

MODELISATION DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ELECTROLYTES DU TYPE 3-1

MODELLING OF AQUEOUS ELECTROLYTES SOLUTIONS OF 3-1 TYPE

N. BOUKHALFA¹, A-H. MENIAI², EUGENIA A. MACEDO³

¹ Département de Chimie Industrielle, Université Mohamed Khider. Biskra. 07000, Algérie.

² Département de Chimie Industrielle. Université Mentouri. Constantine, 25000, Algérie.

³ Laboratory of Separation and Reaction Engineering. University of Porto, Portugal.

RESUME

Pour modéliser les coefficients d'activité des solutions aqueuses d'électrolytes du type 3-1, nous avons repris la théorie originale de Pitzer concernant l'énergie d'excès de Gibbs pour les solutions aqueuses d'électrolyte. Le modèle a été appliqué pour 11 systèmes incluant des électrolytes du type 3-1. La performance de ce modèle a été comparée avec d'autres modèles existant dans la littérature. Les résultats montrent que le modèle de Pitzer peut représenter les coefficients d'activité des électrolytes dans des solutions aqueuses avec une déviation standard comparable aux autres modèles et dans la plupart des cas meilleure que les autres.

MOTS CLES : Modèle, Pitzer, Coefficient d'activité, électrolytes.

ABSTRACT

To model the activity coefficients of aqueous solutions of 3-1 electrolytes, we took again the original theory of Pitzer concerning the excess Gibbs energy for the aqueous solutions of electrolytes. The model was applied for 11 systems including 3-1 electrolytes. The performance of this model was compared with other models existing in the literature. The results show that the model of Pitzer can represent the mean ionic activity coefficients of 3-1 electrolytes in aqueous solutions with a standard deviation comparable with the other models and in the majority of the cases better than the others.

KEY WORDS: Model, Pitzer, Activity Coefficient, electrolytes.

1 INTRODUCTION

Les électrolytes jouent un rôle important dans l'industrie chimique et sont utiles dans des domaines de science et de technologie très variés tel que les procédés de cristallisation, le contrôle de la pollution des eaux, les effets salting-in et salting-out dans l'extraction et la distillation. Ce sont des exemples dans lesquels la connaissance de l'activité des électrolytes est à la base d'une bonne compréhension des phénomènes. Par la suite, des modèles précis pour les propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes sont essentiels pour le design et le contrôle de ces processus.

Plusieurs efforts ont été faits pour développer des modèles thermodynamiques avec des expressions simples ayant moins de paramètres ajustables. Parmi ces modèles on cite d'après la littérature, Le modèle NRTL pour les électrolytes

proposé par Chen [1], le modèle NRTL-NRF proposé par Haghtalab et al [2,3], le modèle de Wilson adapté aux solutions d'électrolyte proposé par Zhao et al [4] et le modèle de Wilson modifié proposé par Macedo et al [5]. Ces modèles peuvent corréliser les coefficients d'activité des solutions d'électrolytes avec une bonne précision.

Dans cette étude nous reprenons le modèle originale de Pitzer [6,7,8] pour corréliser les coefficients d'activité des électrolytes dans des solutions aqueuses à une température de 298.15°K. Nous testons la performance de ce modèle par rapport aux autres modèles de la littérature déjà citée.

2 MODELE THERMODYNAMIQUE

Pour une solution aqueuse d'un électrolyte MX du type 3-1, le coefficient d'activité donné par Pitzer [6,7,8] a la forme :

$$\ln \gamma_{MX} = |z_M z_X| f^\gamma + m \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) B_{MX}^\gamma + m^2 \left[\frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MX}^\gamma \quad (1)$$

où $\nu = \nu_M + \nu_X$

$$f^\gamma = -A_\varphi \left[\frac{I^{1/2}}{1+b I^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+b I^{1/2}) \right] \quad (2)$$

$$B_{MX}^\gamma = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - e^{-\alpha I^{1/2}} (1 + \alpha I^{1/2} - (1/2)\alpha^2 I) \right] \quad (3)$$

et

$$C_{MX}^\gamma = (3/2) C_{MX}^\varphi \quad (4)$$

I, représente la force ionique :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i \quad (5)$$

A_φ est le coefficient de Debye-Huckel, il est donné par l'expression:

$$A_\varphi = \left[\frac{1}{3} (2\pi N_0 d_w / 1000)^{1/2} \right] (e^2 / DkT)^{3/2} \quad (6)$$

Pour chaque électrolyte, les paramètres ajustables du modèle sont $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ et C_{MX}^γ .

