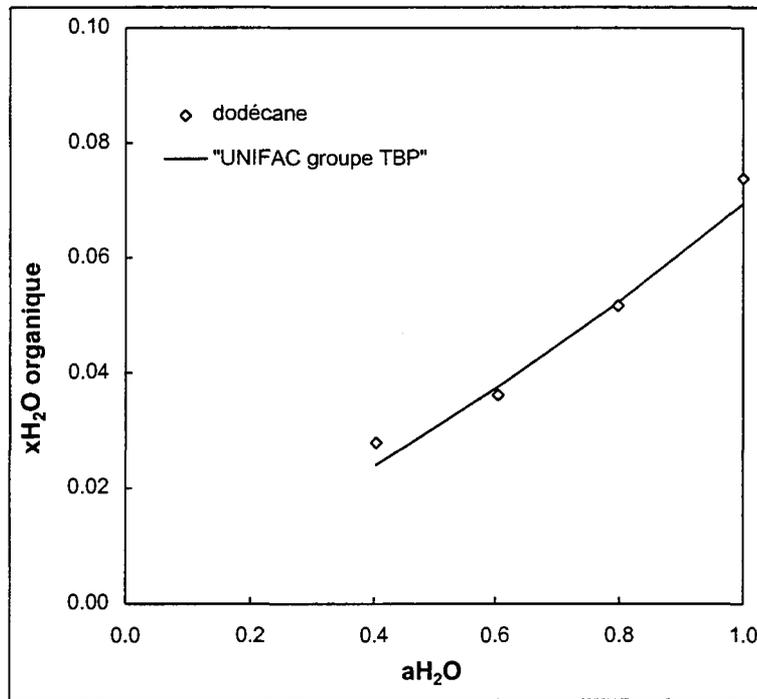


Figure 4- 18 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentale et calculée à l'aide d'"UNIFAC groupe TBP" pour le système TBP/Dodécane/H₂O/LiCl (%TBP molaire 26,35) à 25°C

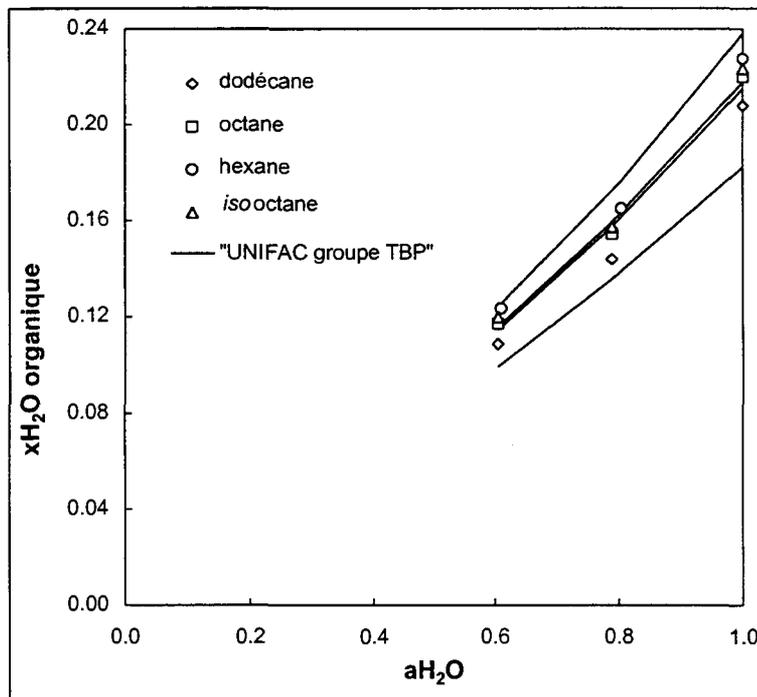


Figure 4- 19 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentale et calculée à l'aide d'"UNIFAC groupe TBP" pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl (%TBP molaire 45,5) à 25°C

Comme nous l'avons remarqué en ajustant le paramètre a_{H_2O,CH_2} sur chacun des systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl, le modèle UNIFAC surestime les effets dus à l'allongement de la chaîne de l'alcane.

III.3.2- Extraction de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl dans le cas d'interactions TBP-diluant fortes

III.3.2.1- Introduction

Les paramètres d'interaction des groupes "CCl₄" et "CCl₃" avec l'eau sont donnés dans les tables UNIFAC. Ils pourront être utilisés comme paramètres UNIQUAC entre le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et l'eau. Les autres paramètres d'interaction nécessaires pour les systèmes TBP/CCl₄/H₂O/LiCl et TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl ont été ajustés à l'aide de données sur les mélanges TBP/diluant [38] et sur la solubilité de l'eau dans le TBP en fonction de l'activité d'eau [105].

III.3.2.2- Système TBP/CCl₄/H₂O/LiCl

Pour la modélisation avec UNIQUAC, ont été utilisés les paramètres d'interaction suivants :

- a_{TBP,CCl_4} et $a_{CCl_4,TBP}$, ajustés en se basant sur les coefficients expérimentaux pour les mélanges binaires TBP/CCl₄ (Chapitre 3),
- a_{TBP,H_2O} et $a_{H_2O,TBP}$, ajustés en se basant sur la solubilité de l'eau dans le TBP en fonction de l'activité d'eau [105],
- a_{CCl_4,H_2O} et a_{H_2O,CCl_4} , ces paramètres sont issus des tables [116, 117].

Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le Tableau 4- 10.

	H ₂ O	CCl ₄	TBP
H ₂ O	0	497,2	46,3
CCl ₄	1201	0	249,8
TBP	238,2	-178,0	0

Tableau 4- 10 : Paramètres d'interaction UNIQUAC (TBP/CCl₄/H₂O)

Les valeurs des paramètres morphologiques sont rassemblés dans le Tableau 4- 11.

	H ₂ O	CCl ₄	TBP
r	0,92	3,390	10,475
q	1,40	2,910	9,000

Tableau 4- 11 : Paramètres de volume, r, et de surface, q (TBP/CCl₄/H₂O)

Des calculs prévisionnels d'extraction de l'eau ont été réalisés à l'aide de ces paramètres et les résultats ont été comparés à nos valeurs expérimentales. Les isothermes d'extraction d'eau expérimentales et calculées sont présentées sur la Figure 4- 20.

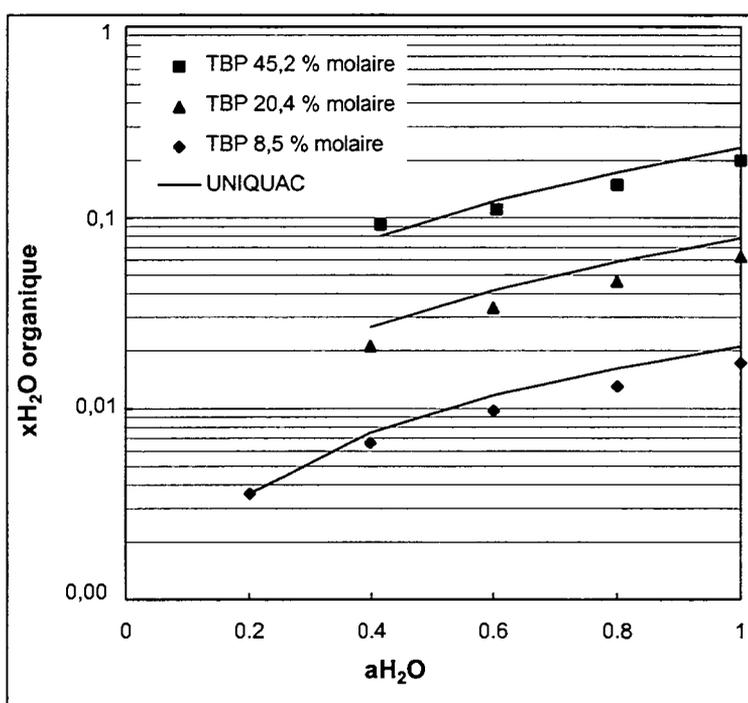


Figure 4- 20 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/CCl₄/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,2) à 25°C

La teneur en eau de la phase organique est surestimée par le calcul. Des résultats plus satisfaisants sont obtenus lorsque l'on ajuste certains paramètres d'interaction, mais ils perdent alors de leur signification physique et ne permettent plus de modéliser les systèmes binaires auxquels ils se rapportent. Si dans le cas des alcanes, une modification des paramètres d'interaction entre "CH₂" et H₂O, en gardant leur ordre de grandeur, permettait d'aboutir à une représentation satisfaisante des isothermes d'extraction, en revanche, dans le cas du tétrachlorure de carbone, seule une modification importante des paramètres d'interaction entre CCl₄ et H₂O (Tableau 4- 12) conduit à une amélioration sensible.

	H ₂ O	CCl ₄	TBP
H ₂ O	0	3357,2	46,3
CCl ₄	1194,3	0	249,8
TBP	238,2	-178,0	0

Tableau 4- 12 : Paramètres d'interaction UNIQUAC (TBP/CCl₄/H₂O)

III.3.2.3- Système TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl

La démarche suivie dans le cas du tétrachlorure de carbone a également été suivie dans le cas du système TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl. Les paramètres d'interaction sont présentés dans le Tableau 4- 13, les paramètres de surface et de volume dans le Tableau 4- 14 et les isothermes d'extraction sur la Figure 4- 19.

	H ₂ O	HCCl ₃	TBP
H ₂ O	0	353,7	46,3
HCCl ₃	826,7	0	-383,5
TBP	238,2	530,2	0

Tableau 4- 13 : Paramètres d'interaction UNIQUAC (TBP/HCCl₃/H₂O)

Les paramètres d'interaction entre l'eau et le chloroforme sont issus des tables UNIFAC [116, 117]. H₂O constitue un groupe, HCCl₃ est un sous-groupe appartenant au groupe principal "CCl₃".

	H ₂ O	HCCl ₃	TBP
r	0,92	2,870	10,475
q	1,40	2,410	9,000

Tableau 4- 14 : Paramètres de volume, r, et de surface, q (TBP/HCCl₃/H₂O)

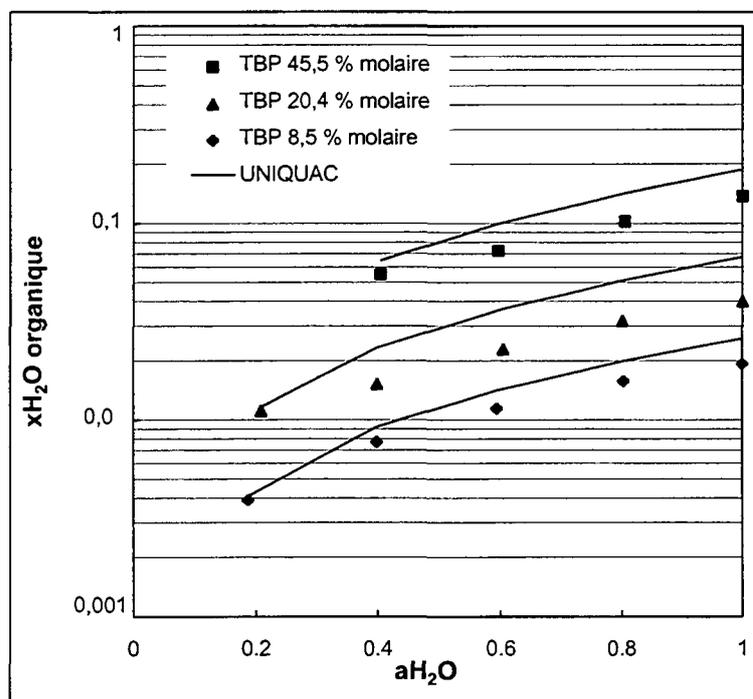


Figure 4- 21 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) pour les systèmes TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,5) à 25°C

La teneur en eau de la phase organique est surestimée par le calcul, davantage encore que dans le cas du tétrachlorure de carbone.

Si comme dans le cas du tétrachlorure de carbone on ajuste les paramètres entre le chloroforme et l'eau au lieu d'utiliser ceux des tables UNIFAC, alors le modèle continue de surestimer la teneur en eau de la phase organique, mais dans une moindre mesure, pour les pourcentages molaires de TBP de 20,4 et 45,5, elle est sous-estimée pour 8,5% molaire de TBP.

En effet, afin de diminuer la quantité d'eau calculée en phase organique, on augmente les paramètres d'interaction entre l'eau et le chloroforme. Cette correction n'est pas représentative de la réalité, puisque, parmi les diluants que l'on a considéré, c'est celui qui présente la plus grande affinité avec l'eau. En conséquence, pour les faibles pourcentages de TBP, où l'interaction entre le chloroforme et l'eau intervient davantage dans l'extraction de l'eau, l'eau en phase organique est sous-estimée.

III.3.3- Comparaison des résultats - discussion

III.3.3.1- Cas d'interactions faibles TBP-diluant (alcane)

La modélisation l'extraction de l'eau par des mélanges TBP/alcane permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

- l'utilisation du modèle UNIQUAC permet de décrire de façon satisfaisante l'extraction de l'eau par différents mélanges TBP/alcane, quelle que soit l'activité d'eau et la proportion TBP/alcane, avec un jeu de paramètres pour chaque alcane et sans faire d'hypothèse quant à la formation de complexe du TBP avec l'eau,

- l'introduction du concept de contribution de groupe (UNIFAC) ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants :
 - la diminution de l'extraction d'eau dans les systèmes TBP/n-alcane/H₂O/LiCl avec l'allongement de la chaîne de l'alcane est surestimée,
 - UNIFAC ne permet pas de distinguer le comportement de l'octane et de l'isooctane.

III.3.3.2- Cas d'interactions fortes TBP-diluant (HCCl₃, CCl₄)

Si l'extraction de l'eau est modélisée sans réajuster de paramètres d'interaction, *i. e.* en utilisant les paramètres entre le TBP et le diluant ajustés sur les données binaires des mélanges TBP/diluant, les paramètres entre le TBP et l'eau ajustés sur l'extraction de l'eau par le TBP pur, les paramètres entre l'eau et le diluant issus des tables UNIFAC, la quantité d'eau extraite est fortement surestimée. Les paramètres d'interaction ne permettent pas de tenir compte de la compétition entre l'eau et le diluant auprès du TBP.

III.4- Modélisation avec Chem-UNIFAC

III.4.1- Introduction

La modélisation des systèmes TBP/diluant/H₂O/sel non extractible avec le modèle UNIQUAC n'est satisfaisante que lorsqu'il existe une seule interaction forte dans la phase organique. C'est le cas lorsque le diluant est un alcane, l'interaction TBP-alcane est faible et la seule interaction forte est TBP-H₂O. Lorsque l'interaction TBP-diluant est forte, comme dans le cas du tétrachlorure de carbone et du chloroforme, l'eau est moins soluble dans la phase organique. Bach [113, 114], dans le cas de diluants polaires comme le xylène et l'*orthodichlorobenzène*, explique ce comportement par le fait qu'il existe une compétition pour la formation des complexes TBP.diluant et TBP.H₂O. Si le diluant est polaire, le TBP est moins apte à former des liaisons TBP.H₂O.

Ceci peut être attribué à la compétition qui existe entre l'eau et le diluant auprès du TBP.

Les paramètres d'interaction UNIQUAC ne permettent pas de traduire cette compétition.

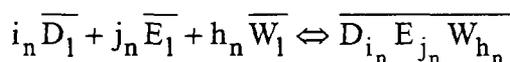
Pour cela, il est nécessaire d'écrire de façon explicite la formation de complexes impliquant d'une part le diluant et le TBP, d'autre part l'eau et le TBP.

III.4.2- Les équilibres chimiques - Mise en équation du système

Comme expliqué dans le Chapitre 3, le modèle Chem-UNIFAC tient compte de façon explicite de la formation d'espèces nouvelles en phase organique par l'écriture d'équilibres de complexation et de la loi d'action de masse associée à chacun de ces équilibres, et des interactions physiques entre ces molécules à l'aide de l'équation UNIFAC.

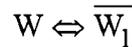
L'utilisation du modèle UNIFAC permet de conserver un nombre minimal de paramètres d'interaction, quel que soit le nombre de complexes formés.

L'équilibre général, *n*, de formation de complexe dans un mélange organique ternaire TBP (E)/diluant (D)/H₂O (W) s'écrit :



Par la suite, le complexe $\overline{D_{i_n} E_{j_n} W_{h_n}}$ sera noté C_n .

Une partie de l'eau est également extraite sous forme solubilisée :



Les espèces surlignées se réfèrent à la phase organique.

D₁, E₁, W₁ sont les espèces libres.

L'ensemble des équations qui permet de décrire le système est fourni par :

- la loi d'action de masse appliquée aux équilibres chimiques qui fait intervenir les coefficients d'activité déterminés par l'équation UNIFAC,
- les bilans de matière relatifs à chacun des constituants.

La loi d'action masse appliquée à l'équilibre général n s'écrit :

$$K_{T_n} = \frac{z_{C_n} \gamma_{C_n}}{\left(z_{D_1} \gamma_{D_1}\right)^{i_n} \left(z_{E_1} \gamma_{E_1}\right)^{j_n} \left(z_{W_1} \gamma_{W_1}\right)^{h_n}} \quad (4.III-3)$$

L'égalité des potentiels chimiques de l'eau en phase aqueuse et en phase organique conduit à :

$$a_w = z_{W_1} \gamma_{W_1} \quad (4.III-4)$$

avec :

- z_i fraction réelle de l'espèce i,
- γ_i coefficient d'activité de l'espèce i,
- a_w activité d'eau.

Les coefficients d'activité des espèces sont calculés à l'aide de l'équation UNIFAC en considérant que le complexe $D_{i_n} E_{j_n} W_{h_n}$ est formé de i_n groupes D, j_n groupes E et h_n groupes W. Ainsi, comme dans le cas du modèle UNIQUAC, six paramètres d'interaction interviennent pour déterminer les coefficients d'activité, quel que soit le nombre de complexes considérés.

Les bilans de matière sont présentées de façon détaillée dans l'Annexe D. Les équations "bilans de matière" relient les fractions molaires totales de diluant, d'extractant et d'eau aux fractions molaires de chaque espèce (diluant libre, extractant libre, eau libre et complexes) selon :

$$x_W = \frac{z_{W_1} + \sum_n h_n z_{C_n}}{1 + \sum_n (i_n + j_n + h_n - 1) z_{C_n}} \quad (4.III-5)$$

$$x_D = \frac{z_{D_1} + \sum_n i_n z_{C_n}}{1 + \sum_n (i_n + j_n + h_n - 1) z_{C_n}} \quad (4.III-6)$$

$$x_E = \frac{z_{E_1} + \sum_n j_n z_{C_n}}{1 + \sum_n (i_n + j_n + h_n - 1) z_{C_n}} \quad (4.III-7)$$

Les fractions molaires de diluant, d'extractant de la phase organique anhydre sont reliées aux fractions de chaque espèce (diluant libre, extractant libre, eau libre et complexes) selon :

$$x_E^o = \frac{z_{E_1} + \sum_n j_n z_{C_n}}{1 - z_{W_1} + \sum_n (i_n + j_n - 1) z_{C_n}} \quad (4.III-8)$$

$$x_D^o = \frac{z_{D_1} + \sum_n i_n z_{C_n}}{1 - z_{W_1} + \sum_n (i_n + j_n - 1) z_{C_n}} \quad (4.III-9)$$

Les équations font intervenir un ensemble de variables et de paramètres que sont :

- les variables accessibles expérimentalement, au nombre de 4, ce sont :
 - les fractions molaires globales de TBP, de diluant et d'eau dans la phase organique,
 - l'activité d'eau,
- les variables inconnues, au nombre N+3, ce sont :
 - les fractions molaires des espèces (N complexes, le diluant, l'eau libre et le TBP libre), z_i ,
- les paramètres du modèle :
 - N constantes thermodynamiques d'équilibres,
 - les paramètres d'interaction (le nombre total de paramètres d'interaction UNIFAC est de 6, certains d'entre eux peuvent avoir été ajustés lors d'étapes antérieures).

Deux modes d'utilisation du modèle sont à envisager :

1. Le mode ajustement

Dans le mode ajustement, on dispose de plusieurs jeux des quatre variables expérimentales (a_{H_2O} , x_W , x_D , x_E) et l'on cherche à ajuster les paramètres du modèles (paramètres d'interaction UNIFAC et constantes thermodynamiques des équilibres de complexation, K_T). Certains paramètres d'interactions peuvent avoir été ajustés lors d'étapes précédentes ou être issus des tables UNIFAC. L'ajustement des paramètres est réalisé de façon simultanée avec la recherche des fractions molaires des espèces (z_i).

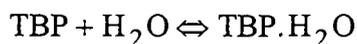
2. Le mode prévision

Dans le mode prévision, tous les paramètres Chem-UNIFAC sont connus, et l'on cherche à déterminer les fractions molaires des espèces connaissant deux variables expérimentales (a_{H_2O} , x_E^o).

III.4.4- Résultats de la modélisation

III.4.4.1- Extraction de l'eau pour le système TBP/H₂O/sel non extractible

Pour décrire ce système, un seul équilibre de complexation a été considéré soit :



Les paramètres d'interaction entre l'eau et le TBP qui permettent de représenter correctement l'extraction de l'eau pour le système TBP/H₂O/sel non extractible sont présentés dans le Tableau 4- 15.

	H ₂ O	TBP
H ₂ O	0	84,0
TBP	242,3	0

Tableau 4- 15 : Paramètres d'interaction Chem-UNIFAC (TBP/H₂O)

La constante thermodynamique d'équilibre de formation du complexe TBP.H₂O correspondante est : $K_{T1}=0,1$.

La solubilité de l'eau dans le TBP en fonction de l'activité d'eau est présentée sur la Figure 4- 22.

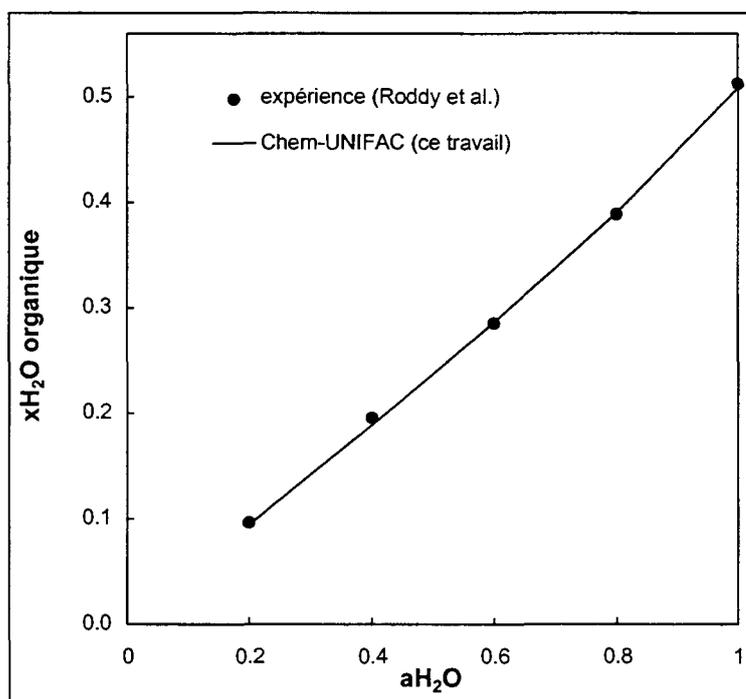


Figure 4- 22 : Solubilités de l'eau dans le TBP, expérimentale (Roddy *et al.* [105]) et calculée à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) à 25°C

Il existe plusieurs jeux de paramètres ($a_{\text{H}_2\text{O},\text{TBP}}$, $a_{\text{TBP},\text{H}_2\text{O}}$, K_{T_1}) qui permettent de représenter l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/H₂O/sel non extractible. Selon le jeu de paramètres choisi, l'interaction TBP-H₂O est davantage prise en compte dans la constante thermodynamique d'équilibre ou dans les paramètres d'interaction UNIFAC. La quantité globale d'eau calculée en phase organique est inchangée, elle doit être égale à la quantité d'eau expérimentale. Cependant, si l'on augmente la constante d'équilibre, alors la part d'eau sous forme de complexe avec le TBP augmente, et la part d'eau sous forme solubilisée diminue.

En l'absence de données expérimentales sur les proportions d'eau sous forme solubilisée et complexée, nous avons retenu le jeu de paramètre qui conduit à un pourcentage de 13% de TBP sous forme complexée par rapport au TBP total pour une activité d'eau égale à 1, ce qui est conforme aux résultats du modèle Sergievskii-Dannus [11, 12].