Les valeurs optimales des paramètres α et b sont 2.0 et 1.2 respectivement [6].

3 RESULTATS

Le modèle de Pitzer a été appliqué à 11 systèmes d'électrolytes du type 3-1 en utilisant des données expérimentales de la littérature [9]. Les paramètres du modèle sont obtenus en minimisant la fonction objective suivante :

$$OBJ = \sum_i^{NP} (\ln \gamma_{MX}^{cal} - \ln \gamma_{MX}^{exp})^2 \quad (7)$$

Avec NP est le nombre de données et les exposants 'cal' et 'exp' se réfèrent aux valeurs calculées et expérimentales, respectivement.

La déviation standard est définie comme :

$$\sigma = \left[\frac{\sum_i^{NP} (\ln \gamma_{MX}^{cal} - \ln \gamma_{MX}^{exp})^2}{NP} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Un code de calcul en FORTRAN 77 basé sur la méthode de minimisation de Marquardt- Levenberg, est élaboré pour optimiser les paramètres du modèle.

La figure 1 représente l'organigramme des étapes de calcul.

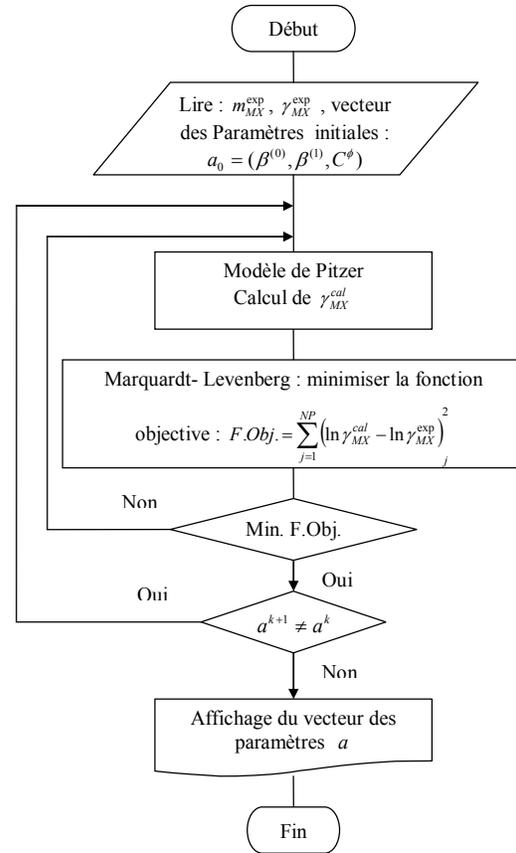


Figure 1 : Organigramme du code de calcul

Les figures 2 à 5 représentent les résultats de la corrélation. On peut remarquer que le modèle de Pitzer donne une très bonne représentation des données expérimentales.

Le tableau 1 représente les paramètres du modèle optimisés ainsi que les déviations standard comparées aux déviations standard d'autres modèles de la littérature déjà citée. Le modèle utilisé dans cette étude permet la corrélation des données expérimentales avec une déviation standard comparable aux autres modèles et dans la plupart des cas meilleure que les autres.

Le tableau 2 résume les déviations standard moyennes pour les 11 systèmes étudiés, obtenues par différents modèles. Les résultats montrent clairement que le modèle de Pitzer, utilisé dans ce travail permet la corrélation des données expérimentales avec une précision meilleure que les autres.