Les équations qui gouvernent l'extraction d'eau pour le système TBP/H₂O/sel non extractible sont :

$$K_{\text{T}_1} = \frac{z_{\text{TBP.H}_2\text{O}} \gamma_{\text{TBP.H}_2\text{O}}}{\left(z_{\text{TBP}_1} \gamma_{\text{TBP}_1} \right) \left(z_{\text{H}_2\text{O}_1} \gamma_{\text{H}_2\text{O}_1} \right)} \quad (4.III-10)$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = z_{\text{H}_2\text{O}_1} \gamma_{\text{H}_2\text{O}_1} \quad (4.III-11)$$

Dans le modèle UNIQUAC, $K_{\text{T}_1}=0$ et $x_{\text{H}_2\text{O}} = z_{\text{H}_2\text{O}_1}$. L'application du modèle Chem-UNIFAC revient à augmenter la constante d'équilibre K_{T_1} et à diminuer la fraction d'eau solubilisée, *i. e.* la fraction d'eau libre, soit $z_{\text{H}_2\text{O}_1}$. Afin de respecter la condition d'égalité des activités d'eau en phases aqueuse et organique, les paramètres d'interaction correspondants devront induire une augmentation du coefficient d'activité de l'eau libre.

Le Tableau 4- 16 montre les variations des coefficients d'activité résiduel, combinatoire et totaux entre le modèle UNIQUAC ($K_{\text{T}_1}=0$) et Chem-UNIFAC ($K_{\text{T}_1}=0,1$) pour le système TBP/H₂O ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$).

	γ^R	γ^C	γ
	UNIQUAC		
TBP ($x_{TBP} = 0,4913$)	1,227	0,858	1,053
H ₂ O ($x_{H_2O} = 0,5087$)	2,403	0,818	1,966
	Chem-UNIFAC		
TBP libre ($z_{TBP} = 0,4576$)	1,250	0,905	1,131
H ₂ O libre ($z_{H_2O} = 0,4754$)	2,717	0,774	2,104
TBP.H ₂ O ($z_{TBP.H_2O} = 0,0670$)	1,000	0,772	0,772

Tableau 4- 16 : Détail des différents termes des coefficients d'activité calculés avec UNIQUAC et Chem-UNIFAC pour le TBP saturé d'eau

Les variations des paramètres d'interaction sont présentées dans le Tableau 4- 17 :

	UNIQUAC		Chem-UNIFAC	
	H ₂ O	TBP	H ₂ O	TBP
H ₂ O	0	46,3	0	84,0
TBP	238,2	0	242,3	0

Tableau 4- 17 : Paramètres d'interaction UNIQUAC et Chem-UNIFAC (TBP/H₂O)

Lorsque l'on considère la formation d'un complexe TBP.H₂O pour modéliser l'extraction d'eau pour le système TBP/H₂O/sel non extractible, une partie de l'interaction entre le TBP et l'eau est prise en compte dans la constante thermodynamique associée à cet équilibre. La part d'interaction prise en compte au travers des paramètres d'interaction est donc moindre. Ainsi, les coefficients d'activité résiduels (et totaux) calculés avec Chem-UNIFAC sont supérieurs à ceux calculés avec UNIQUAC.

Si l'on observe les paramètres d'interaction entre le TBP et l'eau, on constate qu'ils ont augmenté entre les modèles UNIQUAC et Chem-UNIFAC, ce qui signifie bien que l'on a diminué la part de l'interaction entre le TBP et l'eau prise en compte dans ces paramètres.

On rappelle que :

$$a_{H_2O,TBP} = u_{H_2O,TBP} - u_{TBP,TBP}$$

$$a_{\text{TBP},\text{H}_2\text{O}} = u_{\text{H}_2\text{O},\text{TBP}} - u_{\text{H}_2\text{O},\text{H}_2\text{O}}$$

Diminuer l'interaction entre le TBP et l'eau prise en compte au travers des paramètres d'interaction revient à augmenter la différence d'interaction entre H₂O-TBP et TBP-TBP d'une part et H₂O-TBP et H₂O-H₂O d'autre part, *i. e.* à augmenter les paramètres d'interaction.

III.4.4.2- Extraction de l'eau dans les systèmes TBP/alcane/H₂O/sel non extractible

Nous avons utilisé le modèle Chem-UNIFAC, en faisant l'hypothèse de la formation d'un complexe TBP.H₂O, dans le but de modéliser l'extraction de l'eau pour les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl dans lesquels l'interaction TBP-diluant est forte. Ce modèle doit s'appliquer à tous les diluants. C'est pourquoi il est nécessaire de vérifier que ce modèle permet de représenter correctement l'extraction d'eau pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl.

Le modèle Chem-UNIFAC doit s'appliquer aux systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl en utilisant les paramètres d'interaction UNIQUAC précédemment ajustés entre l'alcane et le TBP d'une part et entre l'alcane et l'eau d'autre part, et en remplaçant les paramètres UNIQUAC entre le TBP et l'eau par les paramètres Chem-UNIFAC, soit :

- $a_{\text{alcane},\text{TBP}}$ et $a_{\text{TBP},\text{alcane}}$ ajustés en se basant sur les coefficients d'activité dans les mélanges TBP/alcane (modèle UNIQUAC). Dans le cas du dodécane, ces paramètres ont été évalués de manière à reproduire les variations des coefficients d'activité dans les mélanges TBP/alcane en fonction de la longueur de chaîne de l'alcane.
- $a_{\text{alcane},\text{H}_2\text{O}}$ et $a_{\text{H}_2\text{O},\text{alcane}}$ ajustés sur les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl avec le modèle UNIQUAC, en utilisant les paramètres d'interaction UNIQUAC $a_{\text{H}_2\text{O},\text{TBP}}=46,3$ et $a_{\text{TBP},\text{H}_2\text{O}}=238,2$,
- $a_{\text{H}_2\text{O},\text{TBP}}=84,0$, $a_{\text{TBP},\text{H}_2\text{O}}=242,3$ et $K_{T1}=0,1$ ajustés sur le système TBP/H₂O/sel non extractible avec le modèle Chem-UNIFAC.

A l'aide de ces paramètres (Tableau 4- 18) des calculs prévisionnels de l'extraction de l'eau pour les systèmes TBP/Alcane/H₂O/LiCl ont été réalisés. Les isothermes d'extraction d'eau sont présentées dans le cas de l'hexane (Figure 4- 23), de l'octane (Figure 4- 24), de l'*isooctane* (Figure 4- 25) et du dodécane (Figure 4- 26).

	H ₂ O	Hexane	TBP
H ₂ O	0	161,2	84,0
Hexane	1545,4	0	59,3
TBP	242,3	6,1	0
	H ₂ O	Octane	TBP
H ₂ O	0	152,1	84,0
Octane	1385,25	0	30,6
TBP	242,3	28,6	0
	H ₂ O	<i>Isooctane</i>	TBP
H ₂ O	0	124,4	84,0
<i>Isooctane</i>	1414,8	0	-98,3
TBP	242,3	171,0	0
	H ₂ O	Dodécane	TBP
H ₂ O	0	89,6	84,0
Dodécane	1922	0	40
TBP	242,3	30	0

Tableau 4- 18 : Paramètres d'interaction Chem-UNIFAC (TBP/alcane/H₂O)

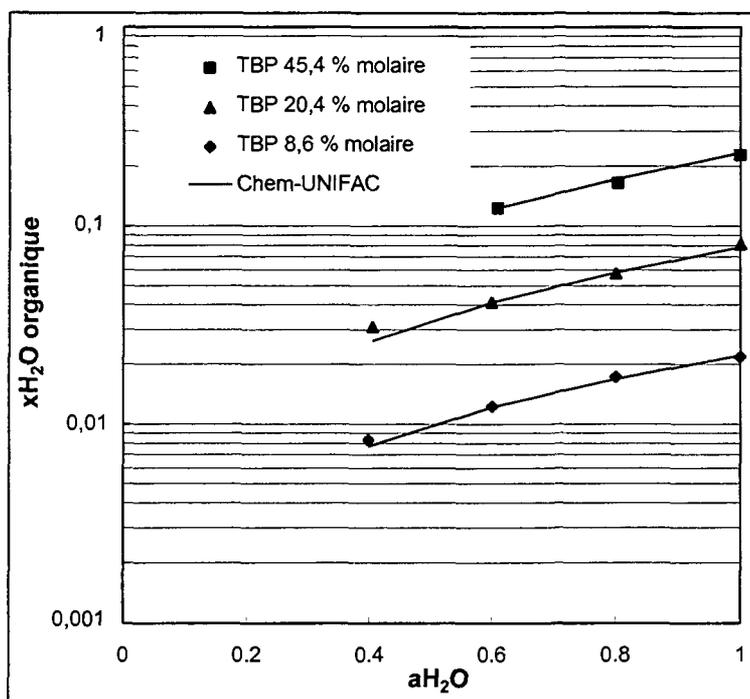


Figure 4- 23 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Hexane/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,6 ; 20,4 et 45,4) à 25°C

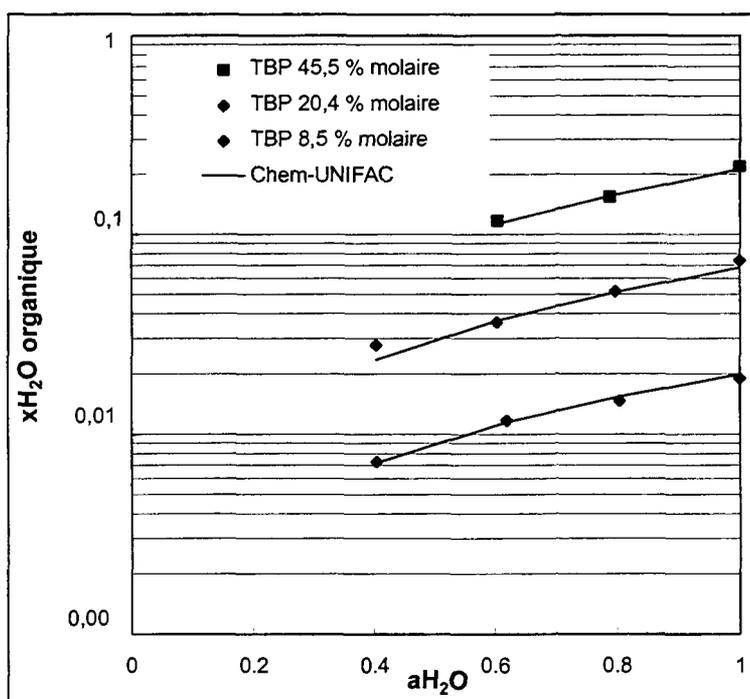


Figure 4- 24 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les systèmes TBP/Octane/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,5) à 25°C

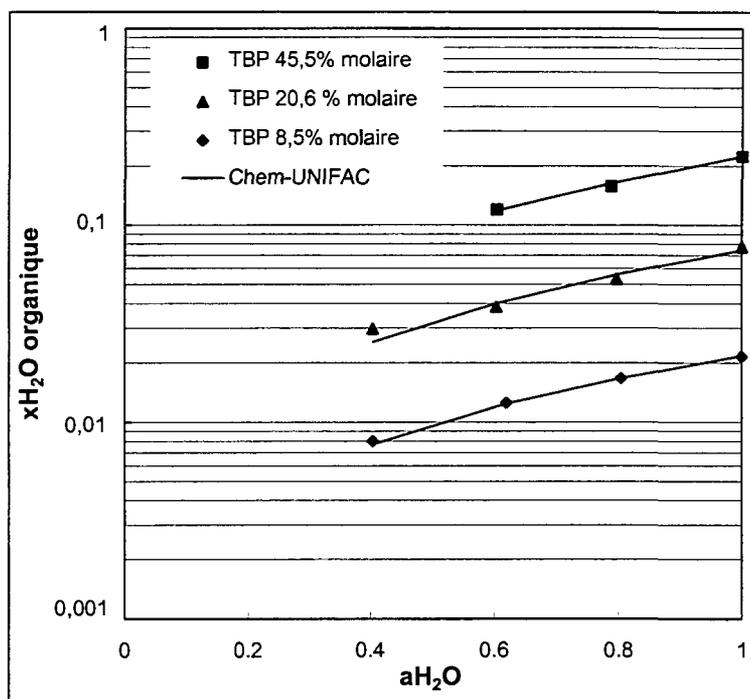


Figure 4- 25 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les systèmes TBP/*Isooctane*/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,6 et 45,5) à 25°C

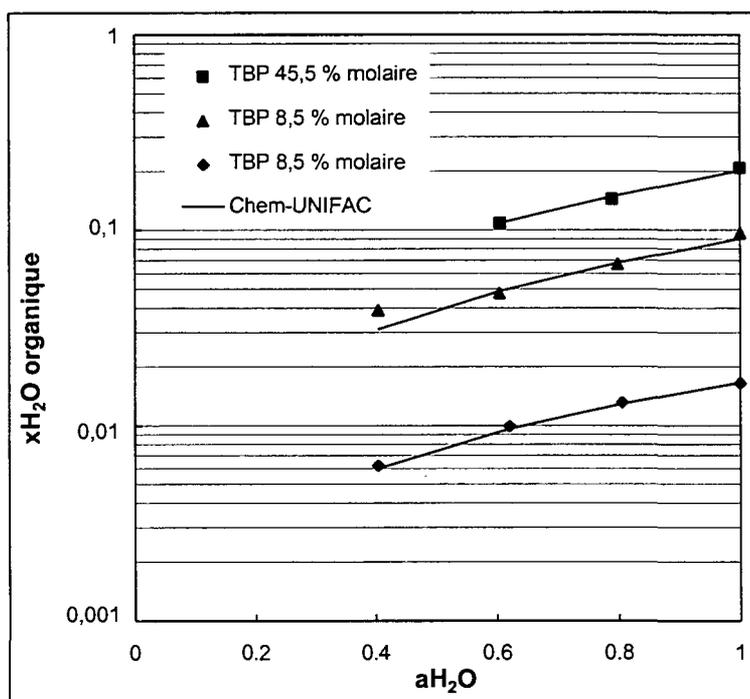


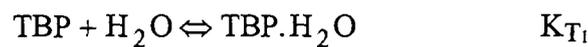
Figure 4- 26 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées à l'aide de Chem-UNIFAC (ce travail) pour les systèmes TBP/*Dodécane*/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 26,4 et 45,5) à 25°C

Quels que soient l'alcane et la proportion TBP/alcane, les isothermes d'extraction d'eau calculées sont très proches des isothermes expérimentales.

Le modèle Chem-UNIFAC permet de prévoir de façon satisfaisante l'extraction d'eau pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl en utilisant des paramètres d'interaction UNIQUAC et en particulier les paramètres d'interaction entre les alcanes et l'eau qui ont été ajustés à partir des données des systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl et en utilisant les paramètres d'interaction UNIQUAC entre l'eau et le TBP.

III.4.4.3- Extraction de l'eau pour le système TBP/CCl₄/H₂O/LiCl

Pour modéliser l'extraction de l'eau pour le système TBP/CCl₄/H₂O/LiCl avec Chem-UNIFAC, de manière à traduire la compétition du tétrachlorure de carbone et de l'eau auprès du TBP, nous avons fait l'hypothèse de la formation d'un complexe TBP.H₂O et d'un complexe TBP.CCl₄, qui se forment selon :



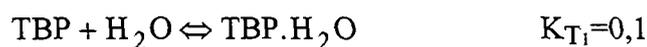
Les paramètres suivants ont été utilisés pour réaliser des calculs prévisionnels d'extraction de l'eau pour le système TBP/CCl₄/H₂O/LiCl :

- $a_{\text{CCl}_4, \text{TBP}}$, $a_{\text{TBP}, \text{CCl}_4}$ et K_{T_2} ont été ajustés en se basant sur les coefficients d'activité expérimentaux pour les mélanges TBP/CCl₄ (modèle Chem-UNIFAC),
- $a_{\text{CCl}_4, \text{H}_2\text{O}}$ et $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CCl}_4}$ sont issus des tables UNIFAC [116, 117],
- $a_{\text{H}_2\text{O}, \text{TBP}}$, $a_{\text{TBP}, \text{H}_2\text{O}}$ et K_{T_1} ont été ajustés sur le système TBP/H₂O/sel non extractible (modèle Chem-UNIFAC).

A l'aide de ces paramètres, des calculs prévisionnels de l'extraction de l'eau pour le système TBP/CCl₄/H₂O/LiCl ont été réalisés. Les isothermes d'extraction d'eau sont présentées sur la Figure 4- 27, les paramètres d'interaction correspondants dans le Tableau 4-19.

	H ₂ O	CCl ₄	TBP
H ₂ O	0	497,2	84,0
CCl ₄	1201	0	92,0
TBP	242,3	-58,5	0

Tableau 4- 19 : Paramètres d'interaction Chem-UNIFAC(TBP/CCl₄/H₂O)



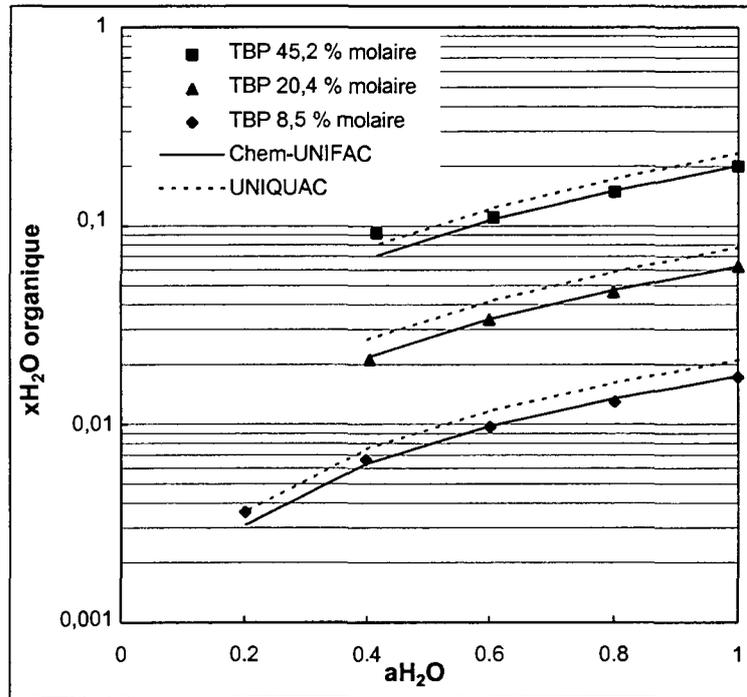


Figure 4- 27 : Isothermes d'extraction d'eau expérimentales (ce travail) et calculées (ce travail) à l'aide d'UNIQUAC et de Chem-UNIFAC pour les systèmes TBP/CCl₄/H₂O/LiCl (%TBP molaires 8,5 ; 20,4 et 45,2) à 25°C

Le Tableau 4- 20 présente les écarts moyens et les écarts quadratiques moyens pour les systèmes TBP/CCl₄/H₂O/LiCl. Ces écarts sont calculés entre nos valeurs expérimentales de concentration d'eau en phase organique et les valeurs que nous avons calculées avec le modèle UNIQUAC d'une part, et le modèle Chem-UNIFAC d'autre part.

	% molaire de TBP	E _{moy}	E _{quad}
UNIQUAC	8,5	16,18	18,44
	20,4	24,96	24,99
	45,2	7,91	14,45
	tous	16,33	19,67
Chem-UNIFAC	8,5	-2,48	6,79
	20,4	1,45	1,87
	45,2	-5,74	11,68
	tous	-2.27	7,80

Tableau 4- 20 : Ecart moyens et écarts quadratiques moyens entre les concentrations d'eau expérimentales (ce travail) et celle calculées à l'aide d'UNIQUAC (ce travail) et de Chem-UNIFAC (ce travail)

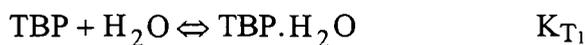
Pour le pourcentage molaire de TBP égal à 45,2, il semble, d'après les valeurs d'écart moyens et d'écart quadratiques moyens, que le modèle Chem-UNIFAC n'apporte pas une grande amélioration. Ceci est dû au fait que la valeur expérimentale de concentration d'eau pour une activité d'eau égale à 0,4 est surestimée comme cela a été expliqué au paragraphe II.2.6. Le modèle UNIQUAC qui surestime de façon générale la concentration d'eau calculée, se rapproche dans ces conditions (%molaire de TBP = 45,2 et $a_{H_2O}=0,4$) de la valeur expérimentale elle-même surestimée.

Le modèle UNIQUAC, en utilisant les paramètres d'interaction ajustés pour les mélanges TBP/CCl₄ d'une part, les paramètres ajustés pour le système TBP/H₂O/sel non extractible et les paramètres entre l'eau et le tétrachlorure de carbone issus des tables UNIFAC, surestime l'extraction de l'eau pour les systèmes TBP/CCl₄/H₂O/LiCl. En revanche, le modèle Chem-UNIFAC calcule de façon correcte les isothermes d'extraction d'eau pour le système TBP/CCl₄/H₂O/LiCl. En effet, avec le modèle Chem-UNIFAC, l'eau dans la phase organique est considérée sous forme solubilisée et sous forme de complexe avec le TBP. Pour le système TBP/H₂O/sel non extractible, lorsque l'on augmente la constante thermodynamique d'équilibre de formation du complexe TBP.H₂O, on augmente la part de l'eau sous forme complexée. Si l'on ajoute un diluant comme le tétrachlorure de carbone qui peut également former un complexe avec le TBP, la quantité de TBP libre diminue, la réaction 1 de formation du complexe TBP.H₂O est alors déplacée vers la gauche. Cela entraîne une diminution de la quantité d'eau sous forme de complexe et donc de la quantité d'eau globale. Plus la constante thermodynamique K_{T1} est grande, plus cet effet est marqué.



III.4.4.3- Extraction de l'eau pour le système TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl

Le modèle Chem-UNIFAC a ensuite été appliqué au système TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl. Nous avons fait l'hypothèse de la formation d'un complexe TBP.H₂O et d'un complexe TBP.HCCl₃, qui se forment selon :



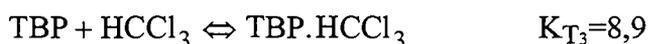
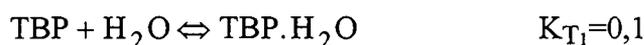
Les paramètres suivants ont été utilisés pour réaliser des calculs prévisionnels d'extraction de l'eau pour le système TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl :

- $a_{HCCl_3,TBP}$, $a_{TBP,HCCl_3}$ et K_{T3} ont été ajustés en se basant sur les coefficients d'activité expérimentaux pour les mélanges TBP/HCCl₃ (modèle Chem-UNIFAC),
- a_{HCCl_3,H_2O} et $a_{H_2O,HCCl_3}$ sont issus des tables UNIFAC,
- $a_{H_2O,TBP}$, a_{TBP,H_2O} et K_{T1} ont été ajustés sur le système TBP/H₂O/sel non extractible (modèle Chem-UNIFAC).

Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le Tableau 4- 21.

	H ₂ O	HCCl ₃	TBP
H ₂ O	0	353.7	84,0
HCCl ₃	826.7	0	-150
TBP	242,3	151	0

Tableau 4- 21 : Paramètres d'interaction Chem-UNIFAC (TBP/HCCl₃/H₂O)



A l'aide de ces paramètres, des calculs prévisionnels d'extraction d'eau pour le système TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl ont été réalisés. Si l'on compare les teneurs en eau prévues avec le modèle Chem-UNIFAC par rapport à celles prévues par UNIQUAC, on constate une légère amélioration, mais la teneur en eau de la phase organique reste surestimée dans les deux cas.

III.4.4.4- Discussion

Dans le modèle Chem-UNIFAC, appliqué à l'extraction de l'eau pour le système TBP/H₂O/sel non extractible, l'eau est considérée pour une part sous forme solubilisée (eau libre) et pour une autre part sous forme d'un complexe avec le TBP.

Lorsque l'on ajoute un diluant "inerte" comme un alcane, celui-ci influence l'extraction de l'eau par effet de masse (diminution de la concentration de TBP libre) et par son affinité avec l'eau moins grande que celle du TBP.

Lorsque l'on ajoute un diluant comme le tétrachlorure de carbone, et que l'on applique le modèle Chem-UNIFAC en ne considérant que la formation d'un complexe entre le TBP et l'eau, la teneur en eau prévue de la phase organique est surestimée. Si l'on considère la formation d'un complexe TBP.CCl₄, cela a pour effet de diminuer la quantité de TBP libre et ainsi de diminuer la quantité de complexe TBP.H₂O et donc de diminuer la teneur en eau prévue de la phase organique. Le Tableau 4- 22 montre la diminution du rapport des concentrations calculées d'eau complexée et d'eau libre avec la prise en compte du complexe TBP.CCl₄.

	$z_{\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}} / z_{\text{H}_2\text{O}}$			
%TBP molaire	8,5	20,4	45,5	100
Sans TBP.CCl ₄	0,039	0,075	0,113	0,141
Avec TBP.CCl ₄	0,022	0,049	0,094	0,141

Tableau 4- 22 : Rapport des concentrations calculées d'eau complexée et d'eau libre pour les systèmes TBP/CCl₄/H₂O avec prise en compte ou non d'un complexe TBP.CCl₄

Les constantes thermodynamiques de formation des complexes TBP.CCl₄ et TBP.H₂O sont du même ordre de grandeur, pas très élevées. La prise en compte du complexe TBP.CCl₄

induit une diminution de la quantité d'eau complexée mais il reste encore une part d'eau sous forme complexée.