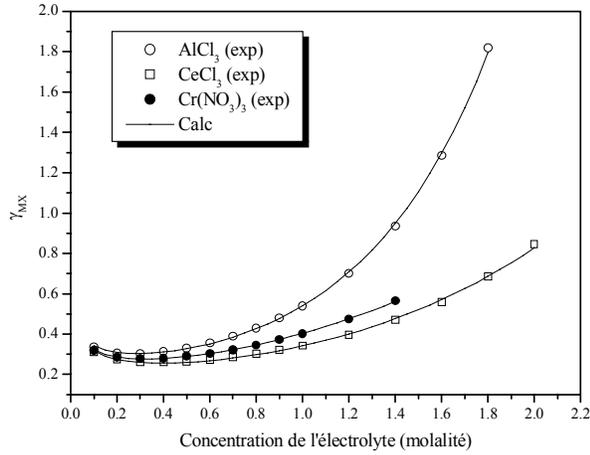


Figure 2 : Comparaison du coefficient d'activité moyen expérimental et calculé pour les électrolytes : AlCl_3 , CeCl_3 et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ dans des solutions aqueuses à 298.15°K.

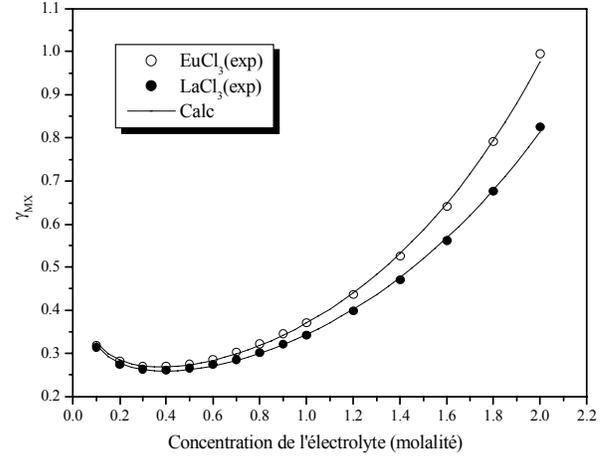


Figure 4 : Comparaison du coefficient d'activité moyen expérimental et calculé pour les électrolytes : EuCl_3 et LaCl_3 dans des solutions aqueuses à 298.15°K.

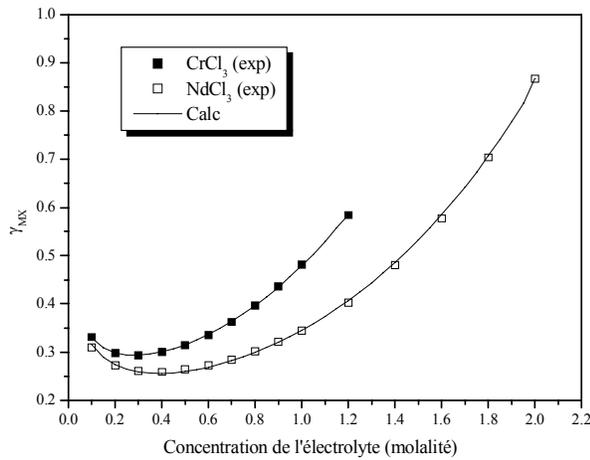


Figure 3 : Comparaison du coefficient d'activité moyen expérimental et calculé pour les électrolytes : CrCl_3 et NdCl_3 dans des solutions aqueuses à 298.15°K.

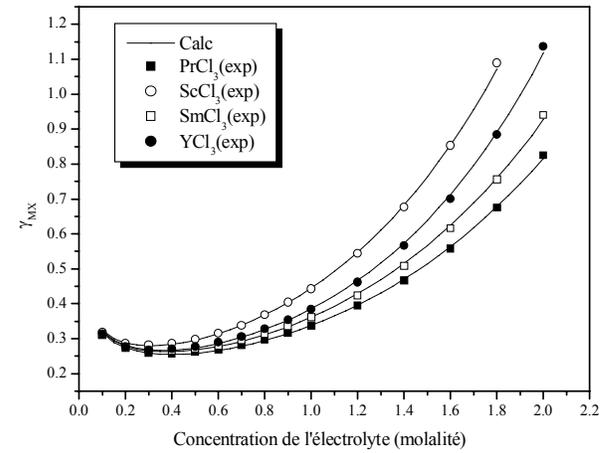


Figure 5 : Comparaison du coefficient d'activité moyen expérimental et calculé pour les électrolytes PrCl_3 , ScCl_3 , SmCl_3 et YCl_3 dans des solutions aqueuses à 298.15°K.