Dans le cas du chloroforme, la constante d'équilibre du complexe TBP.HCCl₃ est de l'ordre de 10, celle du complexe TBP.H₂O est 0,1. En conséquence, il n'y a pratiquement plus d'eau sous forme de complexe. Cependant, la disparition presque totale d'eau sous forme complexée ne permet pas de faire diminuer suffisamment l'eau totale dans le calcul. Cela pose également le problème de la détermination du coefficient d'activité du complexe TBP.H₂O. En effet, les modèles UNIQUAC/UNIFAC ne permettent pas de calculer correctement des coefficients d'activité pour des espèces dont la fraction molaire est de l'ordre de 10⁻⁴ ou 10⁻⁵, ce qui est le cas du complexe TBP.H₂O. Or, dans la phase de prévision des fractions molaires espèces en phase organique on utilise la loi d'action de masse, *i. e.* on recherche les fractions molaires des espèces telles que, en calculant les coefficients d'activité, on retrouve les constantes thermodynamiques que l'on a ajustées précédemment.

Pour améliorer la prévision de l'extraction d'eau pour le système TBP/HCCl₃/H₂O/LiCl il faudrait augmenter la part d'eau extraite sous forme de complexe pour le système TBP/H₂O/sel non extractible. Cela permettrait, lorsque le TBP libre diminue par formation d'un complexe TBP.HCCl₃, de diminuer davantage la quantité d'eau extraite calculée. En faisant cela, on améliore la prévision de l'extraction d'eau dans ce système mais les calculs prévisionnels sur les autres systèmes sont alors moins bons.

Le cas du chloroforme est un cas extrême qui montre les limites de l'amélioration apportée par le modèle Chem-UNIFAC. Pour apporter une amélioration, il faudrait utiliser un modèle Chem-UNIQUAC, cela permettrait, en particulier, de considérer que le TBP sous forme de complexe, ne solubilise pas autant d'eau que le TBP libre. Cela permettrait de mieux décrire les systèmes d'extraction, mais l'avantage de la contribution de groupes serait perdue. Or, la contribution de groupes est essentielle pour limiter le nombre de paramètres d'interaction à ajuster lorsque l'on fait intervenir des complexes.

Hormis le cas extrême du chloroforme, le modèle Chem-UNIFAC s'est avéré satisfaisant. En prévision de la modélisation de l'extraction d'acide nitrique pour laquelle il sera nécessaire de considérer la formation d'un grand nombre de complexes, il apparaît souhaitable de conserver ce modèle.

III.5- Conclusions

modèle UNIQUAC :

- dans le cas où il n'existe qu'une seule interaction forte dans la phase organique, celle entre l'eau et le TBP, les paramètres d'interaction UNIQUAC permettent une bonne description de l'extraction de l'eau. C'est le cas des systèmes TBP/Alcane/H₂O/LiCl. Les paramètres d'interaction suffisent alors à décrire le système. Le même jeu de paramètres d'interaction permet de décrire l'extraction de l'eau pour ces systèmes, quelles que soient la proportion TBP/alcane et l'activité d'eau du système.
- dans le cas où deux interactions fortes coexistent, les paramètres d'interaction UNIQUAC ne permettent pas de décrire le système. C'est le cas quand le diluant est le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme. Ces diluants présentent de fortes interactions avec le TBP, ils sont en compétition avec l'eau auprès du TBP.

modèle UNIFAC :

- la contribution de groupes appliquée aux alcanes linéaires conduit à une surestimation de l'effet d'un allongement de la longueur de chaîne de l'alcane sur l'extraction de l'eau,
- la contribution de groupes appliquée aux alcanes linéaires et ramifiés ne permet pas de distinguer leur comportement vis-à-vis de l'extraction de l'eau pour les systèmes TBP/alcane/H₂O/sel non extractibles.

modèle Chem-UNIFAC :

Nous avons repris la démarche de Rozen *et al.* [38] qui consiste à prendre en compte de façon explicite la formation de complexe dans la phase organique et à déterminer les coefficients d'activité des espèces libres et des complexes à l'aide de l'équation UNIFAC. Nous avons cependant choisi une utilisation différente de la contribution de groupes puisque nous avons défini les molécules libres TBP, H₂O, diluant comme des groupes, les complexes étant formés à partir de ces groupes.

L'utilisation de ce modèle a permis de prévoir de façon correcte l'extraction de l'eau pour le système TBP/CCl₄/H₂O/LiCl en faisant l'hypothèse de la formation d'un complexe TBP.CCl₄ et d'un complexe TBP.H₂O, tout en permettant de conserver des résultats semblables à ceux d'UNIQUAC pour le cas des systèmes TBP/alcane/H₂O/LiCl en faisant l'hypothèse d'un complexe TBP.H₂O.

Ces résultats confirment la nécessité de prendre en compte à la fois la non-idéalité chimique et la non-idéalité physique des solutions. Par rapport aux travaux de Rozen *et al.*, nous avons diminué la part de la contribution de groupes dans la description de la molécule de TBP. Les défauts liés à la contribution de groupe ne sont cependant pas éliminés. Ainsi, le TBP, par exemple, est considéré de la même façon du point de vue des interactions, qu'il soit sous forme libre ou sous forme de complexes, ce qui peut altérer la précision du calcul des coefficients d'activité.

Le modèle Chem-UNIFAC se révèle particulièrement intéressant dans la perspective de la modélisation des systèmes TBP/alcane/HNO₃/H₂O. En phase organique, plusieurs complexes se forment, impliquant l'acide nitrique, le TBP et l'eau. Si l'on fait l'hypothèse de la formation des complexes suivants : TBP.H₂O ; 2TBP.HNO₃.H₂O ; 2TBP.HNO₃ :

- le modèle UNIQUAC, qui permet de décrire ce système, fait intervenir 30 paramètres d'interaction et 3 constantes thermodynamiques d'équilibre,
- le modèle Chem-UNIFAC, en définissant les groupes "alcane", "TBP", "H₂O" et "HNO₃", fait intervenir seulement 12 paramètres d'interaction et 3 constantes thermodynamiques.

CONCLUSION

Le travail réalisé au cours de cette thèse avait pour but d'évaluer les modèles UNIQUAC et UNIFAC vis-à-vis de la prise en compte des effets de milieu dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide tel que ceux rencontrés dans le procédé PUREX de retraitement du combustible nucléaire usé.

Au début de ce travail d'évaluation, nous nous sommes posés un certain nombre de questions concernant :

- la prise en compte au travers des paramètres d'interaction de tous les types d'interaction (van der Waals, liaisons hydrogène ...),
- la prise en compte de la nature du diluant, notamment des effets de longueurs de chaîne et ramification,
- la possibilité de déterminer à la fois les coefficients d'activité et les enthalpies de mélange,
- la prise en compte de l'influence de la température sur les effets de milieu,

L'utilisation des modèles UNIQUAC et UNIFAC pour la description des propriétés thermodynamiques des systèmes TBP/diluant et TBP/diluant/H₂O/sel non extractible a permis d'apporter des éléments de réponse à ces questions.

Concernant les mélanges binaires TBP/diluant, une représentation correcte des coefficients d'activité a été obtenue pour des interactions TBP-diluant de nature très différentes (interaction de type van der Waals TBP-alcane, interactions de type liaison hydrogène TBP-HCCl₃). On peut ainsi penser que le modèle UNIQUAC permet de calculer les coefficients d'activité dans les mélanges binaires, quel que soit le type d'interaction.

Concernant la description des mélanges trialkyle phosphate/alcane avec UNIFAC, les paramètres d'interaction ajustés sur les mélanges TBP/hexane n'ont pas permis de reproduire correctement le comportement des mélanges du phosphate de tripropyle et du phosphate de triéthyle avec des alcanes linéaires de l'hexane à l'hexadécane, vis-à-vis de la miscibilité. La contribution de groupe a une validité limitée. Elle nous a permis avec les mêmes paramètres d'interaction de représenter de façon satisfaisante le comportement des mélanges TBP/hexane, TBP/heptane, TBP/octane et TBP/décane.

La distinction des alcanes linéaires et ramifiés, en l'occurrence octane et *isooctane*, mise en évidence expérimentalement, n'a pas pu être reproduite par le modèle UNIFAC pour les causes suivantes :

- la première cause est le mauvais calcul de la surface de l'*isooctane* lorsque l'on procède par addition de la surface des groupes. Ce calcul ne tient pas compte de l'encombrement des groupes CH₃ lorsqu'ils sont entourés d'autres groupes CH₃.
- lorsque la surface des groupes CH₃ de l'*isooctane* est corrigée de façon à respecter le rapport des surfaces de l'octane et de l'*isooctane*, le modèle représente encore moins bien le comportement de l'*isooctane*. La partie combinatoire des coefficients d'activité augmente alors de façon importante, ceci n'étant pas compensé par la diminution de la partie résiduelle.

Pour représenter les différences de comportement des mélanges TBP/octane et TBP/*isooctane*, la première voie envisagée est de modifier le terme combinatoire. Les modifications testées permettent de diminuer la part du terme combinatoire, ce terme ayant

tendance à surestimer les écarts à l'idéalité dus aux différences de taille des molécules. Ceci ne permet pas d'améliorer la distinction entre l'octane et l'*isooctane*. Une seconde voie est de définir des groupes de plus grande taille comme des motifs propyle, *isopropyle*, *tertiobutyle*.... Ceci est réalisé au prix d'une augmentation des paramètres d'interaction et fait perdre beaucoup d'intérêt à la contribution de groupes. Le seul espoir réside dans une modification théorique du modèle.

L'étude des mélanges TBP/diluant a également permis de conclure que les paramètres d'interaction ajustés sur des coefficients d'activité expérimentaux ne permettaient pas toujours de représenter de façon correcte, à la fois les coefficients d'activité et les enthalpies de mélange. Il est donc utile de connaître les enthalpies de mélanges expérimentales pour déterminer les paramètres d'interaction. Les équations UNIQUAC, prenant en compte la température, nous avons effectué des calculs prévisionnels de variation des coefficients d'activité avec la température. La prévision est relativement satisfaisante pour des températures variant de 20°C à 60°C. Concernant nos opérations d'extraction liquide-liquide, où la température se situe dans ce domaine, il ne nous apparaît pas utile d'introduire une dépendance des paramètres d'interaction avec la température.

Le modèle Chem-UNIFAC, en tenant compte de façon explicite de la formation de complexe TBP.diluant permet d'améliorer la représentation des coefficients d'activité pour le cas où l'interaction TBP-diluant est forte, *i. e.* pour le tétrachlorure de carbone et le chloroforme. Ce modèle est, en outre, plus conforme à la réalité, l'existence de complexes dans ces mélanges ayant été mis en évidence par des mesures RMN et infrarouge [80, 81].

L'utilisation du modèle UNIQUAC pour représenter l'extraction de l'eau dans les systèmes TBP/diluant/H₂O/LiCl, permet d'obtenir des résultats satisfaisants lorsque le diluant est un alcane. Un jeu unique de paramètres d'interaction permet de représenter les isothermes d'extraction d'eau quelle que soit la proportion TBP/diluant. En cela, le modèle UNIQUAC apporte une amélioration par rapport au modèle de Sergievskii-Dannus pour lequel les paramètres (constantes effectives de formation des complexes et nombre de mole d'eau solubilisée par chaque espèce) ne s'applique qu'à une proportion TBP/diluant. La contribution de groupes appliquée aux alcanes, permet de représenter le sens de la variation de la concentration d'eau de la phase organique lorsque la longueur de chaîne de l'alcane varie. Mais tout comme dans le cas des mélanges TBP/alcane, elle ne permet pas de distinguer le comportement entre un alcane linéaire (octane) et un alcane ramifié (*isooctane*). Ainsi, le modèle UNIFAC s'est avéré décevant par rapport à l'un des objectifs initiaux qui était de pouvoir décrire des systèmes d'extraction différant par le diluant utilisé (alcane linéaire ou ramifié) avec les mêmes paramètres.

Dans le cas du tétrachlorure de carbone et du chloroforme, les calculs prédictifs réalisés à l'aide du modèle UNIQUAC conduisent à une surestimation de la teneur en eau calculée de la phase organique. Les paramètres d'interaction UNIQUAC ne permettent pas de représenter les systèmes ternaires TBP/diluant/H₂O dans lesquels plusieurs interactions fortes coexistent, ils ne permettent pas de traduire la compétition du diluant et de l'eau auprès du TBP. Le modèle Chem-UNIFAC s'avère ici nécessaire. En faisant l'hypothèse de la formation d'un complexe TBP.CCl₄ et d'un complexe TBP.H₂O, le modèle Chem-UNIFAC permet de prévoir de façon correcte les isothermes d'extraction d'eau pour les systèmes TBP/CCl₄/H₂O/LiCl. Dans le cas du chloroforme le modèle Chem-UNIFAC ne permet pas d'obtenir des résultats suffisamment bons. Ceci peut être dû au fait que les constantes thermodynamiques de formation des complexes TBP.HCCl₃ et TBP.H₂O ont des ordres de grandeurs très différents.

Une autre raison est qu'en appliquant la contribution de groupes, le TBP est considéré de façon identique du point de vue de ces interactions avec l'eau qu'il soit complexé ou non.

Les résultats de cette étude ont permis de mieux appréhender les capacités et limites des modèles UNIQUAC, UNIFAC. En l'état actuel, le modèle Chem-UNIFAC se révèle potentiellement intéressant dans la perspective de la modélisation des systèmes TBP/alcane/HNO₃/H₂O et TBP/alcane/HNO₃/M(NO₃)_n/H₂O, en alternative au modèle de Sergievskii-Dannus.

ANNEXES

Annexe A : Modèles UNIQUAC et UNIFAC

Annexe A.1

Evaluation des paramètres structuraux r et q

Le paramètre structural r (ou q) est défini comme le rapport du volume (ou surface) de van der Waals de la molécule considérée sur le volume (ou surface) de van der Waals d'un segment standard [16].

$$r_i = \frac{V_{w_i}}{V_{w_s}} \quad (\text{A.1-1})$$

$$q_i = \frac{S_{w_i}}{S_{w_s}} \quad (\text{A.1-2})$$

Le segment standard est défini comme une sphère telle que pour une molécule linéaire de polyéthylène de longueur infinie, la relation suivante soit satisfaite :

$$z/2 (r - q) = r - 1 \quad (\text{A.1-3})$$

La valeur du nombre de coordination z choisie est généralement 10.

Le volume et la surface d'une sphère standard sont donnés par :

$$V_{w_s} = \frac{4}{3} \pi R_{w_s}^3 \quad (\text{A.1-4})$$

$$S_{w_s} = 4 \pi R_{w_s}^2 \quad (\text{A.1-5})$$

Le volume et la surface de van der Waals d'une molécule de polyéthylène à n-mères sont égaux à n fois le volume et la surface d'un groupe méthylène :

$$V_{w_{\text{polyéthylène}}} = 10,23 * n \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$S_{w_{\text{polyéthylène}}} = 1,35.10^9 * n \text{ cm}^2 / \text{mol}$$

La substitution des équations (A.1-1), (A.1-2), (A.1-4), (A.1-5), (A.1-6) et (A.1-7) dans l'équation (A.1-3) permet, en faisant tendre n vers l'infini de déterminer $R_{w_s} = 10.95 \cdot 10^{15} \text{ cm/mol}$.

Cela conduit à un volume du segment standard V_{w_s} égal à $15.17 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et une surface du segment standard S_{w_s} égale à $2,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$.

Annexe A.2

Expressions de l'enthalpie libre, de l'enthalpie et des coefficients d'activité

I- Modèle UNIQUAC [16]

I.1- Energie de Gibbs ou énergie libre d'excès

$$g^E = g^E(\text{combinatoire}) + g^E(\text{résiduelle}) \quad (\text{A.2-1})$$

$$\frac{g^E(\text{combinatoire})}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (\text{A.2-2})$$

avec :

ϕ_i, θ_i : fractions moyennes volumique et surfacique des molécules de type i dans le mélange

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{A.2-3})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{A.2-4})$$

avec :

r_i, q_i : paramètres de volume et de surface d'une molécule de type i.

$$\frac{g^E(\text{résiduelle})}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{A.2-5})$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (\text{A.2-6}) \quad (u_{ji} = u_{ij} ; \tau_{ji} \neq \tau_{ij})$$

I.2- Coefficient d'activité

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{Résiduel}} \quad (\text{A.2-7})$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Combinatoire}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z q_i}{2} \left\{ \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right\} \quad (\text{A.2-8})$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Résiduel}} = q_i \left\{ 1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_l \theta_l \tau_{lj}} \right\} \quad (\text{A.2-9})$$

1.3- Enthalpie de mélange

$$\frac{h^E}{RT} = -T \left(\frac{\partial \frac{g^E}{T}}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial \frac{g^E_{(\text{resid})}}{T}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{A.2-10})$$

$$\frac{h^E}{RT} = -\sum_i q_i x_i \frac{\sum_j \theta_j \tau_{ji} \ln \tau_{ji}}{\sum_j \theta_j \tau_{ji}} \quad (\text{A.2-11})$$

II- Modèle UNIFAC [18, 19]

II.1- Coefficient d'activité

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{Ré siduel}} \quad (\text{A.2-12})$$

La partie combinatoire du coefficient d'activité est la même pour UNIFAC et UNIQUAC, avec pour UNIFAC :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^M x_j r_j} \quad (\text{A.2-13}) \quad \text{avec} \quad r_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} R_k \quad (\text{A.2-14})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^M x_j q_j} \quad (\text{A.2-15}) \quad \text{avec} \quad q_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{A.2-16})$$

avec :

Q_k, R_k : paramètres de surface et de volume d'un groupe de type k.

La partie résiduelle s'écrit :

$$\ln \gamma_i^{\text{Ré siduel}} = \sum_k^N v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{A.2-17})$$

avec :

N nombre de groupes différents dans le mélange,

Γ_k coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange,

$\Gamma_k^{(i)}$ coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le liquide pur i,

$v_k^{(i)}$ nombre de groupes de type k dans une molécule de type i.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left\{ 1 - \ln \left(\sum_{m=1}^N \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^N \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^N \Theta_n \Psi_{nm}} \right\} \quad (\text{A.2-18})$$

avec :

$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right)$: facteur de Boltzmann correspondant au paramètre d'interaction a_{nm}

$\Theta_k = \frac{Q_k X_k}{\sum_n Q_n X_n}$: fraction surfacique des groupes de type k,

Q_k : paramètre de surface d'un groupe de type k.

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^M v_k^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N v_j^{(i)} x_i} \quad (\text{A.2-19})$$

avec :

X_k : fraction de groupe de type k dans le mélange,

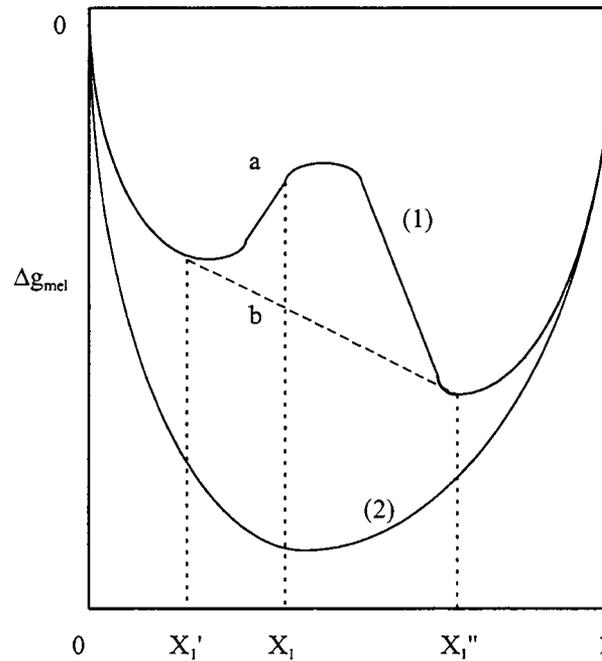
x_i : fraction de molécule de type i dans le mélange,

M : nombre de molécules contenues dans le mélange,

N : nombre de groupes contenus dans le mélange.

Annexe B : Relations thermodynamiques

Annexe B.1 Conditions de stabilité d'un mélange [17]



A une température et une pression données, l'état stable est celui qui a la plus faible enthalpie libre. Un mélange liquide se sépare en deux phases si l'enthalpie libre totale est plus basse que celle du mélange.

Sur la figure ci-dessus, il est évident que le point b correspond à une enthalpie libre plus basse que le point a. Le mélange liquide de composition globale x_1 se sépare en deux phases de compositions x_1' et x_1'' . Le point b correspond à la plus basse enthalpie libre possible pour le système pour la température la pression et la composition globale fixées.

Une diminution de l'enthalpie libre d'un système binaire, due à la formation d'une autre phase liquide n'est possible que si la courbe d'enthalpie libre de mélange en fonction de la composition est, à un endroit, concave. La condition d'instabilité d'un système liquide binaire est :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g_{\text{mel}}}{\partial x^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (\text{B.1-1})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta g_E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (\text{B.1-2})$$

Dans le cas d'une solution idéale, $\Delta g_E=0$, l'inégalité ci-dessus n'est jamais vérifiée quelles que soient les valeurs de x_1 et x_2 dans l'intervalle de 0 à 1. Une solution idéale est donc toujours stable et ne peut présenter de zone de démixtion.

Annexe B.2

Grandeurs de mélanges et grandeurs d'excès

I- Les grandeurs de mélanges

Pour un système parfait, on a :

$$\Delta g_M = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (\text{B.2-1})$$

$$\Delta h_M = -T^2 \left(\frac{\partial \Delta g_M / T}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (\text{B.2-2})$$

$$\Delta s_M = - \left(\frac{\partial \Delta g_M}{\partial T} \right)_P = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (\text{B.2-3})$$

Pour un système réel, on a :

$$\Delta g_M = RT \sum_i x_i \ln x_i \gamma_i \quad (\text{B.2-4})$$

$$\Delta h_M = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (\text{B.2-5})$$

$$\Delta s_M = -R \sum_i x_i \ln x_i \gamma_i - RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (\text{B.2-6})$$

II- Les grandeurs d'excès

Pour une grandeur X on a :

$$\Delta X_E = \Delta X_M - \Delta X_M^* \quad (\text{B.2-7}) \text{ où } \Delta X_M^* \text{ est la grandeur de mélange d'un système idéal.}$$

Soit :

$$\Delta g_E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{B.2-8}) \quad \text{et} \quad RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \Delta g_E}{\partial x_i} \right)_{P, T, x_j} \quad (\text{B.2-9})$$

$$\Delta h_E = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (\text{B.2-10})$$

$$\Delta s_E = -R \sum_i x_i \ln \gamma_i - RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (\text{B.2-11})$$

Annexe B.3**Utilisation de la relation de Gibbs-Duhem pour déterminer les coefficients d'activités du TBP dans les mélanges TBP/Diluant**

$$\text{Relation de Gibbs-Duhem :} \quad \sum x_i d\mu_i = 0 \quad (\text{B.3-1})$$

$$\text{Le potentiel chimique s'écrit :} \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\text{B.3-2})$$

$$\text{Par dérivation, on obtient :} \quad d\mu_i = d \ln a_i = d \ln x_i + d \ln \gamma_i = \frac{dx_i}{x_i} + d \ln \gamma_i \quad (\text{B.3-3})$$

$$\text{En reportant (B.3-2) dans (B.3-1), on aboutit à :} \quad \sum (dx_i + x_i d \ln \gamma_i) = 0 \quad (\text{B.3-4})$$

$$\text{Par définition :} \quad \sum x_i = 1 \text{ d'où } \sum dx_i = 0 \quad (\text{B.3-5})$$

$$\text{Finalement,} \quad \sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{B.3-6})$$

Cas d'un mélange binaire A/B

$$\text{La relation (B.3-6) s'écrit :} \quad x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0 \quad (\text{B.3-7})$$

En intégrant la relation (B.3-7) entre $x_A=0$ et x_A on obtient la relation suivante :

$$\int_{x_A=0}^{x_A} d \ln \gamma_B = \int_{x_A=0}^{x_A} -\frac{x_A}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (\text{B.3-8})$$

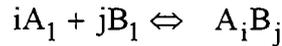
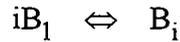
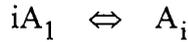
$$(\ln \gamma_B)_{x_A} - (\ln \gamma_B)_{x_A=0} = \int_{x_A=0}^{x_A} -\frac{x_A}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (\text{B.3-9})$$

$$x_A=0 \Rightarrow x_B=1 \Rightarrow \gamma_B=1 \Rightarrow \ln \gamma_B=0 \text{ d'où } (\ln \gamma_B)_{x_A} = \int_{x_A=0}^{x_A} -\frac{x_A}{x_B} d \ln \gamma_A \quad (\text{B.3-10})$$

Annexe B.4

Relation entre coefficients apparents et réels dans un mélange A/B où les molécules s'associent [17]

Equilibres chimiques dans le mélange A/B :



Les bilans de matière sur A et sur B s'écrivent :

$$n_A = \sum_i i n_{A_i} + \sum_i \sum_j i n_{A_iB_j} \quad (\text{B.4-1})$$

$$n_B = \sum_i i n_{B_i} + \sum_i \sum_j j n_{A_iB_j} \quad (\text{B.4-2})$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques des espèces vérifient les équations suivantes :

$$\mu_{A_i} = i\mu_{A_1} \quad (\text{B.4-3})$$

$$\mu_{B_i} = i\mu_{B_1} \quad (\text{B.4-4})$$

$$\mu_{A_iB_j} = i\mu_{A_1} + j\mu_{B_1} \quad (\text{B.4-5})$$

Pour relier μ_A à μ_{A_1} et μ_B à μ_{B_1} , on utilise la différentielle exacte de l'enthalpie libre à température et pression constantes.