Tableau 1 : Résultats des paramètres optimisés et déviations standard du modèle de Pitzer comparés aux autres modèles de la littérature.

Electrolyte	m_{max}	$B^{(0)}$	$B^{(1)}$	$C^{(2)}$	$\sigma_{ce\ travail}$	$\sigma_{Wilson-modifié}^{[4]}$	$\sigma_{Wilson}^{[5]}$	$\sigma_{NRTL}^{[1]}$	$\sigma_{NRTL-NRF}^{[2,3]}$
AlCl_3	1.8	1.0422	8.0179	0.0205	0.0097	0.0846	0.0802	0.1150	0.080
CeCl_3	2.0	0.914	7.2168	-0.1130	0.0152	0.0642	0.0634	0.0840	0.063
CrCl_3	1.2	1.1387	7.1773	-0.2207	0.0030	0.0511	0.0458	0.0690	0.073
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	1.4	1.0791	6.9507	-0.2528	0.0057	0.0499	0.0488	0.0540	0.070
EuCl_3	2.0	0.9291	7.5872	-0.0944	0.0112	0.0703	0.0690	0.0910	0.068
LaCl_3	2.0	0.9169	7.3267	-0.1221	0.0102	0.0651	0.0640	0.0820	0.063
NdCl_3	2.0	0.9218	7.1368	-0.1104	0.0105	0.0629	0.0830	0.0830	0.061
PrCl_3	2.0	0.9083	7.2229	-0.1107	0.0087	0.0638	0.0624	0.0820	0.062
ScCl_3	1.8	1.0689	7.0497	-0.1433	0.0072	0.0603	0.0586	0.0780	0.059
SmCl_3	2.0	0.9366	7.3179	-0.1092	0.0104	0.0663	0.0624	0.0870	0.064
YCl_3	2.0	0.9595	7.2449	-0.0838	0.0120	0.0658	0.0646	0.0930	0.064

Tableau 2 : Comparaison des déviations standard moyennes par différents modèles.

Modèle utilisé	dév. stand. moy.
Ce travail	0.009
Wilson modifié	0.064
Wilson	0.064
NRTL	0.083
NRTL-NRF	0.066

4 CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons modélisé avec succès 11 systèmes binaires incluant des solutions aqueuses d'électrolytes du type 3-1 en appliquant la théorie originale de Pitzer. Les résultats montrent clairement que ce modèle permet la prédiction des coefficients d'activité des systèmes étudiés avec une déviation standard comparable aux autres modèles de la littérature et dans la plupart des cas meilleure que les autres.

LISTE DES SYMBOLS

A_ϕ Paramètre de Debye-Huckel

d_w la densité de l'eau

D la constante diélectrique du solvant.

e la charge électronique

I la force ionique

k la constante de Boltzman

m molalité

N_0 le nombre d'Avogadro

NP le nombre de données expérimentales

T la température

Z le nombre de charge des espèces ioniques

Symboles Grec

γ coefficient d'activité

ϕ coefficient osmotique

ν coefficient stœchiométrique

σ la déviation standard

Exposants

cal calculé

exp expérimental

Indices

MX formule d'électrolyte

REFERENCES

- [1] C.-C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston, L. B. Evans, *AICHE J.*28.4(1982)588.
- [2] A. Haghtalab, J.H. Vera, *AICHE J.*34.5(1988)803.
- [3] A. Haghtalab, J.H. Vera, *AICHE J.*37.1(1991)147.
- [4] E. S. Zhao, M. Yu, R.E. Sauvé, M.K. Khochkbarchi, *Fluid phase Equilibria.* 173(2000)161-175.
- [5] X. Xu, E.A. Macedo, *Ind. Eng. Chem. Res.*42.22.(2003)5702.
- [6] K.S. Pitzer, *J.Phys. Chem.*77,2,(1973)268.
- [7] K.S. Pitzer, G. Mayorga, *J.Phys. Chem.*77. 19.(1973)2300.
- [8] K.S. Pitzer, G. Mayorga, *J.Sol. Chem.*3. 7.(1974)539.
- [9] R.A. Robinson, R.H. Stockes, *Electrolyte solutions*, 2nd ed, Butterworths, London, (1970).