Cette différentielle est d'abord écrite en fonction des constituants A et B sans distinguer leurs formes moléculaires :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (\text{B.4-6})$$

La même différentielle est ensuite écrite en termes d'espèces réelles :

$$dG = \sum_i \mu_{A_i} dn_{A_i} + \sum_i \mu_{B_i} dn_{B_i} + \sum_i \sum_j \mu_{A_iB_j} dn_{A_iB_j} \quad (\text{B.4-7})$$

Compte tenu des relations (B.4-3), (B.4-4) et (B.4-5), l'équation (B.4-7) peut être réécrite:

$$dG = \mu_{A_1} \left(\sum_i i dn_{A_i} + \sum_i \sum_j i dn_{A_iB_j} \right) + \mu_{B_1} \left(\sum_i i dn_{B_i} + \sum_i \sum_j j dn_{A_iB_j} \right) \quad (\text{B.4-8})$$

En substituant les bilans de matière (équations (B.4-1) et (B.4-2)), dans l'équation (B.4-8), on obtient :

$$dG = \mu_{A_1} dn_A + \mu_{B_1} dn_B \quad (\text{B.4-9})$$

Les équations (B.4-6) et (B.4-9) devant être identiques pour toutes les valeurs de dn_A et dn_B , il s'en suit :

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_{A_1} \\ \mu_B &= \mu_{B_1}\end{aligned}\tag{B.4-10}$$

Annexe C : Annexe expérimentale

Annexe C.1 Mesure des pressions de vapeur - Isoténiscope

Schéma de l'appareil utilisé par Fontaine [92]

Cet appareil a été utilisé par Fontaine [92] pour mesurer la pression de vapeur de chélates métalliques. Il est composé essentiellement d'une cellule A contenant le mélange à étudier, d'un manomètre à mercure M dont une des branches est reliée à A, l'autre étant reliée à la pompe à vide. Le vide est établi dans l'ensemble de l'appareil à travers les robinets R_1 , R_3 , R_4 . Le tube à décharge D permet de vérifier la pression résiduelle et de contrôler la qualité du vide sur la branche de référence du manomètre pendant la mesure.

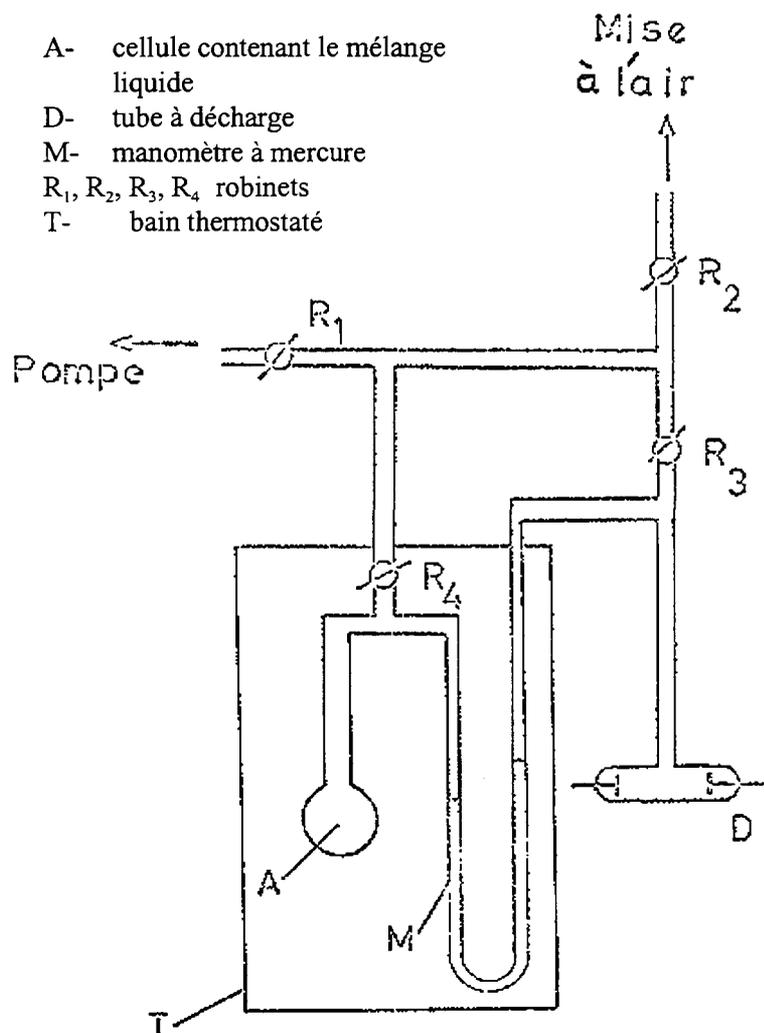


Schéma de l'appareil utilisé par Krichevskii et al. [83]

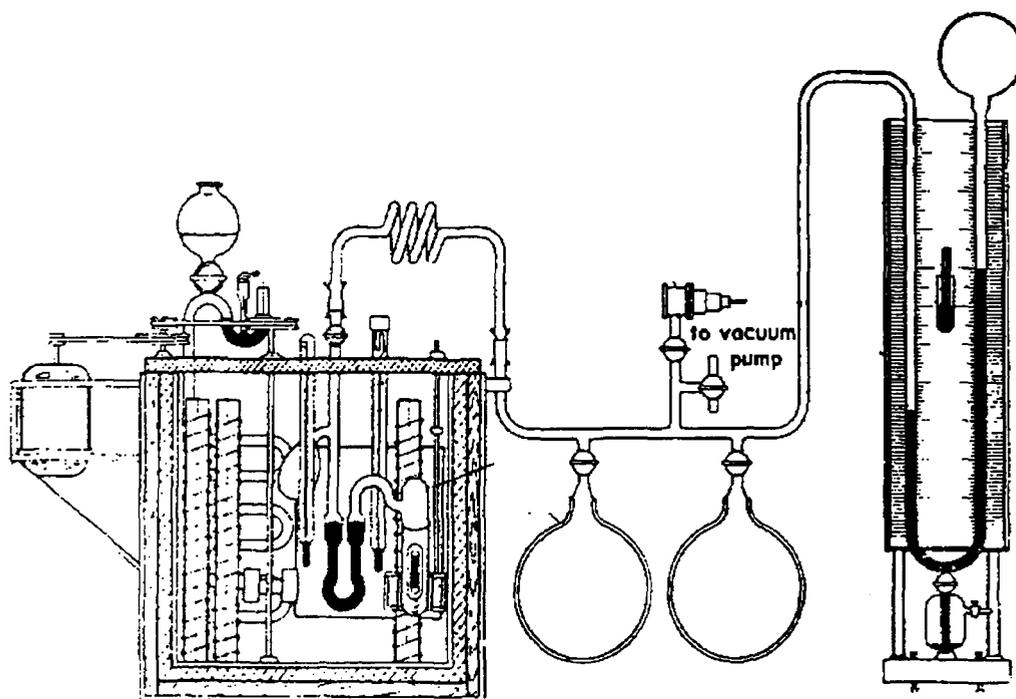


Figure C.1- 1 : Appareil de mesure des pressions de vapeurs totales

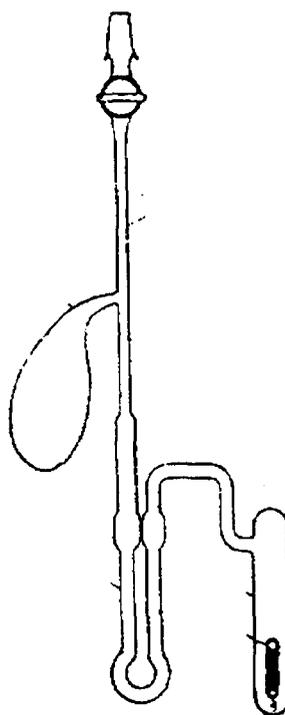


Figure C.1- 2 : Isoténiscope

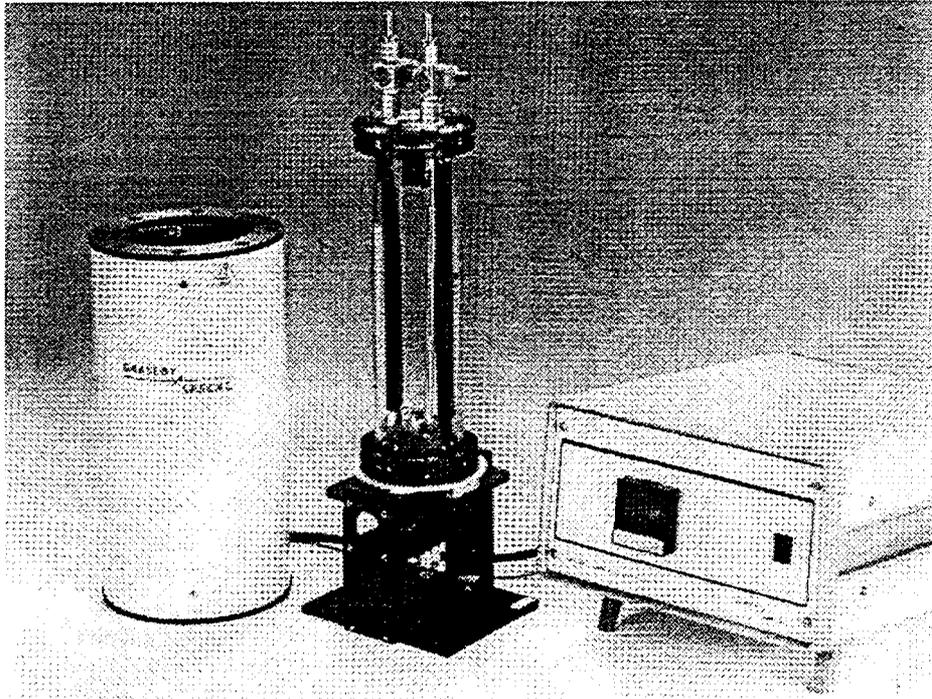
Annexe C.2**Mesure des coefficients dans les mélanges TBP/diluant - Montage**

Figure C.2- 1 : Cuve gaz infrarouge avec manchon chauffant et contrôleur de température

- A. Window Endplate
- B. Field Flange
- C. Cell Body
- D. Objective Flange
- E. Valve Endplate
- F. Feed-Through Seal Plate
- G. Feed-Through Seal Cover
- H. Feed-Through Rod Male
- I. Feed-Through Rod Female
- J. Objective Holding Piece
- K. Objective Backing Piece
- L. Objective Mirrors (2)
- M. Connecting Bars (2)
- N. Field Mirror
- O. Field Mirror Backing Piece
- P. Window Retaining Ring

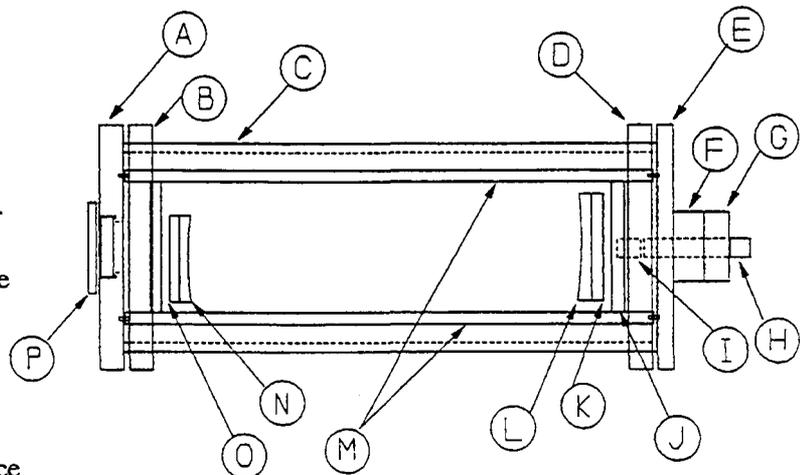


Figure C.2- 2 : Schémas de la cuve de mesure IR

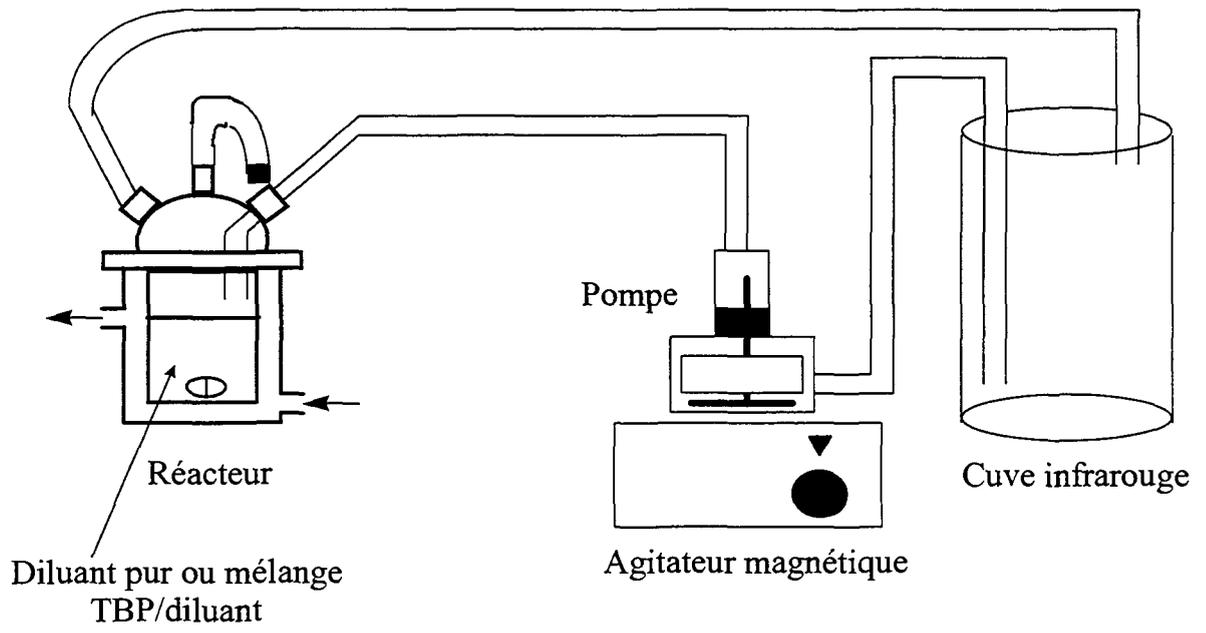


Figure C.2- 3 : Schéma du montage expérimental pour la mesure de concentration en phase vapeur

Annexe C.3

Préparation des mélanges TBP/diluant et calcul des coefficients d'activité

I- Préparation des mélanges organiques extractant/diluant

Détermination des masses d'extractant et de diluant à peser pour obtenir un mélange de fraction molaire en extractant fixée

$$\frac{m_D}{m_E} = \frac{1-x_E}{x_E} \frac{M_D}{M_E} \quad (\text{C.3-1})$$

$$V_{\text{tot}} (\neq V_{\text{mel}}) = V_E + V_D = \frac{m_E}{\rho_E} + \frac{m_D}{\rho_D} \quad (\text{C.3-2})$$

$$m_E = \frac{V_{\text{tot}}}{\frac{1}{\rho_E} + \frac{m_D}{\rho_D m_E}} \quad (\text{C.3-3})$$

Détermination des fractions molaire, volumique et massique d'extractant

$$x_E = \frac{1}{1 + \frac{m_D}{m_E} \frac{M_E}{M_D}} \quad (\text{C.3-4})$$

$$v_E = \frac{1}{1 + \frac{m_D \rho_E}{m_E \rho_D}} = \frac{1}{1 + \frac{1-x_E}{x_E} \frac{M_D \rho_E}{M_E \rho_D}} \quad (\text{C.3-5})$$

$$\omega_E = \frac{1}{1 + \frac{m_D}{m_E}} = \frac{1}{1 + \frac{1-x_E}{x_E} \frac{M_D}{M_E}} \quad (\text{C.3-6})$$

E, D : extractant, diluant,

ρ : masse volumique,

M : masse molaire,

x_E : fraction molaire d'extractant,

v_E : fraction volumique d'extractant (avant mélange),

ω_E : fraction massique d'extractant,

m_E : masse d'extractant,

m_D : masse de diluant,

V_E : volume d'extractant,

V_D : volume de diluant,

V_{tot} : volume $V_{\text{tot}} = V_E + V_D \neq V_{\text{mélange}}$

II- Evaluation du changement de composition des mélanges extractant/diluant

La composition de la phase organique, après l'établissement des équilibres des mélanges extractant : diluant avec leur vapeur, est évaluée à partir de la composition initiale et des masses volumiques initiales et finales.

$$\rho_{\text{idéale}} = v_E \rho_E + v_D \rho_D \quad (\text{C.3-7})$$

$\rho_E, \rho_D, \rho_{\text{idéale}}$: masse volumique de l'extractant, du diluant et de la solution si elle était idéale,

v_E, v_D : fraction volumique d'extractant et de diluant (avant mélange).

Les masses volumiques réelles des mélanges extractant/diluant sont mesurées avant et après l'équilibre, soit : $\rho_{\text{réelle}}^i$ et $\rho_{\text{réelle}}^f$.

L'hypothèse suivante est ensuite faite :

$$\frac{\rho_{\text{idéale}}^i}{\rho_{\text{réelle}}^i} = \frac{\rho_{\text{idéale}}^f}{\rho_{\text{réelle}}^f} \quad (\text{C.3-8})$$

Cela revient à supposer que le volume d'excès varie peu lors d'un petit changement de composition.

Les relations suivantes :

$$\rho_{\text{idéale}}^i = v_E^i \rho_E + v_D^i \rho_D = v_E^i (\rho_E - \rho_D) + \rho_D \quad (\text{C.3-9})$$

$$\rho_{\text{idéale}}^f = v_E^f \rho_E + v_D^f \rho_D = v_E^f (\rho_E - \rho_D) + \rho_D \quad (\text{C.3-10})$$

permettent d'aboutir à :

$$v_E^f = v_E^i + \frac{\rho_{\text{idéale}}^f - \rho_{\text{idéale}}^i}{\rho_E - \rho_D} \quad (\text{C.3-11}) \quad \text{avec} \quad \rho_{\text{idéale}}^f = \rho_{\text{réelle}}^f \cdot \frac{\rho_{\text{idéale}}^i}{\rho_{\text{réelle}}^i} \quad (\text{C.3-12})$$

La fraction molaire finale d'extractant est donnée par :

$$x_E^f = \frac{1}{1 + \frac{1 - v_E^f}{v_E^f} \frac{M_E \rho_D}{M_D \rho_E}} \quad (\text{C.3-13})$$

III- Calcul des coefficients d'activité

$$\gamma_{\text{diluant}} = \frac{P_{\text{diluant}}}{P_{\text{diluant}}^{\circ} x_{\text{diluant}}} \approx \frac{A_{\text{diluant}}}{A_{\text{diluant}}^{\circ} x_{\text{diluant}}} \quad (\text{C.3-14})$$

$P_{\text{diluant}}^{\circ}$ pression partielle du diluant au-dessus du diluant pur,

P_{diluant} pression partielle du diluant au-dessus du mélange liquide extractant/diluant,

x_{diluant} fraction molaire du diluant dans le mélange liquide extractant/diluant,

$A_{\text{diluant}}^{\circ}$ aire d'une bande de vibration infrarouge caractéristique du diluant (spectre infrarouge de la phase vapeur au-dessus du diluant pur),

A_{diluant} aire de la même bande infrarouge (spectre infrarouge de la phase vapeur au-dessus du mélange liquide extractant/diluant).

Correction de température

Lorsque l'équilibre du diluant pur avec sa vapeur n'est pas réalisé exactement à la même température que celui du mélange extractant/diluant, les aires des bandes infrarouges sont corrigées de la façon suivante :

Lorsque l'on considère le diluant pur, une augmentation de 0,1°C conduit à une augmentation de la pression de vapeur de δp % (0,5% par exemple pour l'octane). Les coefficients d'activité sont corrigés de la façon suivante :

$$\gamma_{\text{diluant}} = \frac{A_{\text{diluant}}}{A_{\text{diluant}}^{\circ} \left(1 + (T - T^{\circ}) \delta p / 10\right) x_{\text{diluant}}} \quad (\text{C.3-15})$$

T° température de la phase vapeur au-dessus du diluant pur,

T température de la phase vapeur au-dessus du mélange extractant/diluant.

Correction de composition

La fraction de diluant utilisée dans la relation C.3-14 est la fraction de diluant dans le mélange liquide après établissement de l'équilibre liquide-vapeur, *i. e.* évaluée à l'aide des relations C.3-11 à C.3-13.

Annexe C.4

Mesure des masses volumiques

I- Principe de la mesure de masse volumique

Il s'agit de mesurer la fréquence de résonance d'un tube en U (diapason) soumis à une vibration entretenue.

La fréquence de vibration est donnée par la relation suivante :

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m_0 + \rho V_0}} \quad (\text{C.4-1})$$

où

T période de vibration,

c constante d'élasticité,

m_0 masse du tube,

ρ masse volumique de la solution remplissant le diapason,

V_0 volume du tube vibrant.

A température constante, le volume du tube et la constante d'élasticité restent constants. La relation ci-dessus permet de relier la fréquence ou la période d'oscillation à la masse :

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

$$\text{Avec } A = \frac{4\pi^2 V_0}{c} \text{ et } B = \frac{4\pi^2 m_0}{c}$$

A et B sont les constantes de l'oscillateur à une température donnée. Elles sont déterminées expérimentalement à l'aide de solutions de référence.

II- Détermination des constantes du tube vibrant

La détermination de la masse volumique s'effectue en utilisant des couples d'étalons.

Soit deux étalons D1 et D2. L'écriture de la relation reliant la période du tube correspondante et leur masse volumique permet d'aboutir à :

$$T_1^2 = A\rho_1 + B \quad (\text{C.4-3}) \quad \text{et} \quad T_2^2 = A\rho_2 + B \quad (\text{C.4-4})$$

d'où

$$A = \frac{T_1^2 - T_2^2}{\rho_1 - \rho_2} \text{ et } B = T_1^2 - A\rho_1 \quad (\text{C.4-5})$$

Les mesures de masse volumique ont été réalisées à l'aide d'un densimètre à tube vibrant DMA55 AP PAAR. La régulation de la température de l'eau circulant autour du tube vibrant est assurée par un thermostat-cryostat HAAKE G. Le contrôle de la température au niveau du

tube vibrant est assuré par un thermomètre numérique à sonde (INSTRULAB TPT 001). Le volume nécessaire à une mesure est d'environ 2mL.

Annexe C.5

Dosage de l'eau en phase organique - Méthode Karl Fischer

Le titrage coulométrique selon Karl-Fischer est une variante de l'analyse de l'eau classique. La méthode classique fait usage d'une solution méthanolique d'iode, de dioxyde de soufre et d'une base en tant que tampon. Le titrage d'une solution qui contient de l'eau comprend plusieurs réactions qui s'expriment par l'équation globale suivante :



Selon cette équation, I_2 réagit quantitativement avec H_2O . C'est cet enchaînement chimique qui constitue la base de l'analyse de l'eau.

La méthode classique de Karl Fischer souffre d'une certaine instabilité des réactifs, ce qui oblige à redéterminer périodiquement leur titre.

Lors du titrage Karl Fischer selon la méthode coulométrique, l'iode est généré directement dans l'électrolyte par voie électrochimique. Il y a une relation quantitative rigoureusement précise entre la quantité de courant et la quantité d'iode libérée, et c'est sur ce rapport que se base l'analyse de l'iode. Du fait que la méthode Karl Fischer, dans sa version coulométrique, est une méthode absolue, il n'y a pas de titre à déterminer. Il suffit de s'assurer que la réaction qui libère l'iode a un rendement en courant de 100%, ce qui est toujours le cas avec les réactifs disponibles aujourd'hui.

Le titrage du point final s'effectue par voltammétrie, *i. e.* par application d'un courant alternatif d'intensité constante à une électrode double de platine, ce qui génère entre les deux fils de platine une tension qui, en présence de quantités infimes d'iode libre, accuse une notable diminution, phénomène que l'on peut exploiter pour l'indication du point final du titrage.

L'appareil que nous avons utilisé est le coulomètre 652KF METROHM. Il fournit un résultat en μg d'eau et permet de doser des quantités d'eau situées dans la gamme 10 μg - 10 mg.